

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“Síntesis y caracterización de nano-heteroestructuras de CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 2D: estudio de sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y su aplicación en la remoción de arsénico en aguas”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

**Mg. ELIZABETH CARMEN PASTRANA ALTA**

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ

2021

## **DEDICATORIA**

**Dedico este trabajo a mi familia y a los pequeños Mathías y Alexander.**

**Más allá de los hechos, lo que cuenta son las emociones...**

## AGRADECIMIENTOS

Me siento muy agradecida por todo el apoyo recibido durante mis estudios en la Universidad Nacional de Ingeniería. Varias personas se involucraron directa e indirectamente. Agradezco al Fondo Nacional para el Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT), Contrato No. 237-2015-FONDECYT por el soporte financiero.

Agradezco a mi asesor, el Dr. Hugo Alarcón, por su apoyo en el desarrollo del proyecto, los consejos científicos y la confianza brindada para poder desenvolverme y mejorar en diversos niveles. Gracias por su tiempo y energía.

Quisiera agradecer al Prof. Dunwei Wang por acogerme en Wang's Lab en Boston College, por el gran apoyo y orientación en el proyecto durante mi pasantía de investigación. A todos los miembros de Wang's Lab por darme la oportunidad de poder trabajar con ellos: Dr. James Thorne, Chaochao Lang y Yanyan Zhao gracias por facilitarme el trabajo en el laboratorio. A Steven Shepard por enseñarme sobre el uso del perfilómetro y el microscopio de fuerza atómica. Dr. Qi Dong gracias por su colaboración con las mediciones y su buena disposición.

A los amigos con los que compartí durante mi estancia en Boston, muchas gracias por ayudarme desde el inicio y por haber compartido momentos maravillosos de trabajo y distracción. Qingmei Cheng, Eduardo Ramos, gracias por tanto.

Quisiera agradecer al Prof. Breno Pannia Espósito por todo el apoyo y la hospitalidad que me brindo en LABQAM en el Instituto de Química de la Universidad de São Paulo durante mi pasantía de investigación. A los amigos que me acompañaron en los momentos de distracción y alegraron mi vida. Carlos Gonzales, Adrian Kreuz, Pop, Alejandro García, Paulo Pimenta...gracias por haber hecho de São Paulo un hogar.

Quiero agradecer también a mis colaboradores Victor Zamora y Steveen Loarte por todo el trabajo desarrollado durante el proyecto. Un especial agradecimiento a MSc Alejandro Aranda por sus ideas y recomendaciones científicas oportunas. Dr. Pierre Ramos, fue un enorme placer discutir sobre ciencia y la vida contigo. Mis mejores deseos para todos ustedes en sus carreras como investigadores.

Agradezco a mis amigos de toda la vida por su lealtad y sus fantásticas conversaciones siempre

restauradoras de energía. Eduardo, Pierre, Julissa, Blanca, Renato, Sharon, Yenissa, Carlin y muchos otros ... gracias por el cariño.

Larry Aguirre, gracias por haber sido un gran amigo, te sigo extrañando. Respuesta: No, No.

Especialmente quiero agradecer a mi familia por el infinito apoyo que me dieron durante este periodo de mi vida. Mateo y Mechita muchas gracias por todo el amor y apoyo desde siempre. Los quiero, más de lo que creen. Yesi, gracias por continuar siendo mi referente en la vida. Marvin, gracias por todo el cariño a mi hermana y por regalarme dos sobrinos fascinantes.

Finalmente, quiero agradecer a mi perrita, Laika. Eres una gran chica.

## LISTA DE PUBLICACIONES

Los resultados de esta investigación doctoral fueron publicados en las siguientes revistas internacionales indexadas:

- 1) Pastrana, E. C., Zamora, V., Wang, D., & Alarcón, H. (2019). Fabrication and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 10(3), 035012.
- 2) Pastrana, E. C., Loarte, S. J., Gonzales-Lorenzo, C. D., Alta, R. Y., & Alarcón, H. A. (2020). Fabrication and characterization of copper (II) oxide/iron (III) oxide thin film heterostructures for trace arsenic (III) removal in water. *Thin Solid Films*, 138440.
- 3) David A. Castillo-Vilcatoma, Steeven J. Loarte, Arturo A. Fernandez-Chillce, Elizabeth C. Pastrana and Roxana Y. Pastrana. A. (2021). Designing and fabrication of a low-cost dip-coater for rapid production of uniform thin films. *Química Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-4, 200.

## DISTINCIÓN Y PREMIOS

Premio:

- 1) Medalla de Plata en el Concurso Internacional “Tesis en 3 minutos” de jóvenes investigadores en el área de nanotecnología, Nanoandes 2020. Divulgado en “PERÚ CON CIENCIA” y organizado por CONCYTEC, diciembre 2020.

## CONFERENCIAS NACIONALES E INTERNACIONALES

Este trabajo ha sido presentado en las siguientes conferencias:

*Conferencias Nacionales:*

- 1) Pastrana, E. C., Loarte, S., Alarcón, H. El poder de los semiconductores que adsorben Arsénico usando energía solar. Presentación oral en los Talleres de divulgación

científica #STEMesParaChicas. Organizado por la Organización de Estados Iberoamericanos (OEI), financiado por la Embajada del Reino Unido y auspiciado por la Oficina de Lima de la UNESCO, Lima-Perú, 2019.

- 2) Pastrana, E. C., Aranda, A. & Alarcón, H. Nanocompositos de Ag/ZnO y CuO con aplicación en remoción de metales pesados y actividad antigúngica. Presentación Oral en la I Conferencia de Investigación FC-UNI, Lima-Perú, 2016.

*Conferencias Internacionales:*

- 1) Pastrana, E. C., Loarte, S., Wang, D., & Alarcón, H. Síntesis y caracterización de nano-heteroestructuras de CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 2 D: estudio de la disposición y espesor en sus propiedades morfológicos, estructurales, ópticas y su aplicación en la remoción de arsenico en agua. Presentación oral en el International Workshop NanoAndes 2020: Nanociencias para el medio ambiente y la salud, Modo Online, 2020.
- 2) Pastrana, E. C., Zamora, V., Wang, D., & Alarcón, H. Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO thin films for arsenic removal from water. Oral presentation in the 23rd International Conference on Nanomaterials Science & Nanoengineering & Technology, in Las Vegas-USA, 2018.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	20
2. ESTADO DEL ARTE .....	25
2.1 Síntesis de las heteroestructuras.....	25
2.2 Síntesis de películas delgadas.....	26
2.3 Óxido de cobre (CuO).....	26
2.4 Óxido de hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	28
2.5 Películas heteroestructuradas de CuO y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
3. HIPÓTESIS.....	33
4. JUSTIFICACIÓN.....	33
4.1 Social.....	33
4.2 Técnica.....	34
5. OBJETIVOS.....	36
5.1 General.....	36
5.2 Específicos.....	36
6. MARCO TEÓRICO.....	37
6.1 Semiconductores.....	37
6.2 Fotocatálisis de semiconductores.....	39
6.3 Fotocatalizadores y los requerimientos en fotocatalisis.....	39
6.4 Heteroestructuras de semiconductores.....	40
6.5 Flexión de banda (band bending).....	48
6.6 Crecimiento de cristales: descripción termodinámica.....	51
6.7 Sol – Gel.....	54
6.7.1 Química sol – gel.....	56
6.7.2 Formación de películas orientadas.....	58
6.8 Desafíos en la obtención y disposición de heteroestructuras.....	60
6.9 Técnica Dip-coating.....	61
6.10 Semiconductores de óxidos metálicos: óxido de cobre (II) y óxido de hierro (III).....	65
6.10.1 Óxido de cobre.....	65
6.10.2 Óxido de hierro.....	66
6.11 Semiconductores heteroestructurados en la remoción de arsénico.....	68
7. PARTE EXPERIMENTAL.....	72
7.1 Reactivos y solventes.....	72
7.2 Síntesis de la solución precursora de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
7.3 Síntesis de la solución precursora de CuO.....	73
7.4 Formación de las películas por Dip-coating.....	74
7.5 Caracterización de las películas de CuO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Het y Het'.....	77
7.5.1 Mediciones electroquímicas: voltamperometría lineal.....	77
7.5.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	77
7.5.3 Espectroscopía Raman.....	77
7.5.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	77
7.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM).....	77
7.5.6 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	77
7.5.7 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	78
7.5.8 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	78
7.5.9 Espectroscopía de absorción óptica.....	78
7.5.10 Espectroscopía por reflectancia difusa.....	78
7.5.11 Mediciones fotoelectroquímicas (PEC).....	78
7.5.12 Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	79
7.6. Remoción de Arsénico III.....	79
7.6.1 Heteroestructura n-p (Het).....	79
7.6.2 Heteroestructura p-n (Het').....	81
8. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	84
8.1 HETEROESTRUCTURA n-p (Het).....	87
8.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	87
8.1.2 Espectroscopía Raman.....	90
8.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	93

8.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM)	95
8.1.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	96
8.1.6 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	98
8.1.7 Mediciones fotoelectroquímicas (PEC)	105
<b>8.2 Remoción de arsénico: Heteroestructura n-p (Het)</b>	<b>109</b>
<b>8.3 Mediciones ópticas y de estabilidad para Het 16</b>	<b>111</b>
8.3.1 Determinación del band gap óptico	111
8.3.2 Ingeniería de alineación de bandas	113
8.3.3 Espectrometría de fotoluminiscencia	115
8.3.4 Medición de la estabilidad de las propiedades fotoelectroquímicas	116
<b>8.4 HETEROESTRUCTURA p-n (Het')</b>	<b>118</b>
8.4.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	118
8.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	121
8.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM)	123
8.4.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	125
8.4.5 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)	127
<b>8.5 Mediciones ópticas y de estabilidad para Het'12, Het'24 y Het'36</b>	<b>132</b>
8.5.1 Determinación del band gap óptico	132
8.5.2 Ingeniería de alineación de bandas	135
8.5.3 Espectrometría de fotoluminiscencia	138
8.5.4 Medición de la estabilidad de las propiedades fotoelectroquímicas	140
<b>8.6 Remoción de arsénico: Heteroestructura p-n (Het')</b>	<b>143</b>
8.6.1 Adsorción de Arsénico	143
8.6.2 Mecanismo de remoción	146
8.6.3 Estudio de la cinética de adsorción de As (III)	147
<b>9. CONCLUSIONES</b>	<b>153</b>
<b>10. TRABAJOS FUTUROS</b>	<b>155</b>
<b>11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>156</b>
<b>12. ANEXOS</b>	<b>186</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
<b>Figura 2.1.</b>	Evolución del número de publicaciones referentes a heterojunción (Heterojunction), heterojunción fotocatalítica (heterojunction photocatalytic) y heterojunción visible fotocatalítica (heterojunction visible photocatalytic) entre los años 2010 y 2020. Fuente: Elsevier.	25
<b>Figura 2.2.</b>	Evolución del número de publicaciones referentes a las aplicaciones fotocatalíticas más frecuentes usando heterojunciones entre los años 2010 y 2020. Fuente: Elsevier.	32
<b>Figura 6.1.</b>	Formación de bandas electrónicas a partir de la unión de N unidades atómicas.	37
<b>Figura 6.2.</b>	Diagramas de bandas típicas para a) metales, b) semiconductor y c) aislante.	38
<b>Figura 6.3.</b>	Ilustración del mecanismo fotocatalítico de un semiconductor.	39
<b>Figura 6.4.</b>	Posición de las bandas de los semiconductores más utilizados en solución acuosa a pH =1.	40
<b>Figura 6.5.</b>	Diferentes tipos de heterojunciones entre semiconductores. Evacío es el punto de referencia de energía; EBC es la energía necesaria de la BC; EBV es la energía de la BV y EF denota la energía de Fermi.	42
<b>Figura 6.6.</b>	Ilustración esquemática de la separación de cargas fotogeneradas: en una heterojunción <i>p-n</i> , esquema Z y unión Schottky.	42
<b>Figura 6.7.</b>	a) Difusión de los portadores de carga, b) densidad del espacio de carga, c) campo eléctrico, d) potencial eléctrico y e) energía potencial del electrón en el espacio de carga para uniones con separación abrupta de cargas (unión ideal).	46
<b>Figura 6.8.</b>	Diagrama de energía de bandas de la unión en equilibrio térmico.	47
<b>Figura 6.9.</b>	Formación de la región de espacio de carga y flexión de bandas para semiconductor tipo <i>n</i> /electrolito. a) Flat band, b) capa de acumulación, c) capa de depleción y d) capa de inversión.	50
<b>Figura 6.10.</b>	Esquema de los niveles de energía cerca de la superficie del semiconductor bulk a) intrínseco; b) tipo <i>n</i> en el no equilibrio, c) tipo <i>n</i> en el equilibrio, d) tipo <i>p</i> en el no equilibrio y e) tipo <i>p</i> en el equilibrio y su superficie.	50
<b>Figura 6.11.</b>	Diagrama esquemático mostrando la energía libre total del sistema vs el radio del núcleo esférico en un fluido homogéneo.	52
<b>Figura 6.12.</b>	Diagrama de la variación de la energía libre de un núcleo en la formación de una partícula.	53
<b>Figura 6.13.</b>	Ilustración de los mecanismos de crecimiento cristalino. a) Maduración de Ostwald (las partículas grandes crecen a costa de las menores, b) Coalescencia orientada (la estructura resultante es	54

generalmente anisotrópica).

- Figura 6.14.** Síntesis por el método sol – gel. a) Películas a partir de una solución coloidal a gel; b) partículas a partir de un gel. 55
- Figura 6.15.** Principales rutas del proceso no acuoso sol-gel para la formación del puente M-O-M. Eliminación de haluros de alquilo (R1), eliminación de éter (R2), eliminación de éster y amidas (R3), formación de enlace C-C entre alcoholes bencílicos y alcóxidos, y condensación aldol (R5). 56
- Figura 6.16.** Diagrama de los principales pasos (I-IV) para la formación de películas por deposición. Principales etapas (i-iv) de evolución hasta la formación final de la película del óxido metálico. 58
- Figura 6.17.** Esquema del modelo de crecimiento orientado del cristal. a) crecimiento por interacción dominante partícula-partícula, b) crecimiento por interacción dominante partícula-sustrato. 60
- Figura 6.18.** Esquema de la extracción del sustrato por la técnica de dip-coating. 61
- Figura 6.19.** Esquema de los regímenes, a) capilaridad y b) drenaje, involucrados en las velocidades de retiro bajas y altas respectivamente. c) Mecanismo del proceso de creación de la película. 64
- Figura 6.20.** Estructura cristalina de CuO. 65
- Figura 6.21.** Estructura cristalina de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 67
- Figura 6.22.** Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea: 1) excitación del  $e^-$  de la BV para la BC; 2) recombinación del par  $e^-/h^+$ ; 3) transferencia del  $e^-$  de la BC hacia una molécula aceptora (A) adsorbida en el semiconductor; 4) transferencia electrónica de una molécula donadora (D) para el  $h^+$  de la BV. 68
- Figura 6.23.** a) Intensidad de afectación por arsénicos en todos los países, b) concentración promedio de arsénico en las rocas, sedimentos y suelos, c) rutas de distribución de arsénico porcentual por continente. 69
- Figura 6.24.** Óxidos metálicos usados para la formación de heteroestructuras para remover As. 70
- Figura 6.25.** Representación esquemática de los complejos que puede formar al As sobre la superficie del óxido de hierro. a) Mononuclear bidentado, b) binuclear bidentado y c) Monodentado. 71
- Figura 7.1.** Formación de la película por “Dip-coating” sobre el vidrio FTO. 75
- Figura 7.2.** Diagrama esquemático del procedimiento para la obtención de películas heteroestructuradas p-n mediante la técnica de dip-coating. 76

<b>Figura 7.3.</b>	Ilustración esquemática de la reacción oxidación-reducción de LCV.	79
<b>Figura 7.4.</b>	Fotografía del método colorimétrico de As (III) para las heteroestructuras <i>n-p</i> .	80
<b>Figura 7.5.</b>	Muestras de As (III) en a) 0 minutos, b) 5 minutos y c) patrones de la curva de calibración.	81
<b>Figura 7.6.</b>	Fotografía del sistema “caja negra” utilizado para el ensayo de remoción de arsénico III.	82
<b>Figura 7.7.</b>	Fotografía del sistema de cuantificación de arsénico total, As (III) y As (V).	83
<b>Figura 8.1.</b>	Voltamperograma lineal para la película de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con luz y en oscuridad.	84
<b>Figura 8.2.</b>	Voltamperograma lineal para la película de CuO con y sin luz. A una velocidad de barrido de 0.1 V s <sup>-1</sup> con un electrolito soporte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.1 mol L <sup>-1</sup> .	85
<b>Figura 8.3.</b>	Voltamperogramas lineales con luz y sin luz para las películas heteroestructuradas conformadas por a) doble recubrimientos de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y de CuO (2-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2-CuO), b) cuádruple recubrimientos de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y doble de CuO (4-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2-CuO) y c) séxtuple recubrimientos de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y doble de CuO (6-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2-CuO). A una velocidad de barrido de 0.1 V s <sup>-1</sup> con un electrolito soporte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.1 mol L <sup>-1</sup> .	86
<b>Figura 8.4.</b>	Espectro de infrarrojo de la película de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportada en FTO.	87
<b>Figura 8.5.</b>	Espectro de infrarrojo de la película de CuO con 4, 12 y 16 capas soportados FTO.	88
<b>Figura 8.6.</b>	Espectro de infrarrojo de la película heteroestructurada <i>n-p</i> soportados en FTO: Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16.	89
<b>Figura 8.7.</b>	Espectro Raman de la película de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportada en FTO.	90
<b>Figura 8.8.</b>	Espectro Raman de la película de CuO con 4, 12 y 16 recubrimientos soportados en FTO.	91
<b>Figura 8.9.</b>	Espectro de Raman de la película heteroestructurada <i>n-p</i> soportados en FTO: Het 4, Het8, Het 12 y Het 16.	92
<b>Figura 8.10.</b>	Difractograma de rayos X para la película fabricada de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportada en FTO. (•) Indica la posición del patrón de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tarjeta 33-664 JCPDS).	93
<b>Figura 8.11.</b>	Difractograma de rayos X para las películas con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos de CuO soportadas en FTO. (•) Indica la posición del patrón de CuO (tarjeta 45-0937 JCPDS).	94
<b>Figura 8.12.</b>	Difractograma de rayos X para las películas Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16.	95
<b>Figura 8.13.</b>	Imágenes FE-SEM y tamaño de partícula para a) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y b) CuO.	95

<b>Figura 8.14.</b>	Imágenes FE-SEM de las películas de CuO fabricadas con diferente número de capas a) 4, b) 8, c) 12 y d) 16. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar de las distribuciones están insertadas.	96
<b>Figura 8.15.</b>	Imágenes por AFM de los óxidos de CuO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las heteroestructuras.	97
<b>Figura 8.16.</b>	Cálculo del R <sub>a</sub> en el perfil de una muestra.	98
<b>Figura 8.17.</b>	Espectro XPS survey de las heteroestructuras sintetizadas.	99
<b>Figura 8.18.</b>	Espectro XPS detallado de Fe2 <i>p</i> de las heteroestructuras sintetizadas.	100
<b>Figura 8.19.</b>	Espectro XPS detallado de Cu2 <i>p</i> de las heteroestructuras sintetizadas.	101
<b>Figura 8.20.</b>	Espectro XPS detallado de O1 <i>s</i> de las heteroestructuras sintetizadas.	102
<b>Figura 8.21.</b>	Espectro XPS detallado de O1 <i>s</i> del CuO.	104
<b>Figura 8.22.</b>	Espectro XPS detallado de O1 <i>s</i> del Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	104
<b>Figura 8.23.</b>	Curva J-V para la película de cinco recubrimientos de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con luz y sin luz.	106
<b>Figura 8.24.</b>	Curva J-V para la película de 16 recubrimientos de CuO con luz y sin luz. A una velocidad de barrido de 0.1 V s <sup>-1</sup> con un electrolito soporte de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 0.1 mol L <sup>-1</sup> .	107
<b>Figura 8.25.</b>	Curva J-V para las heteroestructuras con luz y en oscuridad. Voltametría a pH = 5.6 (10 mV s <sup>-1</sup> ).	109
<b>Figura 8.26.</b>	Curva de calibración de As (III) conformada por 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 ppm.	110
<b>Figura 8.27.</b>	Remoción de As (III) para los óxidos puros y heteroestructuras con luz y para la Het 8 sin luz.	111
<b>Figura 8.28.</b>	Imagen FE-SEM del corte transversal de la Het16 fabricado por dip-coating.	112
<b>Figura 8.29.</b>	a) Espectro de transmitancia óptica de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO y Het 16. Tauc plot de b) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) CuO y d) Het 16.	113
<b>Figura 8.30.</b>	Diagrama de posición de bandas de energía de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y CuO antes del contacto.	114
<b>Figura 8.31.</b>	Formación de la unión <i>n-p</i> y el mecanismo de separación de carga de Het 16 bajo irradiación de luz visible.	115
<b>Figura 8.32.</b>	Espectro de fotoluminiscencia para las películas delgadas $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO y Het 16.	116
<b>Figura 8.33.</b>	Mediciones de la estabilidad para CuO y Het 16 a pH = 5.7. a) Fotocorrientes para los electrodos medidos bajo irradiación y b) fotocorriente transiente para los electrodos medidos bajo irradiación.	117

<b>Figura 8.34.</b>	Espectro de infrarrojo de la película de CuO con 12, 24 y 36 capas soportados FTO.	118
<b>Figura 8.35.</b>	Espectro de infrarrojo de la película de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportada en FTO.	119
<b>Figura 8.36.</b>	Espectro IR de la película heteroestructurada <i>p-n</i> soportados en FTO: Het'12, Het'24 y Het'36.	120
<b>Figura 8.37.</b>	Difractograma de rayos X para las películas con 12, 24 y 36 recubrimientos de CuO soportadas en FTO. (•) Indica la posición del patrón de CuO (tarjeta 45-0937 JCPDS).	121
<b>Figura 8.38.</b>	Difractograma de rayos X para la película fabricada de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportada en FTO. (•) Indica la posición del patrón de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tarjeta 33-664 JCPDS).	122
<b>Figura 8.39.</b>	Difractograma de rayos X para las películas Het'12, Het' 24 y Het'36.	123
<b>Figura 8.40.</b>	Imágenes FE-SEM de las películas de CuO fabricadas con diferente número de capas a) 12, b) 24 y c) 36. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar de las distribuciones están insertadas.	124
<b>Figura 8.41.</b>	Imágenes FE-SEM de la vista frontal de las películas de a) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las heteroestructuras fabricadas con diferente número de capas de CuO b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar de las distribuciones están insertadas.	125
<b>Figura 8.42.</b>	Imágenes por AFM de los óxidos de CuO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las heteroestructuras <i>p-n</i> . a) CuO, b) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) Het'12, d) Het'12 y c) Het'36.	126
<b>Figura 8.43.</b>	Espectro XPS survey de las heteroestructuras <i>p-n</i> sintetizadas.	128
<b>Figura 8.44.</b>	Espectro XPS detallado de Cu2 <i>p</i> de las heteroestructuras sintetizadas.	129
<b>Figura 8.45.</b>	Espectro XPS detallado de Fe2 <i>p</i> de las heteroestructuras sintetizadas.	130
<b>Figura 8.46.</b>	Espectro XPS detallado de O1 <i>s</i> de las heteroestructuras sintetizadas.	131
<b>Figura 8.47.</b>	Imagen FE-SEM del corte transversal para a) Het'12, b) Het'24 y c) Het'36. El mapeo EDS para los elementos de Cu y Fe son mostrados en los insertos.	133
<b>Figura 8.48.</b>	Gráficas Tauc's plot para a) Het'12, b) Het'24 y c) Het'36.	134
<b>Figura 8.49.</b>	Gráficas Tauc's plot para a) CuO y b) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	135
<b>Figura 8.50.</b>	Diagrama de posición de bandas de energía de CuO y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes del contacto.	137
<b>Figura 8.51.</b>	Formación de la unión <i>p-n</i> y el mecanismo de separación de carga bajo irradiación de luz visible.	138

<b>Figura 8.52.</b>	Espectro de fotoluminiscencia para las películas de CuO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Het'24.	139
<b>Figura 8.53.</b>	Espectro de fotoluminiscencia para las películas delgadas Het'12, Het'24 y Het'36.	140
<b>Figura 8.54.</b>	Curva J-V para las películas de CuO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Het'24 con luz y sin luz.	141
<b>Figura 8.55.</b>	Fotocorriente transiente para las películas $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Het'24 y Het'36 medidos bajo irradiación.	143
<b>Figura 8.56.</b>	Efecto del tiempo de contacto en la eficiencia de remoción del As (III) sobre las películas Het'12, Het'24 y Het'36 en a) iluminación y b) oscuridad.	144
<b>Figura 8.57.</b>	Concentración de As(V) producido durante el proceso de adsorción usando las películas $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Het'12, Het'24 y Het'36.	145
<b>Figura 8.58.</b>	Mecanismo propuesto para la remoción de As (III) usando la heteroestructura <i>p-n</i> .	146
<b>Figura 8.59.</b>	Modelo cinético para la adsorción de As (III) de pseudo-primer orden para a) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36.	148
<b>Figura 8.60.</b>	Modelo cinético para la adsorción de As (III) de pseudo-segundo orden para a) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36.	150
<b>Figura 8.61.</b>	Modelo cinético para la adsorción de As (III) de difusión intraparticular para a) $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36.	151

## ÍNDICE DE TABLAS

		Página
<b>Tabla 2.1</b>	Propiedades de las películas de CuO sintetizadas por varios métodos.	26
<b>Tabla 2.2</b>	Métodos de síntesis de nanoestructuras de CuO.	28
<b>Tabla 2.3</b>	Métodos de síntesis de nanoestructuras de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	30
<b>Tabla 2.4</b>	Películas heteroestructuradas de CuO y $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con aplicaciones fotocatalíticas.	31
<b>Tabla 6.1.</b>	Pros y contras de uso de surfactantes y solventes en fase líquida no acuosa para la formación de nanopartículas de óxidos metálicos.	57
<b>Tabla 6.2.</b>	Constantes y propiedades cristalográficas de CuO.	66
<b>Tabla 6.3.</b>	Constantes y propiedades cristalográficas de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	67
<b>Tabla 7.1.</b>	Reactivos y solventes.	71
<b>Tabla 7.2.</b>	Nomenclatura de las películas heteroestructuradas fabricadas.	76
<b>Tabla 8.1.</b>	Atribución de las bandas de infrarrojo para $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . $\nu$ : estiramiento.	88
<b>Tabla 8.2.</b>	Atribución de las bandas de infrarrojo para CuO. $\nu$ : estiramiento.	89
<b>Tabla 8.3.</b>	Atribución de las bandas de infrarrojo para las heteroestructuras n-p. $\nu$ : estiramiento	90
<b>Tabla 8.4.</b>	Atribución de las bandas de Raman para $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	90
<b>Tabla 8.5.</b>	Atribución de las bandas de Raman para CuO.	91
<b>Tabla 8.6.</b>	Atribución de las bandas de Raman para las heteroestructuras n-p	92
<b>Tabla 8.7.</b>	Rugosidad de CuO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las heteroestructuras n-p.	98
<b>Tabla 8.8.</b>	Valores porcentuales de los tipos de oxígeno en las heteroestructuras.	103
<b>Tabla 8.9.</b>	Valores porcentuales de los tipos de oxígeno para la película de CuO.	104
<b>Tabla 8.10.</b>	Valores porcentuales de los tipos de oxígeno para la película de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	105
<b>Tabla 8.11.</b>	Valores de electronegatividad, band gap y bandas bordes de valencia y conducción.	114
<b>Tabla 8.12.</b>	Atribución de las bandas de infrarrojo para CuO. $\nu$ : estiramiento.	118

<b>Tabla 8.13.</b>	Atribución de las bandas de infrarrojo para $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . $\nu$ : estiramiento.	119
<b>Tabla 8.14.</b>	Atribución de las bandas de infrarrojo para las heteroestructuras p-n. $\nu$ :estiramiento.	120
<b>Tabla 8.15.</b>	Cálculo del tamaño de cristalita CuO	122
<b>Tabla 8.16.</b>	Cálculo del tamaño de cristalita $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	123
<b>Tabla 8.17.</b>	Rugosidad de CuO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las heteroestructuras p-n.	127
<b>Tabla 8.18.</b>	Valores porcentuales de los tipos de oxígeno en las heteroestructuras p-n.	132
<b>Tabla 8.19.</b>	Espesor de los óxidos simples en las películas heteroestructuradas p-n	132
<b>Tabla 8.20.</b>	Valores de electronegatividad, band gap y bandas bordes de valencia y conducción.	136
<b>Tabla 8.21.</b>	Parámetros cinéticos de adsorción de As (III) para para $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y las heteroestructuras p-n.	152

## ABREVIATURAS

A/D – Aceptor/donador de e-

AOPs – Procesos avanzados de oxidación

AFM – Microscopia de fuerza atómica

As – Arsénico

BC – Banda de conducción

BV – Banda de valencia

DRS – Espectroscopia de reflectancia difusa

DSA – Ánodo dimensionalmente estable

EDS – Energía dispersa de rayos X

EF – Nivel de Fermi

Eg – Banda prohibida o band gap

ERH – Electrodo de referencia de hidrógeno

FE-SEM – Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

FI – Fotocatalizador I

FII – Fotocatalizador II

FT-IR – Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

FTO – Vidrio de óxido de estaño dopado con flúor

Het – Heteroestructura tipo n-p  
Het' – Heteroestructura tipo p-n  
IR – Luz infrarroja  
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards  
LCV – Leuco cristal violeta  
MBE – Epitaxia por haces moleculares  
Na – Densidad de átomos aceptores  
Nd – Densidad de átomos donadores  
N – número de átomos  
NIR – Luz infrarroja cercana  
nps – Nanopartículas  
OM – Orbital molecular  
OMS – Organización Mundial de la Salud  
OR – Grupo alcóxido  
OH – Grupo hidroxilo  
PEC – Celda fotoelectroquímica  
PL – Espectroscopía de fotoluminiscencia  
PLD – Deposición por láser pulsado  
PZC – Punto de carga cero  
ROS – Especies reactivas de oxígeno  
Ra – Rugosidad  
Rp – Radio medio de las partículas  
SCE – electrodo de calomel saturado  
XPS – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X  
XRD – Difracción de rayos X  
WHO – Organización Mundial de la Salud

## RESUMEN

### **Síntesis y caracterización de nano-heteroestructuras de CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 2D: estudio de sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y su aplicación en la remoción de arsénico en aguas**

MSc. Elizabeth C. Pastrana Alta

Asesor: Dr. Hugo A. Alarcón Cavero

El presente trabajo se basa en la síntesis y caracterización de películas delgadas del óxido híbrido de CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que conforman nano-heteroestructuras soportadas en sustratos conductores, vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). La disposición de los óxidos y el grosor de los mismos fueron modificados en la síntesis de las nano-heteroestructuras para su posterior estudio. Los óxidos fueron obtenidos por el método simple Sol-Gel utilizando la técnica de inmersión, "Dip-coating". Las muestras fueron caracterizadas usando espectroscopia infrarroja de transformada de fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, difracción de rayos x (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que confirmaron la síntesis exitosa de CuO (tenorita) y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita). La Microscopia de fuerza atómica (AFM) proporcionó información sobre el crecimiento de cristales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la heteroestructura con superficie de morfología punteaguda-cónica. Por otro lado, las imágenes frontales y transversales visualizadas por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) confirmaron el tamaño de partícula y la formación bien definida de las capas de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La energía de "band gap" óptimo de las heteroestructuras fue medido por espectroscopia UV-Vis utilizando reflectancia difusa (DRS) los valores varían desde 1.41 a 2.15 eV. El análisis fotoluminiscente (PL) reveló una mejora en la separación y rapidez de transferencia de electrones y huecos fotogenerados en las heteroestructuras. La remoción de arsénico en solución acuosa fue alcanzada a través de la adsorción directa de As (III) y la fotooxidación a As (V), se alcanzó un 85% de eficiencia de remoción de As (III) y una concentración final de As (V) por debajo de 8ppb. Se obtuvo una mejor eficiencia de la remoción de As (III) para las heteroestructuras fabricadas respecto a los óxidos prístinos. Finalmente, se demuestra que la cinética de adsorción de As (III) se ajusta a los mecanismos de quimisorción y fisorción ( $R^2$  mayor a 0.9).

## ABSTRACT

### **Synthesis and characterization of 2D CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-heterostructures: a study of their morphological, structural, and optical properties and their application for removal of arsenic from water.**

PhD. Candidate: Elizabeth C. Pastrana Alta

Thesis Advisor: Dr. Hugo A. Alarcón Cavero

The present work is based on the synthesis and characterization of hybrid oxide thin films of CuO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that form nano-heterostructures supported on conductive substrates, fluorine-doped tin oxide (FTO) glass. The arrangement of the oxides and their thickness was modified in the synthesis of the nano-heterostructures for further study. The oxides were obtained by the simple Sol-Gel method using the immersion technique, Dip-Coating. The samples were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) which confirmed the successful synthesis of CuO (tenorite) and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite). Atomic force microscopy (AFM) provided great information on the growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals in the heterostructure with pointed-conical surface morphology. On the other hand, the frontal and cross-sectional images visualized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) confirms the particle size and the well-defined formation of the CuO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers. The optimum band gap energy of the heterostructures was measured by UV-Vis spectroscopy using diffuse reflectance (DRS), with values ranging from 1.41 to 2.15 eV. Photoluminescent (PL) analysis revealed an improvement in the separation and speed of transfer of electrons and photogenerated holes in the heterostructures. Removal of arsenic from aqueous solution was achieved through direct absorption of As(III) and photooxidation to As (V), a removal efficiency of As (III) of 85% and a final concentration of As (V) below 8ppb were reached. Better efficiency of the removal of As(III) was obtained for the fabricated heterostructures compared to the pristine oxides. Finally, it is shown that the adsorption kinetics of As (III) is perfectly adjusted to chemisorption and physisorption processes ( $R^2$  greater than 0.9).

## 1. INTRODUCCIÓN

Las fuentes de energía no renovables y la polución proveniente de los combustibles fósiles se han convertido en problemas de gran importancia en el siglo 21, siendo la fotocatalisis basada en energía solar una prometedora estrategia para lidiar con ellos [1, 2]. La energía solar es renovable y la fotocatalisis es una técnica confiable que puede ser usada para transformar energía solar en energía química. Cuando se ilumina con energía, los semiconductores pueden romper los enlaces del agua formando  $H_2$ , degradar poluentes orgánicos, reducir  $CO_2$  y  $N_2$ , oxidar formaldehidos y muchas otras aplicaciones [3, 4]. Por tanto, diseños eficientes de semiconductores tienen el potencial para sostener demandas de energía global y descontaminación del medio ambiente.

A partir de los 70's se desarrollaron con mayor interés semiconductores con un band gap apropiado para aplicaciones fotocatalíticas [5], muchos de estos materiales fabricados tienen un band gap con capacidades de absorción de luz visible lo que ha aumentado el interés de la investigación en fotocatalisis ya que, la proporción de este tipo de luz corresponde al 46% del espectro solar [6]. Es sabido que más del 47% del espectro solar es luz infrarroja (IR) que es muy útil para aplicaciones fotocatalíticas debido a sus efectos térmicos. Afortunadamente, algunos nanomateriales pueden ser usados con luz infrarroja cercana (NIR) representando un camino para alcanzar y/o mejorar la eficiencia fotocatalítica [7-8].

Las heteroestructuras representan construcciones innovadoras que utilizan un amplio espectro de luz solar pudiendo absorber luz UV y UV/visible. La respuesta de las heteroestructuras al espectro solar puede ser utilizadas en aplicaciones de remediación fotocatalítica, "water splitting", conversión de  $CO_2$  y oxidación fotocatalítica, etc [9]. La idea de combinar diferentes óxidos metálicos para formar heteroestructuras es relativamente reciente y nace como respuesta a la necesidad de mejorar sus propiedades morfológicas, estructurales y funcionales [10-11]. Un gran número de morfologías y estructuras han sido reportadas, así como las técnicas usadas para el depósito de nanopartículas.

Una heteroestructura es esencialmente una unión física, y por lo tanto electrónica, entre dos materiales diferentes en estado sólido. A medida que los materiales se conectan en forma de heteroestructura, los niveles de Fermi ( $E_F$ ) se alinean: los electrones con energías más altas fluyen a través de la interfaz hacia estados desocupados de menor energía hasta que los niveles de Fermi se hayan equilibrado. Esto conduce a la creación de una zona de agotamiento del portador de carga en la interfaz (región de depleción). Se desarrolla un potencial de barrera de energía en la interfaz debido a la flexión de la banda, que es causada por la diferencia de los

niveles iniciales de Fermi de los materiales. Por tanto, los portadores de carga deben superar esta barrera de energía potencial para atravesar la interfaz. La unión óxido-óxido es uno de los aspectos más importantes a considerar en el comportamiento del nuevo material [1]. De acuerdo a la naturaleza de los materiales de los semiconductores, pueden formarse diferentes tipos de heteroestructuras siendo del tipo p-n las más popular [12].

El óxido de hierro es uno de los compuestos más abundantes alrededor del planeta, esta característica lo convierte en un recurso simple para el uso en síntesis amigables con el medio ambiente y de bajo costo [13]. La  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , como nanomaterial tiene características excepcionales que incluyen i) propiedades fotocatalíticas para numerosas reacciones de conversión de energía, ii) gran capacidad de almacenamiento de energía, iii) reducción del costo de proceso industrial debido a su gran abundancia y iv) su sustentabilidad a largo plazo debido a su bajo costo, disposición, baja toxicidad y amplia aplicación química. Estas características lo convierten en un material con gran potencial en aplicaciones de energía y medio ambiente [14]. En particular, la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), es un semiconductor de tipo-*n* con un bandgap de 1.9 – 2.2 eV [15], lo que asegura la absorción de más de la mitad de luz visible ( $> 600$  nm) obteniendo el 40% de la energía incidente del espectro solar. A pesar de las convenientes propiedades ya mencionadas, la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presenta propiedades electroquímicas inestables. Además, su difusión, poca profundidad de penetración de luz y su baja conductividad son otros inconvenientes que causan procesos de recombinación de electrón – hueco ( $e^-/h^+$ ) dentro del semiconductor. En ese sentido, una de las estrategias utilizadas por los investigadores es el uso de materiales heteroestructurados que ayudan con el control de múltiples características no deseadas (disminuyendo la producción de procesos recombinatorios y mejorando la conductividad). Por tanto, una heteroestructura conformada por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fue diseñada para superar las desventajas mencionadas.

Por otro lado, el óxido de cobre (CuO) es un semiconductor tipo-*p* con un bandgap de 1.3 – 2.2 eV [16]. Tiene una estructura monoclinica con características muy interesantes: super conductividad térmica, propiedades fotovoltaicas, alta estabilidad y actividad antimicrobiana. Debido a sus propiedades exclusivas, el CuO puede ser usado en muchos campos tecnológicos, por ejemplo, catálisis, sensores, material de conductividad térmica de alta eficiencia, medios de grabación magnéticos, selectividad y aplicaciones en células solares [17-19]. Además, estudios anteriores investigaron su alta fotoactividad con una densidad de fotocorriente teórica de 35 mA cm<sup>-2</sup>. Su fotoconductividad y sus propiedades fotoquímicas hacen del CuO un buen candidato para la fabricación de p-n heteroestructuras con  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [20].

El diseño de la heteroestructura de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  se basa principalmente en las siguientes consideraciones: (1) emparejamiento de la hetero-red tipo-*p* de CuO y tipo-*n* de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para garantizar un canal de transferencia de carga; (2) el estrecho band gap de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  le confiere la propiedad de captación de luz en regiones mayores de longitud de onda, lo cual lo convierte en un sensibilizador ideal para semiconductores con bandgap más ancho (CuO) aprovechando al máximo la energía solar; (3) tanto el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y CuO son fotocatalizadores muy poderosos con propiedades únicas.

Varios métodos han sido utilizados para la fabricación de heteroestructuras, los más comunes son el método hidrotermal y electrospinning [21-22]. Sin embargo, estos métodos no solo envuelven el uso de soluciones de la sal metálica, sino que también involucran varias reacciones químicas que pueden producir poluentes como líquidos residuales de altas concentraciones y gases tóxicos provocando efectos adversos en el medio ambiente. Además, para obtener un material con tamaño de grano pequeño, la velocidad de reacción debe reducirse. De esta forma, el periodo de preparación se hace prolongado en gran medida, llegando a ser desde horas a varios días, lo que dificulta los objetivos de producción en mayor escala. Otra desventaja de estos métodos son los procedimientos complejos, equipos sofisticados y condiciones experimentales rigurosas. Por tanto, el desarrollo de un método simple como el dip-coating simplifica el proceso de preparación, ahorrando costos de producción, convirtiéndose en un método de fabricación de fotocatalizadores más seguro y eficaz [23].

La técnica de dip-coating se caracteriza por ser simple y económica siendo ampliamente usada en campos industriales para el depósito sobre sustratos. Dip-coating se basa en la deposición de una película líquida mediante la extracción precisa y controlada del sustrato de una solución utilizando el equipo “dip-coater”. Varias etapas ocurren durante el proceso de recubrimiento: inmersión, estancamiento, retirada y secado. El proceso de formación de películas involucra múltiples variables químicas y físicas. El espesor y morfología de las películas delgadas se determinan por muchos parámetros tales como el tiempo de inmersión, velocidad de extracción, ciclos de inmersión, densidad, viscosidad, tensión superficial, superficie del sustrato y condiciones de evaporación de las soluciones de recubrimiento [23].

Uno de los objetivos de la descontaminación es la detección y eliminación de sustancias tóxicas en agua contaminada de una manera asequible y robusta [24]. Es sabido que el uso de sustancias ampliamente distribuidas, como los metales pesados, causan daños a los seres humanos y el medio ambiente [25-26]. La eliminación eficaz de sustancias nocivas para el medio ambiente de los sistemas de agua sigue siendo muy importante y desafiante a su vez. Se han propuesto

numerosos métodos para la eliminación eficiente de metales pesados del agua, incluidas la precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, tecnologías electroquímicas, adsorción, entre otros [27]. Entre estas técnicas se prefiere un enfoque simple, eficiente, rentable y respetuoso con el medio ambiente para eliminar iones metálicos extremadamente tóxicos en agua potable y en corrientes hidrometalúrgicas. Así, la adsorción ofrece una buena flexibilidad en el diseño y operación generando efluentes tratados de alta calidad para garantizar la seguridad en su uso posterior [28]. Los adsorbentes sólidos y eficaces para la adsorción de metales pesados deben tener las siguientes características: i) gran cantidad de sitios activos, ii) bajo costo y iii) respeto por el medio ambiente.

El elemento químico con mayor riesgo ambiental y para la salud es el arsénico (As), ya que debido a su alta movilidad en el agua es un elemento difícil de separarlo de esta. La contaminación a nivel mundial se concentra en países de Asia y América Latina como: Argentina, Bolivia, Chile y Perú. Exposiciones moderadas a altas (mayor a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) están asociadas con el incremento de riesgo de cáncer (pulmonar, de vejiga y piel) como de otras enfermedades cardiovasculares, neurológicas y respiratorias. Además, su exposición crónica está asociada con deficiencias cognitivas y funciones motoras en niños [29].

El arsénico es sensible a reacciones redox, a la formación de oxianiones y al pH del medio ambiente. Los estados más estables incluyen -3 ( $\text{AsH}_3$ ), -1 (arsénico alcalino), 0 (arsénico elemental), +3 (arsenito) y +5 (arsenato) [30]. La WHO recomienda un máximo de concentración de arsénico en aguas para consumo humano no mayor a 10 ppb, siendo la remoción de valores traza importante en procesos de potabilización [31]. En el proceso de adsorción, un material adsorbente formado por la heteroestructura de óxidos metálicos principalmente incluye la presencia de óxidos de hierro entre otros metales binarios [28].

En el presente trabajo de investigación se desarrolló el estudio de innovadoras películas delgadas nano-heteroestructuradas basadas en óxidos de cobre (II)/óxido de hierro (III) ( $\text{CuO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) fabricadas por la técnica de dip-coating a partir de soluciones precursoras. Las heteroestructuras fueron depositadas sobre sustratos de vidrio de óxido de estaño dopado con fluor (FTO) variando el número de capas depositadas (grosor) de  $\text{CuO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Se fabricaron dos tipos de nano-heteroestructuras, en la primera se dispuso el  $\text{CuO}$  encima del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y este a su vez encima del FTO (Het), en la segunda se dispuso el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  encima del  $\text{CuO}$  y este a su vez encima del FTO (Het\*). Se realizó una detallada caracterización usando espectroscopía de infrarojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) confirmando la síntesis exitosa de

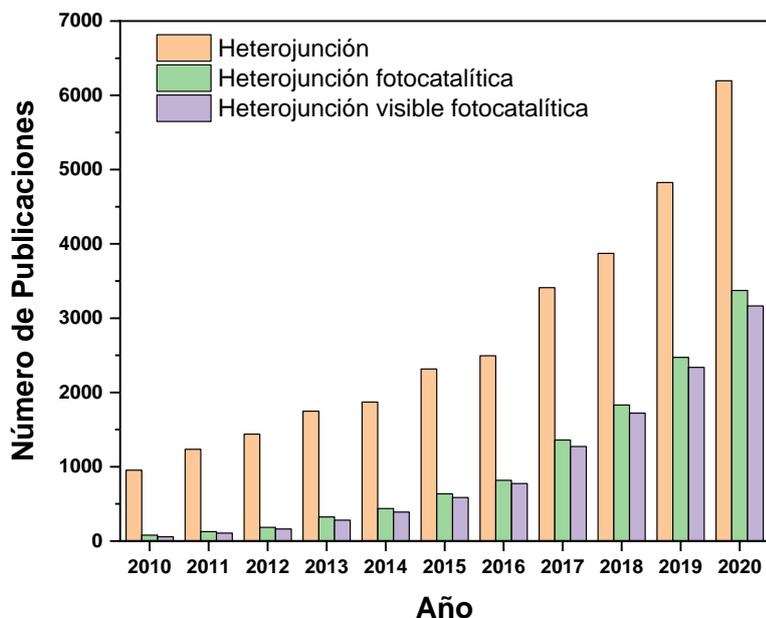
CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase cristalina tenorita y hematita respectivamente. La microscopia de fuerza atómica (AFM) proporcionó invaluable información sobre la topografía de los cristales CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la heteroestructura. La microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM) muestra la morfología cuasi-esférica y “gusano” de CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. Las imágenes de la sección transversal de las películas delgadas caracterizadas por FE-SEM confirman la conformación de las capas de CuO encima y por debajo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La energía del bandgap óptico obtenidas para las heteroestructuras fueron estimadas por espectros de transmitancia ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO) y reflectancia difusa (CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La espectroscopía por fotoluminiscencia (PL) reveló mejoras en la separación y transferencia de los electrones y huecos fotogenerados en las heteroestructuras. La remoción de arsénico en solución acuosa fue estudiada a través de la adsorción directa para As(III). Para la nano-heteroestructura Het la adsorción de As(III) se verifica, sin embargo, los valores de residuales de As(III) compiten con los obtenidos en  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por su parte, la nano-heteroestructura Het\* adsorbe directamente el As(III) y se comprueba la fotooxidación a As(V). La cinética de adsorción de As (III) para Het\* fue estudiada a partir de los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de difusión intraparticular.

## 2 ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Síntesis de las heteroestructuras

En 1984, como consecuencia de los estudios de Nick Serpone y Michael Gratzel, fue verificado el fenómeno de transferencia de cargas entre los semiconductores [32]. Los autores consiguieron demostrar que la interfase de la unión entre  $\text{TiO}_2$  y CdS condujo a una notable separación de cargas fotogeneradas (electrones,  $e^-$ ; y huecos,  $h^+$ ) lo que promovió la disminución de la recombinación entre ellas. En ese sistema, los  $e^-$  fotogenerados en la banda de conducción (BC) del CdS por la absorción de energía son transferidos para la BC de  $\text{TiO}_2$ , en tanto los  $h^+$  fotogenerados permanecen en la banda de valencia (BV) del CdS. Esto produjo la separación espacial entre el par  $e^-/h^+$  y el aumento del tiempo de vida de ellos. Desde ese entonces, la combinación de semiconductores con diferentes propiedades en un único material ha atraído mucha atención debido a la posibilidad de mejorar el desempeño catalítico para una determinada aplicación en comparación con los constituyentes aislados [33].

Después de los trabajos de Fujishima y Honda sobre la producción de  $\text{H}_2$  (1972) vía catálisis heterogénea y los trabajos de Serpone y Gratzel (1984), fueron publicados varios trabajos sobre la aplicación de heteroestructuras en fotocatalisis. La Figura 2.1 muestra el aumento progresivo y la evolución de las publicaciones en el área, analizando la base de datos de “Elsevier”, durante los últimos diez años.



**Figura 2.1.** Evolución del número de publicaciones referentes a heteroestructuras (Heterojunction), heteroestructuras fotocatalíticas (heterojunction photocatalytic) y heteroestructuras visible fotocatalíticas (heterojunction visible photocatalytic) entre los años 2010 y 2020. Fuente: Elsevier.

## 2.2 Síntesis de películas delgadas

La síntesis de películas es una estrategia para reducir el tamaño, mejorar las propiedades de los materiales, así como la disposición del material. Las propiedades fundamentales de las películas (como su actividad fotocatalítica, tamaño de cristalita, rugosidad, valores de band gap, etc.) son dependientes de la estructura y esto a su vez dependiente del espesor de las mismas [34]. Los métodos de fabricación más utilizados son la deposición química de vapor [35], Spray Pyrolysis [36], Sputtering [37], Sol-Gel [38], electroquímica [39] y dip-coating [40].

En este apartado nos referiremos exclusivamente a los óxidos simples de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y heteroestructuras basadas en estos óxidos.

## 2.3 Óxido de cobre (CuO)

El CuO es un semiconductor que exhibe características interesantes para el uso en celdas solares [41], sensores de gas [42], catálisis [43], actividad fotocatalítica [44] y alta actividad en degradación fotocatalítica [43]. Tanto los métodos de síntesis como el mecanismo de crecimiento juegan un papel significativo sobre las propiedades eléctricas del CuO [45]. En ese sentido, las técnicas de síntesis y condiciones de crecimiento tienen un rol importante. El CuO puede ser fabricado por diferentes técnicas que le confieren diferentes propiedades ópticas, forma y tamaño de cristalita como se muestra en la Tabla 2.1.

*Tabla 2.1: Propiedades de las películas de CuO sintetizadas por varios métodos*

<i>Método de síntesis</i>	<i>Band gap (eV)</i>	<i>Tamaño de cristalita (nm)</i>	<i>Referencia</i>
Pirólisis	-	20 - 170	[45]
SILAR	2.31 - 2.48	7 - 8	[46]
Evaporación térmica	150 - 185	27 - 39	[44]
Deposición química de vapor	-	500	[47]
Deposición por laser pulsado	2.52, 2.42, 212	31 - 42	[48]
Sol-Gel	2.1, 1.9	-	[38]
Sputtering	1.58	120, 220	[49]

### ➤ Propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de CuO

El band gap de un semiconductor juega un rol esencial en las propiedades ópticas. Las propiedades ópticas de los fotocatalizadores de CuO en la región de absorción se deben principalmente a los límites de absorción bien definidos por el band gap. En este sentido, el

CuO presenta propiedades sobresalientes como el control del potencial de los niveles de energía a lo largo de las bandas de conducción y valencia y el band gap mediante la variación del tamaño y forma del CuO. El band gap de la nanoestructura CuO se desplaza hacia el azul del espectro visible en comparación con el CuO bulk [50]. Otros estudios han demostrado que el CuO puede tener un band gap más amplio de hasta 4.13 y 3.02 eV para quantum dots y arreglos de nanoplatos respectivamente [51]. Consecuentemente, los fotocatalizadores de CuO muestran una fuerte absorción del espectro visible y parte de la región UV.

El CuO como un semiconductor *tipo-p* presenta considerable concentración de huecos libres existentes en sus bandas de valencia debido al déficit del Cu o exceso del O en los sitios cristalinos de los materiales. Debido a que los cristales de los óxidos metálicos no pueden acomodarse a lo largo del ion óxido, la estequiometría del CuO se espera que sea un catión. Las ecuaciones se representan como siguen en (1.1) y (1.2) [52]:



Donde  $\text{O}_o$ ,  $\text{V}_{\text{Cu}}$  y  $h^+$  denotan el oxígeno de red, el Cu vacante y el hueco respectivamente. Los superíndices  $\square$ ,  $'$ , y  $\cdot$  representan los estados de carga neutro, negativo y positivo respectivamente. De acuerdo a las ecuaciones, la concentración de los portadores de carga y conductividad de CuO puede ser controlada por la presión del oxígeno parcial durante el crecimiento y será sensible a la presencia de las moléculas absorbidas en la síntesis. La resistividad disminuye significativamente cuando la concentración de portadores de carga aumenta con un incremento en la concentración de oxígeno (cuando es mayor que 1.2%) [52].

### ➤ Síntesis de nanoestructuras de CuO

Como se mencionó, las diferentes técnicas de fabricación deben ser consideradas ya que permiten la modificación de la morfología, tamaño de partícula, distribución de tamaños y composición de los parámetros de reacción. Varias estrategias de síntesis como síntesis sol-gel, hidrotérmal, electroquímica, sonoquímica, microondas, etc., han sido utilizados para formar diferentes formas en escala nanométrica de CuO en dimensión-cero (0D) nanopartículas, dimensión-uno (1D) nanotubos, 1D nanoalambres/rods, dimensión-dos (2D) nanoplatos, 2D nanocapas, y varios de dimensión-tres (3D) nanoflores, esféricas, puntiagudas has sido sintetizadas usando numerosas metodologías.) [53].

En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de las diferentes morfologías sintetizadas a partir de los diferentes métodos de síntesis húmeda.

**Tabla 2.2.** Métodos de síntesis de nanoestructuras de CuO

<b>N°</b>	<b>Morfología</b>	<b>Materiales de partida</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>Ref.*</b>
1	Estructura jerárquica	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NaOH, etilendiamina, CH <sub>3</sub> COOH	Sonoquímico	[54]
2	Nanotubo	Cu <sub>(s)</sub> , NaOH, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Electroquímico	[55]
3	Esfera cúbica	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NaOH	Microondas	[56]
4	Nanopartícula	CuCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH, tiourea	Química/calcinación	[57]
5	Nanopartícula	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NaOH, metanol y NH <sub>4</sub> OH	Alcoholtermal	[58]
6	Nanohoja	Cu <sub>(s)</sub> , NaNO <sub>3</sub>	Electroquímico	[59]
7	Nanopartícula	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O, NaOH	Sol-gel	[60]
8	Nanorod	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , CTAB, (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> , ciclohexano	Solvotermal	[61]
9	Nanopartículas	NaOH, CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O, NaBH <sub>4</sub> , CTAB	Reducción química	[62]
10	Nanoflor	Hexametenetetramina, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O, ácido ascórbico, ácido úrico.	Hidrolización	[63]
11	Nanopartícula	NaOH, CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O, HCl	Alcoholtermal	[64]
12	Nanosábanas	CuCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, amoníaco	Deposición de reflujo	[65]
13	Nanoplatos	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O, diamina, NaOH, H <sub>2</sub> O	Hidrotermal	[66]
14	Nanoagujas	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O, amoníaco	Coprecipitación	[67]
15	Nanocintas	CuCl <sub>2</sub> , NaOH, citrato de sodio	Hidrotermal	[68]
16	Nanopartícula	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , hidrazina	Microondas	[69]

(\*) Ref: Referencia bibliográfica

## 2.4 Óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Existen varias nanoestructuras de hematita que se han estudiado debido a la variación del proceso de síntesis. Las nanoestructuras obtenidas durante el proceso de fabricación dependen de diferentes factores como el método, tipo de precursor, estabilizantes y sustratos [70]. Además, los parámetros de síntesis confieren características a las nanoestructuras obtenidas,

por ejemplo, la variación de temperatura, tiempo de síntesis, etc [71].

➤ **Propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dependiendo de los métodos de fabricación, los bandgaps de la hematita absorben una fracción sustancial del espectro visible. Así, estudios muestran que el pico de absorción a  $\sim 400$  nm y el punto de inflexión  $\sim 540$  nm son asignados a la transición electrónica directa Fe3*d*-3*d* y a la directa O2*p*-Fe3*d* respectivamente [72]. La absorción óptica de la hematita en la región espectral infrarroja es atribuida a la transición indirecta *d*-*d* que involucra bandas de la configuración electrónica *d*<sup>5</sup> del ion Fe<sup>3+</sup>, por tanto, debido a la coincidencia del espectro de absorción y el espectro solar, se considera al  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un material prometedor para el proceso fotoelectrocatalítico de disociación del agua “water splitting” (PEC) [73]. Mishra y colaboradores mostraron que la hematita colecta por encima del 40% de la energía del espectro solar, es estable en soluciones acuosas de pH  $\geq 3$  y es uno de los semiconductores más baratos y disponibles [74].

La hematita presenta una resistividad de  $10^3 - 10^6 \Omega \text{ cm}$  y el transporte del electrón depende mucho de la temperatura, así, la conducción eléctrica se debe a los niveles electrónicos Fe3*d* localizados espacialmente que permiten la transferencia de carga de un átomo de hierro al otro mediante la alternancia de valencias II/III [75]. Solo los 2/3 de las cavidades del octaedro son ocupadas por los átomos de hierro, los cuales tienen una configuración electrónica *d*<sup>5</sup>. De hecho, los electrones y agujeros de la red cristalina reducen su energía al localizarse en un sitio de metal, induciendo la distorsión del entorno. La distorsión del entorno se mueve con la carga migratoria cuando un *e*<sup>-</sup> y *h*<sup>+</sup> migra a un átomo de hierro adyacente. En ese sentido, es fácil comprender la baja conductividad de la hematita [76].

La hematita presenta otras características sobresalientes como la buena estabilidad, hipotoxicidad, bajo costo, comportamiento inerte y propiedades antiferromagnéticas; que fueron consideradas en la síntesis de uniones de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fases  $\alpha$  y  $\gamma$  [77]. Por otro lado, la hematita presenta defectos no favorables como la baja transferencia de carga y la rapidez en desarrollar procesos recombinatorios que se busca disminuir. En la actualidad, muchos trabajos están enfocados en mejorar estas limitaciones estructurales y fotoquímicas a través del control morfológico, modificación superficial, síntesis de heteroestructuras, compósitos y/o dopaje con otros materiales [74].

➤ **Síntesis de nanoestructuras de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La fabricación de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en escala nanométrica de diferentes tamaños y formas como: nanopartículas, nanocubos, nanorods, nanoagujas, nanoestructuras porosas, etc., han sido

fabricados a través de diferentes vías sintéticas que incluyen el método hidrotermal, precipitación química, sol-gel, electroquímico, descomposición térmica, etc. En la Tabla 2.3 se presenta un resumen de las diferentes morfologías sintetizadas a partir de los diferentes métodos de síntesis.

*Tabla 2.3. Métodos de síntesis de nanoestructuras de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

<i>N°</i>	<i>Morfología</i>	<i>Materiales de partida</i>	<i>Método de síntesis</i>	<i>Ref.*</i>
1	Nanoanillos	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, NH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , ácido cítrico, HCl	Hidrotermal	[78]
2	Nanopartículas	FeCl <sub>3</sub> , amoníaco, agua ultrapura	Sol-gel	[79]
3	Nanotubos	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O, NaOH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Template	[80]
4	Nanorods	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> BDC, DMF	Descomposición térmica	[81]
5	Nanoflor	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, amoníaco, O <sub>2</sub> , agua ultrapura	Hidrotermal	[82]
6	Nanocubo	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Al/(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Zn, agua ultrapura	Hidrotermal	[83]
7	Nanopartículas mesoporosas	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, ácido cítrico, Povidona, etilenglicol	Sol-gel	[84]
8	Nanopolvo	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, amoníaco, etanol, agua ultrapura	Precipitación química	[85]
9	Nanorods	FeCl <sub>3</sub> , NaOH	Hidrolisis forzada	[86]
10	Nanoesfera mesoporosas	Fe <sub>(s)</sub> , etilenglicol, NH <sub>4</sub> F, agua ultrapura	Electroquímica	[87]
11	Nanopartículas	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Electroquímica	[88]
12	Nanopartículas forma de huso	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub> , NaOH, agua ultrapura	Solvotermal	[89]
13	Nanopoliedro	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O, NaOH,	Hidrotermal	[90]

(\*) Ref: Referencia bibliográfica

## 2.5 Películas heteroestructuradas de CuO y $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

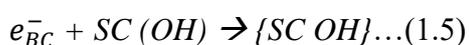
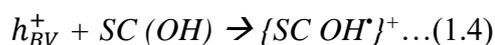
Las películas nanoestructuradas de los óxidos simples CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen actividad fotocatalítica con la capacidad de generar pares electrón- hueco bajo irradiación de la luz solar.

La exposición a luz con igual o mayor energía ocasiona la transferencia de electrones de la BV a la BC dejando huecos positivos en la BV. El mecanismo fotocatalítico se inicia a partir de la fotogeneración de los  $h^+$  en la BV que involucra reacciones de oxidación para generar  $\cdot\text{OH}$  y la fotogeneración de  $e^-$  que involucran reacciones de reducción para generar los radicales  $\text{O}_2^{\cdot-}$  /  $\text{HO}_2^{\cdot}$ . El mecanismo fotocatalítico para semiconductores (SC) se explica en los siguientes pasos, según las ecuaciones (1.3) – (1.10) [51]:

i. *Formación del portador de carga*



ii. *Captura del portador de carga*



iii. *Recombinación del portador de carga*

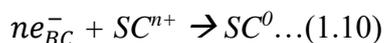


iv. *Simulación de carga en la superficie*



Donde  $\text{O}_x$  y  $\text{Red}$  denotan oxidante y reductor, respectivamente

v. *Reducción de los iones metálicos por  $e_{BC}^-$ , si presenta:*



En la Tabla 2.4 presentamos el resumen de las heteroestructuras binarias conformadas por CuO o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con aplicaciones fotocatalíticas.

**Tabla 2.4.** Películas heteroestructuradas de CuO y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con aplicaciones fotocatalíticas.

<b><i>N°</i></b>	<b><i>Heteroestructura</i></b>	<b><i>Aplicación fotocatalítica</i></b>	<b><i>Método de síntesis</i></b>	<b><i>Ref.*</i></b>
1	CuO/Zn	Degradación poluentes	Spray Plasma de la solución precursora	[91]
2	TiO <sub>2</sub> /CuO	Degradación poluentes	Ultrasonido/Sol-gel	[92]
3	CuO/Cu <sub>2</sub> O	Degradación poluentes	Sputtering	[93]
4	CuO/WO <sub>3</sub>	Reducción de CO <sub>2</sub>	Autoclave	[94]
5	CuO/ZnO	Remoción de metales pesados	Sol-gel	[95]

6	CuO/CdS	Water splitting	Electroquímica	[96]
7	CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Water splitting	Baño químico	[97]
8	CuO/TiO <sub>2</sub>	Water splitting	Electroquímica	[98]
9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub>	Water splitting	Sol-gel	[99]
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Water splitting	Hidrotermal	[100]
11	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / BiVO <sub>4</sub>	Water splitting	Electroquímica	[101]
12	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CdS	Water splitting	Hidrotermal/Baño químico	[102]
13	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /RGO	Degradación poluentes	Autoclave	[103]
14	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub>	Degradación poluentes	Hidrotermal	[104]
15	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LaFeO <sub>3</sub>	Degradación poluentes	Autoclave	[105]
16	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	Remoción de metales	Sol-gel	[106]
17	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /polipirrol	Supercapacitor	Hidrotermal/Electroquímica	[107]
18	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fotooxidación	Spray pirólisis	[108]
19	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Remoción de metales	Sol-gel	[109]
20	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO	Remoción de metales	Deposición en fase líquida	[110]

(\*) Ref: Referencia bibliográfica

Las aplicaciones fotocatalíticas usando heteroestructuras han ido en aumento mostrando mayor tasa de crecimiento a partir del año 2015. En la Figura 2.2 se muestra la evolución de las aplicaciones fotocatalíticas más importantes (fotooxidación de colorantes, reducción de CO<sub>2</sub>, water splitting, degradación de poluentes y remoción de metales pesados) de las heteroestructuras en estos últimos cinco años. La menor tasa de crecimiento de publicaciones de heteroestructuras se observa en la aplicación de remoción de metales pesados. En este sentido, la remoción de metales pesados usando heteroestructuras es una aplicación emergente aún poco explorada que merece ser investigada con mayor énfasis y cuidado.

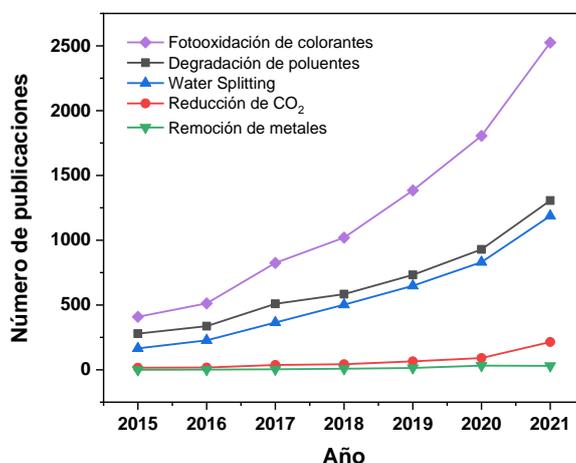


Figura 2.2. Evolución del número de publicaciones referentes a las aplicaciones fotocatalíticas más frecuentes usando heterouniones entre los años 2010 y 2020. Fuente: Elsevier.

### 3 HIPÓTESIS

La síntesis de heteroestructuras de películas delgadas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  y  $\text{CuO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mejoraría el proceso de fotocatalisis para la adsorción de arsénico en comparación con los óxidos simples ( $\text{CuO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) por separado. Esto se debería a la compartición de una misma interfase (heterojunción  $p\text{-}n$  y  $n\text{-}p$ ) que permite: mejorar la separación del par  $e^-/h^+$ , evitar los procesos recombinatorios y la generación de especies radicalarias en la superficie que actuarían como *linkers*\* con las moléculas de arsénico acuoso.

(\*) Entiéndase como *linkers* a moléculas con capacidad de donación de electrones para formar enlaces de tipo covalente con uno o más átomos o iones centrales.

### 4 JUSTIFICACIÓN

#### 4.1 Social

El agua es el recurso máspreciado ya que no es posible prescindir de él como tampoco pueden hacerlo un gran número de especies vivas. Su uso es intensivo en la agricultura, industria y uso doméstico, por tanto, es un recurso indispensable para el desarrollo del ser humano y sociedad. En la actualidad se enfrenta la mayor crisis de agua a nivel mundial, el cambio climático y su contaminación por metales pesados agudiza el problema haciendo desafiante la homeostasis del agua. Particularmente, la contaminación por Arsénico (As) es un tipo de contaminación muy insidiosa debido a su alta toxicidad para el ser humano y muchas otras especies, además, empeora en gran medida la potabilización del agua para el consumo. Se estima que 200 millones de personas a nivel mundial consumen agua contaminada con arsénico [111] por encima de los límites recomendados ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por la Organización de la Salud (OMS) [112]. En el Perú los estándares regulatorios nacionales se basan en el límite recomendado por la OMS; sin embargo, se sabe poco sobre el alcance de la contaminación por arsénico a nivel nacional.

Las fuentes naturales de arsénico en Perú son principalmente depósitos de cobre, zinc y plomo que contienen enargita. Históricamente, Perú, China, Francia, Alemania, México y la ex Unión Soviética han estado entre los principales productores mundiales de arsénico [113]. Perú también es líder mundial en la producción de oro, plata y cobre. Alrededor de 1,6 millones de personas en el país viven a menos de 5 km de las operaciones mineras activas o históricas [114]. Un estudio realizado en la cuenca del río Rímac mostró que los relaves de la mina produjeron concentraciones elevadas de arsénico, cobre y plomo en el río y sus afluentes [115]. También se encontró concentraciones elevadas de arsénico en el agua potable en La Oroya, una pequeña ciudad industrial y varios distritos del sur del país incluyendo Juliaca y Caracoto [116]. A pesar

de la evidencia científica de que las actividades mineras podrían ser perjudiciales para la salud humana, no existen estudios de vigilancia ambiental sistemáticos con una recopilación de datos exhaustiva para la mayoría de las áreas del país donde se realiza la minería.

El ministerio de Salud del Perú es el responsable de la calidad de agua a nivel nacional, sin embargo, no se han realizado intentos sistemáticos para realiza una vigilancia o mitigación del arsénico. El Perú cuenta con una sola planta de tratamiento de arsénico establecida en la ciudad de Ilo en 1982 y uno de los coagulantes a nivel doméstico más utilizado es el sulfito de aluminio, sin embargo, se desconoce el grado de uso del producto en el Perú [117].

Por lo detallado, se revela que el arsénico es una alarmante amenaza para la salud pública que debe abordarse de inmediato. Las altas concentraciones de arsénicos encontradas en secciones del rio Rímac que fluye a través de Lima, así como las encontradas en el agua potable de varias ciudades que no se reconocen propiamente, ponen en riesgo la salud de los peruanos. Por tanto, no se deben escatimar recursos en intentar encontrar herramientas que ayuden a eliminar el arsénico trazal en aguas potables. En ese sentido, desarrollar un material que elimine el arsénico trazal de aguas potables, por debajo del límite permisible, constituye una parte muy importante de la solución que debe tomarse en cuenta, y muy en serio, en torno a la problemática del arsénico.

#### **4.2 Técnica**

El óxido de cobre (CuO) es un semiconductor tipo-*p* con un band gap entre 1.2-2.0 eV [118], mientras que la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es un semiconductor tipo-*n* con un band gap entre 1.9-2.2 eV [119]. Ambos óxidos son comunes en la corteza terrestre, por lo que no representan mayor contaminación en los ecosistemas naturales. Debido a sus band gaps estrechos, tienen la capacidad de absorción en la región visible del espectro solar; los procesos de síntesis de estos óxidos han sido reportados como factibles; además, las sales precursoras involucrada en la mayoría de sus síntesis son ecoamigables con el medio ambiente y de bajo costo en relación a otros óxidos. El CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han presentado actividades fotocatalíticas interesantes y ha sido justamente su extensiva aplicación la que mostró algunos inconvenientes de su uso como, por ejemplo, la baja fotocorriente generada por el CuO y la alta fotooxidación de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en muchos procesos avanzados de oxidación (AOPs, por sus siglas en inglés) [120].

En ese sentido, el diseño y la fabricación de heteroestructuras son de gran utilidad ya que mejoran las propiedades eléctricas, electroquímicas y fotocatalíticas de los materiales, consiguiendo con ello materiales con nuevas propiedades debido a la sinergia de sus componentes. La arquitectura de una heteroestructura, debe considerar un estudio cuidadoso de

las propiedades ópticas, eléctricas y electrónicas de los materiales de partida para superar sus limitaciones primigenias.

Con la finalidad de mejorar las deficiencias que presentan los óxidos CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la fabricación de una heteroestructura de tipo II conformada por ambos óxidos originaría la migración (generando una separación espacial: unión *p-n*) de las cargas fotogeneradas (bajo la radiación solar), es decir, los  $e^-$  serán acumulados en el semiconductor CuO, mientras que los  $h^+$  serán acumulados en el semiconductor  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este fenómeno se deberá a la relación entre las bandas de los semiconductores, y principalmente debido a sus niveles de Fermi. La separación espacial impide la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas, de este modo, ambos semiconductores con posiciones de bandas apropiadas actuarían como un “secuestrador” de  $e^-$  y  $h^+$ , permitiendo que estas cargas puedan reaccionar por separado [121]. Las reacciones más importantes involucran la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), principalmente el radical hidroxilo que es el agente oxidante mayoritario responsable de AOPs [122], que son en gran medida las responsables de la adsorción de contaminantes como el arsénico. Por tal motivo, la fabricación de una heteroestructura a partir de la disposición de los semiconductores de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representa una propuesta promisoría que merece ser explorada.

Finalmente, hay que destacar que, si bien es cierto el uso de las heteroestructuras ha ido creciendo en los últimos años y hoy en día tiene gran atención, es todavía un área en desarrollo y aún tiene un camino largo por recorrer. Particularmente la fabricación de heteroestructuras a partir de óxidos (en sistemas 2D) a través de métodos de síntesis que mantengan un equilibrio coherente entre la calidad y el costo, es aún reducido. Por tanto, es totalmente necesario su mayor estudio con la finalidad de lograr descubrimientos de materiales con propiedades mejoradas y/o con una mayor diversidad de aplicaciones fotocatalíticas que puedan constituir una herramienta para enfrentar la crisis mundial del agua.

## 5 OBJETIVOS

### 5.1 General

Sintetizar y caracterizar las películas delgadas de heteroestructuras tipo  $p-n$  (CuO/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO) mediante la técnica de dip-coating. Estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, y su actividad fotocatalítica en la adsorción de As (III) en sistemas acuosos.

### 5.2 Específicos

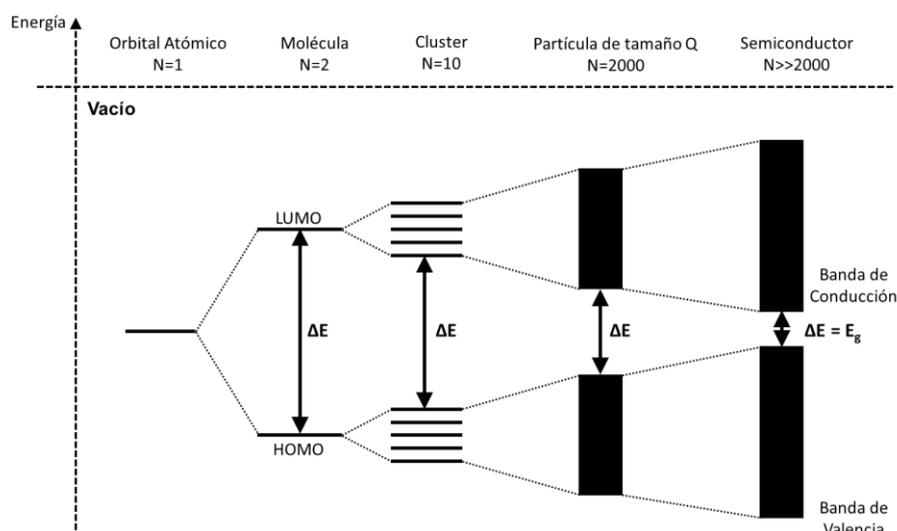
- Sintetizar películas delgadas de semiconductores tipo  $p$  (CuO) y tipo  $n$  ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de diferente espesor sobre el sustrato conductor FTO usando la técnica de Dip-coating.
- Sintetizar películas delgadas de heteroestructuras de diferente espesor tipo  $n-p$  ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO) y  $p-n$  (CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sobre el sustrato conductor FTO usando la técnica de Dip-coating.
- Caracterizar las películas delgadas de diferente espesor de los semiconductores  $p$ ,  $n$  y las heteroestructuras  $n-p$  y  $p-n$  por técnicas como FTIR, Raman, DRX, FE-SEM, AFM, XPS, fotoluminiscencia y técnicas electroquímicas.
- Evaluar la actividad de adsorción traza de As (III) en sistemas acuosos para los semiconductores  $p$ ,  $n$  y las heteroestructuras  $n-p$  y  $p-n$ .
- Estudio de la cinética y planteamiento del mecanismo de adsorción de As (III).

## 6 MARCO TEÓRICO

### 6.1 Semiconductores

Los materiales pueden ser clasificados como conductores, semiconductores y aislantes de acuerdo a su conductividad. Los conductores son materiales que tienen alta conductividad eléctrica en orden de  $10^7 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , los aislantes son caracterizados por la baja conductividad eléctrica (generalmente menores a  $10^{-10} \Omega \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que los semiconductores tienen una conductividad en el rango de  $10^{-6}$  a  $10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$  [123]. Las características eléctricas de los semiconductores son especialmente útiles en la construcción de dispositivos electrónicos (diodos, transistores, celdas fotovoltaicas, etc.) y en aplicaciones que envuelven procesos fotocatalíticos [124].

Las propiedades eléctricas de un semiconductor son resultado de su estructura electrónica, que puede ser descrita por el modelo de bandas de energía. El origen de las bandas en sólidos puede ser comprendida a partir de una extensión de la teoría del orbital molecular (OM). De acuerdo con la teoría OM, la combinación lineal de dos orbitales atómicos origina dos orbitales moleculares de energías distintas, uno de enlace y otro de antienlace [125]. Un sólido, sin embargo, está formado por la unión de un número virtualmente infinito de átomos ( $N$ ), lo que conlleva a la superposición de orbitales adyacentes para la formación de enlaces. De esta manera, conforme los átomos se aproximan para la formación de un sólido, mayor cantidad de orbitales moleculares son generados, dando origen a un conjunto de orbitales no degenerados que constituyen una banda [126]. En la Figura 6.1 se muestra el cambio de la estructura electrónica de un semiconductor compuesto por  $N$  unidades monoméricas que aumentan a 2000. La disposición de la energía electrónica está representada en tres regiones: banda de conducción (BC), banda de valencia (BV) y la banda prohibida o band gap ( $E_g$ ).



**Figura 6.1.** Formación de bandas electrónicas a partir de la unión de  $N$  unidades atómicas [127].

Debido a la diferencia energética entre orbitales de enlace y antienlace aparece la banda prohibida o band gap que es la extensión de las bandas consecutivas y la diferencia de los tipos de orbitales que las constituyen [126].

La ocupación de las bandas puede ser descrita por la función de Fermi, que determina la probabilidad de un estado de energía E de estar ocupado por un  $e^-$  libre [128].

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/K_bT}} \quad \dots(6.1)$$

En ecuación (6.1), T es la temperatura absoluta en Kelvin,  $K_b$  es la constante de Boltzman (aproximadamente  $1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) y  $E_F$  es el nivel de Fermi. El  $E_F$  es un nivel energético de referencia del material siendo un parámetro importante en la predicción de su comportamiento eléctrico [129]. De acuerdo con esta función, a la temperatura de 0 K, la probabilidad de ocupación de un estado con energía inferior a  $E_F$  es de 100% ( $F = 1$ ). Por otro lado, para niveles con energía superior a  $E_F$ , la posibilidad de ocupación es nula. A medida que la temperatura aumenta, los  $e^-$  puede adquirir energía suficiente para ocupar estados energéticos por encima del nivel de Fermi [128]. El electrón en la banda de valencia puede ser excitado térmicamente u ópticamente. La magnitud y el proceso de absorción de energía depende de la estructura de bandas del semiconductor.

La conductividad en sólidos resulta de la movilidad de portadores de carga, en respuesta a un campo eléctrico aplicado [123]. La Figura 6.2 esquematiza la representación de la estructura de metales, aislante y semiconductores a 0 K. En metales, generalmente hay un solapamiento de bandas (Figura 6.2a), así los  $e^-$  de la BV pueden transitar con facilidad a la BC. Las estructuras de los semiconductores y aislantes son similares en la BV, sin embargo, el  $E_g$  de los semiconductores es menor (Figura 6.2b y 6.2c). De este modo, algunos estados inferiores en la BC de los semiconductores son más accesibles para los  $e^-$  de la BV a temperaturas de 0 K [130].

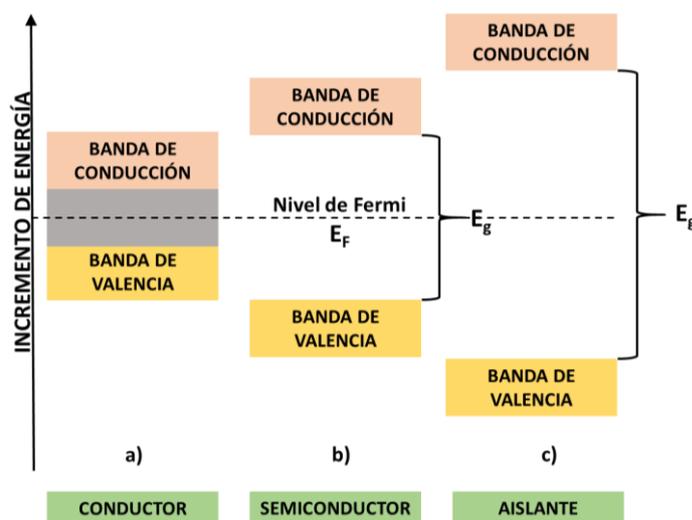


Figura 6.2. Diagramas de bandas típicas para a) metales, b) semiconductor y c) aislante.

## 6.2 Fotocatálisis de semiconductores

Cuando un semiconductor es iluminado con fotones con energía igual o mayor que el band gap del semiconductor, un electrón es promovido de la BV a la BC, dejando un hueco en la BV (Figura 6.3). Los electrones de la banda de conducción del estado excitado y los huecos son cinéticamente y termodinámicamente favorecidos para la recombinación y disipar la energía en forma de calor o luz emitida. Sin embargo, cuando los electrones y huecos migran a la superficie del semiconductor sin recombinarse pueden desarrollar procesos electroquímicos con especies absorbidas en la superficie del semiconductor. Los electrones fotogenerados actúan como agentes reductores mientras los huecos actúan como agentes oxidantes. La capacidad redox del par electrón/hueco puede ser usada en aplicaciones fotocatalíticas de remediación de agua/aire y producción de hidrógeno [131].

La reacción fotocatalítica de semiconductores puede ser descrita por tres procesos elementales: 1) excitación del fotón, 2) migración de las especies fotogeneradas y 3) reacciones químicas superficiales, ver Figura 6.3. Los huecos fotogenerados juegan un rol importante en la descomposición oxidativa de poluentes ambientales, mientras que los electrones juegan un rol importante en la reducción del agua que permite la producción de hidrógeno, reducción de  $\text{CO}_2$  y producción de alcoholes.

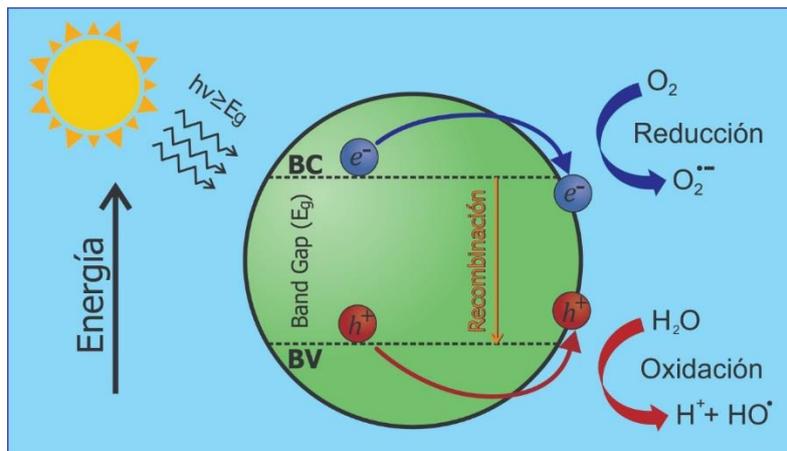


Figura 6.3. Ilustración del mecanismo fotocatalítico de un semiconductor.

## 6.3 Fotocatalizadores y los requerimientos en fotocatalisis

La posición de los bordes de banda de los semiconductores es uno de los parámetros más importantes y útiles que deben considerarse al momento de usar fotocatalizadores. El conocimiento de la posición de bandas o banda plana son útiles para indicar las limitaciones termodinámicas para las fotoreacciones que pueden ser llevadas a cabo con la carga de los portadores. La capacidad de un semiconductor para someterse a la transferencia de portadores de carga fotoinducidas para adsorber especies en su superficie está gobernada por la posición

de las bandas de energía del semiconductor y los potenciales redox de las especies adsorbidas. El nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción es en realidad el potencial de los fotoelectrones mientras que el nivel de energía en la parte superior de la banda de valencia determina la capacidad oxidante de los fotohueco, cada valor refleja la capacidad del sistema para promover reducciones u oxidaciones respectivamente.

Un primer criterio de un buen semiconductor fotocatalítico para la degradación de un compuesto orgánicos es que el potencial redox del par  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$  ( $\text{HO}^\bullet \rightleftharpoons \text{OH}^\bullet + e^-$ ,  $E^\circ = -2.8 \text{ V}$ ) se encuentre dentro del band gap del material y sea estable durante periodos prolongados de tiempo. Un fotocatalizador debe tener las siguientes características: i) fotoactivo; ii) tener la capacidad de utilizar luz visible y/o UV- cercano ( $420 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ); iii) química y biológicamente inerte; iv) fotoestable (no propenso a la corrosión fotoanódica); v) barato y vi) no tóxico.

Las posiciones de las bandas borde de los semiconductores generalmente utilizados se presentan en la Figura 6.4. Se debe notar que la estructura electrónica del bulk del semiconductor cambia levemente con la presión y temperatura, sin embargo, el pH del electrolito utilizado influye en la posición de las bandas borde de los semiconductores en comparación con los potenciales redox del adsorbato.

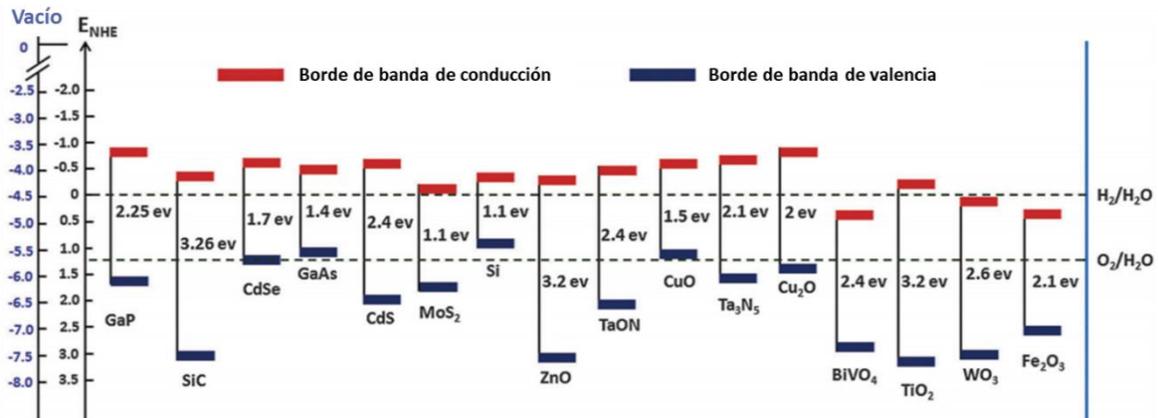


Figura 6.4. Posición de las bandas de los semiconductores más utilizados en solución acuosa a  $\text{pH} = 1$  [70].

## 6.4 Heteroestructuras de semiconductores

### ➤ Heteroestructuras

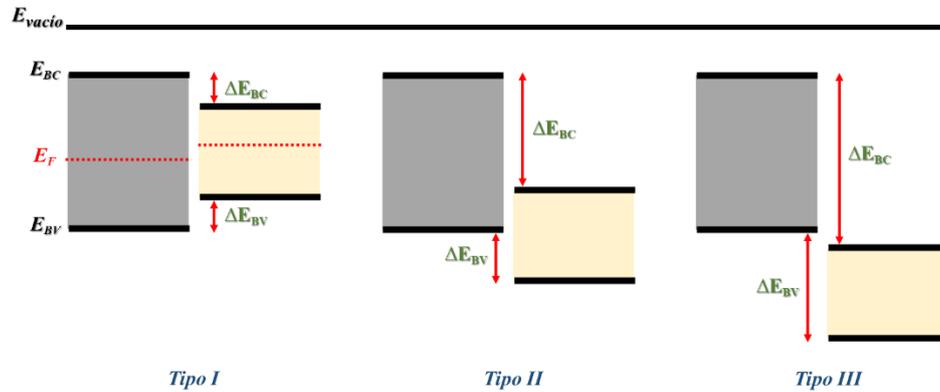
Una heteroestructura es un sistema en el cual los materiales de diferentes composiciones o estructuras comparten la misma interfase, denominada heterojunción. Este sistema permite el control de diversos parámetros fundamentales como el band gap, movilidad efectiva de portadores de masa y carga, índice de refracción y otros [132]. La heterojunción puede ser definida como una interfase entre dos materiales en estado sólido, incluyendo estructuras cristalinas y amorfas de materiales semiconductores, conductores y aislantes. El

comportamiento de una heteroestructura de semiconductores depende del band gap, afinidad electrónica y de las posiciones de las BC y BV de los semiconductores constituyentes [133]. Las heteroestructuras pueden ser clasificadas basadas en los materiales usados para prepararlas en cinco categorías: i) heterojunción metal o semimetal/semiconductor; ii) heterojunción semimetal/aislante; iii) heterojunción semiconductor/semiconductor; iv) heterojunción semiconductor/aislante; y v) heterojunción metal/semiconductor. Entre ellas, la heterojunción semiconductor/semiconductor ha causado mucho interés por los investigadores debido a su aplicación en procesos recombinatorios y su fotoactividad en luz visible [134]. De hecho, las heterojunciones bien diseñadas mejoran la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados siendo transferidos a la superficie para involucrarse en las reacciones electroquímicas. La mayoría de dispositivos electrónicos están constituidos por uniones  $p-n$ . La mayoría de estos dispositivos involucran estructuras semiconductoras constituidas por múltiples capas nanoestructuras y/o heterojunciones de semiconductores  $p-n$ . Las uniones  $p-n$  están formadas por dos regiones, una de tipo  $p$  (región donde los portadores de carga mayoritarios son los huecos,  $h^+$ ) y otra de tipo  $n$  (región donde los portadores de carga mayoritarios son los electrones,  $e^-$ ).

#### ➤ Tipos de heteroestructuras

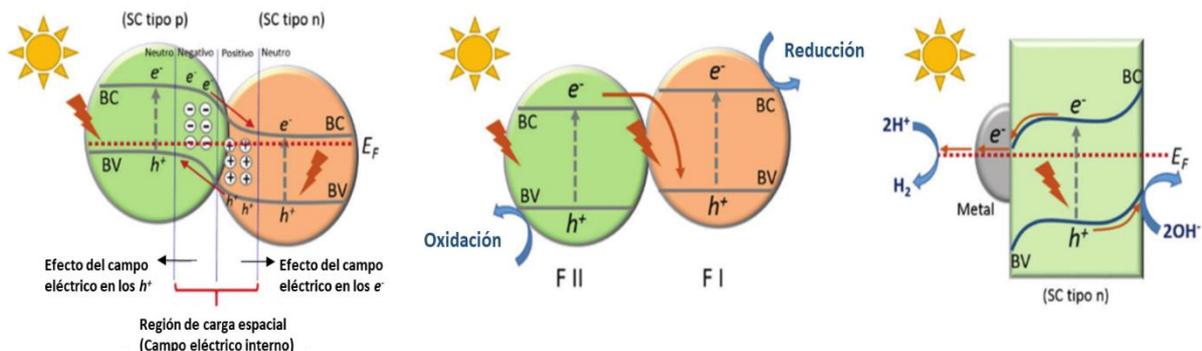
La combinación de diferentes semiconductores resulta en diferentes tipos de heteroestructuras dependiendo de sus características electrónicas. La aplicación de una heteroestructura para un determinado proceso está relacionada con el sentido de la migración de cargas en la interfase entre los materiales, debido a la diferencia de energía potencial entre las bandas BC y BV [135]. Las heteroestructuras son clasificadas en tres tipos: tipo I (gap montado o straddling gap), tipo II (gap escalonado o staggered gap) y tipo III (gap roto o broken gap); de acuerdo con la relación entre las bandas de energía de los materiales constituyentes, como se muestran en la Figura 6.5. Para la heteroestructura de tipo I, la BC y la BV de uno de los semiconductores son respectivamente superior e inferior a las bandas correspondientes del otro semiconductor. Por tanto, bajo la irradiación de luz, los  $e^-$  y  $h^+$  se acumulan en los niveles de BC y BV del semiconductor con menor  $E_g$ . Como los  $e^-$  y  $h^+$  se acumulan en el mismo semiconductor, no pueden ser efectivamente separados, por tanto, no es adecuado para la aplicación en fotocatalisis [136]. En la heteroestructura de tipo II, la migración de cargas fotogeneradas puede ocurrir en los sentidos opuestos, esto significa, los  $e^-$  son acumulados en un semiconductor, mientras que los  $h^+$  son acumulados en el otro semiconductor. Este fenómeno ocurre debido a la relación entre las bandas de los semiconductores, y principalmente debido a los niveles de

Fermi. Esa separación espacial impide la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas. Un semiconductor con posiciones de bandas apropiadas actúa como secuestrador de  $e^-$  y  $h^+$ , permitiendo que estas cargas puedan reaccionar por separado [121]. La arquitectura de la heteroestructura de tipo III es similar a la de tipo II, sin embargo, no hay superposición de los band gap's, siendo así inadecuada para las aplicaciones fotocatalíticas.



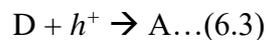
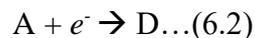
**Figura 6.5.** Diferentes tipos de heterojunciones entre semiconductores.  $E_{vacío}$  es el punto de referencia de energía;  $E_{BC}$  es la energía necesaria de la BC;  $E_{BV}$  es la energía de la BV y  $E_F$  denota la energía de Fermi.

Existen, además, otros tipos de heteroestructuras tales como: unión  $p-n$ , esquema-Z y unión Schottky, ver Figura 6.6. Una heterojunción  $p-n$  está formada por la combinación de un semiconductor de tipo  $p$  con otro de tipo  $n$ . En este tipo de heteroestructura, antes de la irradiación de luz, los  $e^-$  del semiconductor de tipo  $n$  tienden a difundirse a través de la interfase  $p-n$  hacia el semiconductor de tipo  $p$ , dejando una especie cargada positivamente. Simultáneamente, los  $h^+$  del semiconductor de tipo  $p$  se difunden hacia el semiconductor de tipo  $n$ , dejando una especie cargada negativamente. Se difunden los  $e^-$  y  $h^+$  hasta que el equilibrio del nivel de Fermi del sistema sea alcanzado. Como resultado, un campo eléctrico interno es generado en la región próxima a la interfase  $p-n$ . Los  $e^-$  y  $h^+$  fotogenerados en los semiconductores del tipo  $p$  y  $n$  migrarán bajo la influencia del campo interno para la BC del semiconductor de tipo  $n$  y para la BV del semiconductor de tipo  $p$ , respectivamente, lo que resulta en la separación espacial y aumento de tiempo de vida de las cargas.



**Figura 6.6.** Ilustración esquemática de la separación de cargas fotogeneradas: en una heterojunción  $p-n$ , esquema Z y unión Schottky [137].

La unión Schottky, por su parte, está formado por un metal disperso sobre un semiconductor de tipo  $n$  o  $p$ , y es comúnmente utilizado para inducir la separación de carga efectiva en dispositivos optoelectrónicos, fotocatalizadores o celdas fotoelectroquímicas [121,138]. En este sistema, así como en las heteroestructuras de tipo  $p-n$ , se genera un campo eléctrico que facilita la separación de los  $e^-$  y  $h^+$ . En la mayoría de trabajos, reportados en la literatura, esa estructura es referida apenas como un fotocatalizador con un co-catalizador depositado en su superficie. Las heterojunciones descritas son eficientes en la mejora de separación de  $e^-$  y  $h^+$  fotogenerados, la capacidad de oxido-reducción de la heteroestructura puede ser baja, ya que los procesos de óxido y reducción ocurrirán en el semiconductor con los menores potenciales de reducción y oxidación, respectivamente. En ese sentido, se propone el uso del esquema-Z por Allen J. Bard en 1979 a fin de maximizar los potenciales redox de los sistemas de heterojunción [139]. Un sistema fotocatalítico con esquema-Z está compuesto por dos semiconductores, fotocatalizador I (FI) y fotocatalizador II (FII), y un par aceptor/donador de  $e^-$  (A/D). FI y FII no son puestos en contacto físico. Durante la reacción fotocatalítica, los  $e^-$  fotogenerados migran de la BC del FII, con mayor potencial de oxidación, hacia la BV del FI, con mayor potencial de reducción, a través del par A/D conforme las siguientes reacciones redox:



Específicamente, A es reducido a D (o simplemente  $A^-$ ) al reaccionar con los  $e^-$  fotogenerados de la BC del FII, y en seguida, D ( $A^-$ ) es oxidado a A por los  $h^+$  de la BV del FI. De esta forma, los  $e^-$  se acumulan en el FI y los  $h^+$  se acumulan en el FII simultáneamente. No obstante, los mediadores de  $e^-$  necesarios para conducir la migración de los  $e^-$  en el esquema-Z son caros y raros, lo que limita las aplicaciones a gran escala de estos fotocatalizadores [140].

En este apartado, nos enfocaremos en la descripción cualitativa y eléctrica de uniones  $p-n$ .

### ➤ **Junción $p-n$**

Llamamos unión  $p-n$  a la capa fina de transición que se forma cuando se juntan la región  $p$  y región  $n$  de los semiconductores. El espesor de la capa de transición depende del tipo de fabricación de los semiconductores y se encuentra en el rango de 10 – 1000 nm [141].

Una buena aproximación de la situación consiste en suponer que el campo eléctrico y transporte de portadores de carga varían en una dirección ( $x$ : coordenada espacial). En una unión ideal, la variación de la concentración de portadores de carga es abrupta, mientras que en la realidad esta variación es gradual. Por tanto, en una unión real, la diferencia de densidad de carga ( $N_a - N_d$ ) pasa gradualmente de positiva en la región  $p$  a la región negativa en la región  $n$ , donde  $N_a$

representa la densidad de átomos aceptores y  $N_d$ , la densidad de átomos donadores. Consideremos que al inicio las regiones  $p$  y  $n$  del material semiconductor están físicamente separadas, antes de la formación de la unión. Cuando los dos semiconductores son puestos en contacto, formando una unión  $p-n$ , la configuración electrónica del material pierde el equilibrio. Así, debido a la mayor cantidad de electrones en relación a los huecos del lado  $n$ , existirá una difusión de electrones del lado  $n$  hacia el  $p$ . Análogamente, existirá una difusión de huecos del lado  $p$  hacia el  $n$  [142]. Este proceso de difusión de cargas de un lado al otro produce dos capas de carga (llamada región espacial de carga o depleción) que, generalmente son formadas por especies ionizadas, donadoras del lado  $n$  y aceptoras del lado  $p$ , ver Figura 6.7a. La Figura 6.7b muestra la distribución de densidad de carga por volumen en la unión  $p-n$  asumiendo la idealidad de la unión y la separación abrupta de cargas. En ese sentido, para un  $-x_p < x < 0$ , la densidad de carga será negativa (región  $p$ ) mientras que, para  $0 < x < x_n$ , la densidad de carga será positiva (región  $n$ ) [142].

Debido a la separación de densidad de carga negativa y positiva, en la región de depleción se crea un campo eléctrico  $E$ , determinado por la ecuación de Poisson, según:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon_s} = -\frac{dE(x)}{dx} \dots (6.4)$$

Donde  $\phi(x)$  es el potencial eléctrico,  $E(x)$  es el campo eléctrico,  $\rho(x)$  es la densidad de carga por volumen, y  $\epsilon_s$  es la permitividad del semiconductor. Las densidades de carga son:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= -eN_a & -x_p < x < 0 \\ \rho(x) &= -eN_d & 0 < x < x_n \end{aligned}$$

El campo eléctrico en la región  $p$  está determinada por la ecuación integral:

$$E = \int \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} dx = - \int \frac{e N_a}{\epsilon_s} dx = \frac{-e N_a}{\epsilon_s} x + C_1 \dots (6.5)$$

Donde la constante de integración  $C_1$  es determinada cuando  $E = 0$  a  $x = -x_p$ .

En la región  $n$ , el campo eléctrico está determinado por:

$$E = \int \frac{e N_d}{\epsilon_s} dx = \frac{-e N_d}{\epsilon_s} x + C_2 \dots (6.6)$$

Donde la constante de integración  $C_2$  es determinada cuando  $E = 0$  a  $x = -x_n$ .

El campo eléctrico es continuo hasta  $x = 0$ , en la cual, ambas ecuaciones para las regiones  $n$  y  $p$  se igualan:  $N_a x_p = N_d x_n$

En la Figura 6.7c se muestra el campo eléctrico en la región de depleción. La dirección del campo eléctrico va de la región  $n$  hacia la  $p$ . Para una unión ideal, el campo eléctrico es una función lineal de distancia a lo largo de la unión, siendo la magnitud máxima exactamente en

el punto de unión de ambas regiones  $p$  y  $n$  [142].

El potencial de la junción es encontrado por integración del campo eléctrico. En la región  $p$ , tenemos:

$$\phi(x) = - \int E(x) dx = \int \frac{-eN_a}{\epsilon_s} (x + x_p) dx \dots (6.7)$$

ó

$$\phi(x) = \frac{eN_a}{\epsilon_s} \left( \frac{x^2}{2} + x_p \cdot x \right) + C_1' \dots (6.8)$$

donde la constante de integración  $C_1'$  es:

$$C_1' = \frac{eN_a}{2\epsilon_s} x_p^2$$

El potencial en la región  $n$  está determinado por:

$$\phi(x) = \int \frac{eN_d}{\epsilon_s} (x_n - x) dx \dots (6.9)$$

ó

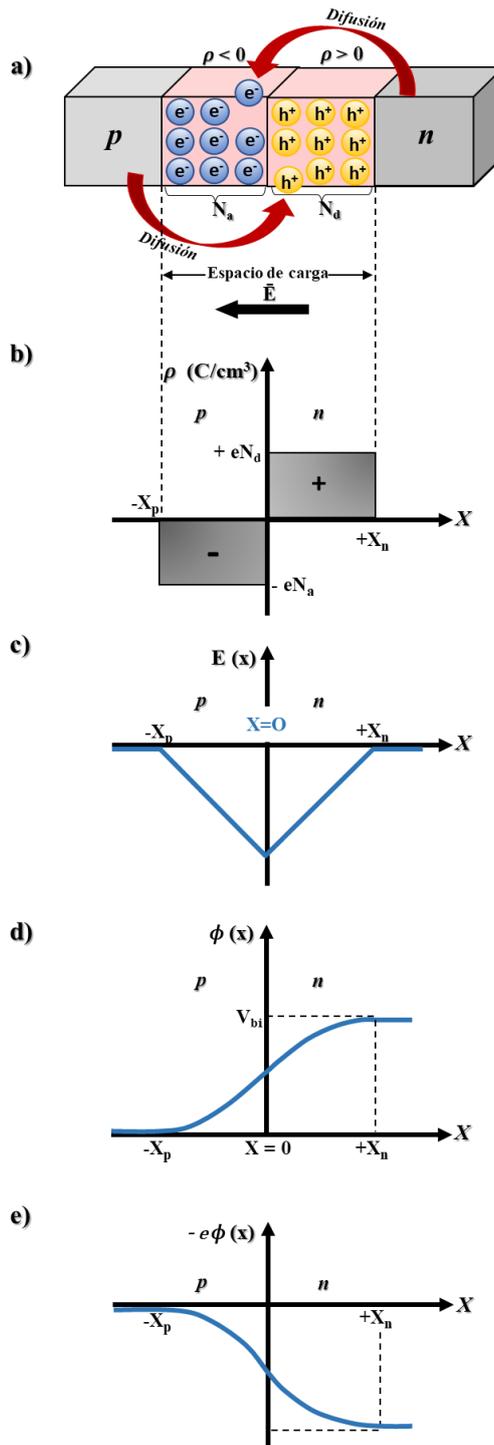
$$\phi(x) = \frac{eN_d}{\epsilon_s} \left( x_n \cdot x - \frac{x^2}{2} \right) + C_2' \dots (6.10)$$

donde la constante de integración  $C_2'$  es:

$$C_2' = \frac{eN_d}{2\epsilon_s} x_p^2$$

En la Figura 6.7d se dibuja el potencial a través de la junción así mismo, se muestra la dependencia cuadrática sobre la distancia. La magnitud del potencial a  $x = x_n$  es igual a la barrera de potencial incorporada (built-in) denotada como  $V_{bi}$ .

La energía potencial de un electrón está dada por  $E = -e\phi$ , lo cual significa que la energía potencial del electrón varía como una función cuadrática de la distancia a través de la región de carga espacial [142], ver Figura 6.7e.

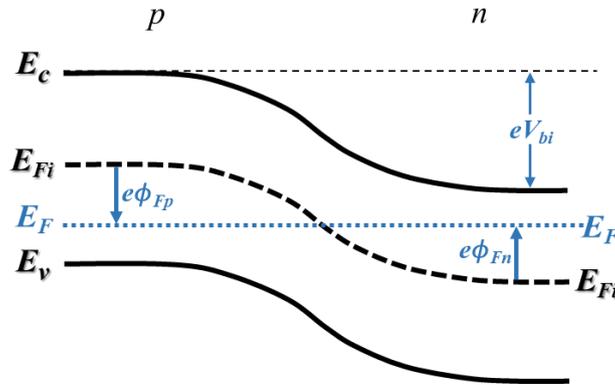


**Figura 6.7.** a) Difusión de los portadores de carga, b) densidad del espacio de carga, c) campo eléctrico, d) potencial eléctrico y e) energía potencial del electrón en el espacio de carga para uniones con separación abrupta de cargas (junción ideal).

➤ **Barrera de potencial incorporada (Built-in)**

La unión  $p$ - $n$  se mantiene en equilibrio cuando no aplicamos un potencial a través de esta, por tanto, la energía del nivel de Fermi es constante a través del sistema. La Figura 6.8 muestra el diagrama de energía para la unión  $p$ - $n$  en equilibrio térmico. Las energías de las bandas de

conducción y valencia se curvan (bending) a lo largo de la región del espacio de carga, así como las energías de Fermi de las regiones  $n$  y  $p$ . El nivel de Fermi,  $E_F$ , está localizado cerca de la banda de conducción para el material de tipo  $n$ , mientras que, para el material tipo  $p$ , está localizado cerca de la banda de valencia [142], ver Figura 6.8.



**Figura 6.8.** Diagrama de energía de bandas de la unión en equilibrio térmico.

Los electrones en la banda de conducción de la región  $n$  tienen una barrera de potencial al tratar de moverse hacia la banda de conducción de la región  $p$ . Esta barrera de potencial es conocida como *barrera de potencial incorporada* (built-in potential barrier en inglés) denotada por  $V_{bi}$ . El  $V_{bi}$  mantiene en equilibrio a la gran cantidad de electrones en la región  $n$  con la menor cantidad de electrones en  $p$ , y también a la gran cantidad de huecos en la región  $p$  con la menor cantidad de huecos en la región  $n$ .

El nivel intrínseco de Fermi es equidistante de la banda de conducción de borde en la unión; así, el  $V_{bi}$  puede ser determinado como la diferencia entre los niveles intrínsecos de las regiones  $p$  y  $n$ . Podemos definir los potenciales como  $\phi_{Fn}$  y  $\phi_{Fp}$ , entonces tenemos:

$$V_{bi} = |\phi_{Fn}| + |\phi_{Fp}| \dots (6.11)$$

En la región  $n$ , la concentración del electrón en la banda de conducción está dada por:

$$n_0 = N_c \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \dots (6.12)$$

la cual puede ser escrita como:

$$n_0 = n_i \exp\left[\frac{(E_F - E_{Fi})}{kT}\right] \dots (6.13)$$

donde  $n_i$  y  $E_{Fi}$  son la concentración intrínsecos de portadores y la energía de Fermi intrínseca respectivamente. Podemos definir el potencial  $\phi_{Fn}$  en la región  $n$  como:

$$e\phi_{Fn} = E_{Fi} - E_F \dots (6.14)$$

Reemplazando, podemos reescribir la ecuación como:

$$n_0 = n_i \exp\left[\frac{-(e\phi_{Fn})}{kT}\right] \dots (6.15)$$

Tomando el log natural en ambos lados de la ecuación, además  $n_0 = N_d$ , obtenemos:

$$\phi_{Fn} = -\frac{kT}{e} \ln \left[ \frac{N_d}{n_i} \right] \dots (6.16)$$

Análogamente, en la región  $p$ , la concentración de huecos está dada por:

$$\phi_{Fp} = +\frac{kT}{e} \ln \left[ \frac{N_a}{n_i} \right] \dots (6.17)$$

Finalmente, la barrera de potencial incorporado para la unión es determinada al sustituir  $\phi_{Fn}$  y  $\phi_{Fp}$  en la ecuación (6.11) resultando:

$$V_{bi} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) = V_t \ln \left( \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \dots (6.18)$$

donde  $V_t = kT/e$  y se define como el voltaje térmico.

### 6.5 Flexión de banda (band bending)

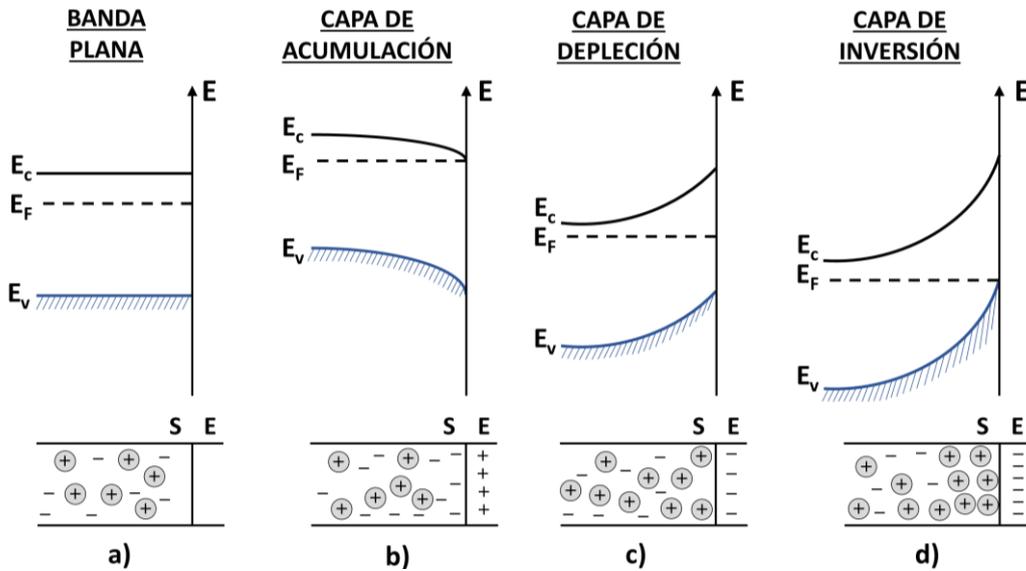
Cuando un semiconductor entra en contacto con otra fase (i.e. líquida, gas o metal) exhibe un diferente nivel de Fermi o potencial redox, la carga eléctrica en la interfase es distribuida a fin de igualar el potencial químico entre el semiconductor y la segunda fase induciendo así la formación de la segunda capa [143]. La transferencia de los portadores de carga “móviles” entre el semiconductor y la fase de contacto o el capturador de portadores de carga en los estados superficiales de la interfase, produce una región espacial de carga que da como resultado la flexión de la banda del semiconductor.

El efecto de la flexión de banda influye la tasa de separación y recombinación de los portadores de carga foto inducidos, así como la afectación en la eficiencia fotocatalítica. El campo eléctrico en la región espacial de carga facilita particularmente la separación de los pares  $e^-h^+$  fotogenerados y dificulta el proceso de recombinación [144]. Dependiendo de la segunda fase, la banda de flexión puede ser clasificada como flexión de banda por: i) metal/semiconductor, ii)  $p/n$  semiconductor también llamada  $p-n$  unión, iii) semiconductor/electrolito, iv) estados superficiales y v) efecto de campo. La banda de flexión producida por  $p-n$  unión fue discutida en el apartado anterior, por tanto, en esta sección solo nos ocuparemos de la banda de flexión inducida por el electrolito y por los estados superficiales (iii y iv).

#### ➤ Flexión de banda semiconductor/electrolito

Cuando un semiconductor es puesto en contacto con un electrolito, el potencial electroquímico de las dos fases debe ser la misma. El potencial electroquímico de la solución es determinado por el potencial redox de la solución electrolítica, y el potencial redox del semiconductor es determinado por el nivel de Fermi. Si el potencial redox de la solución y el nivel de Fermi no

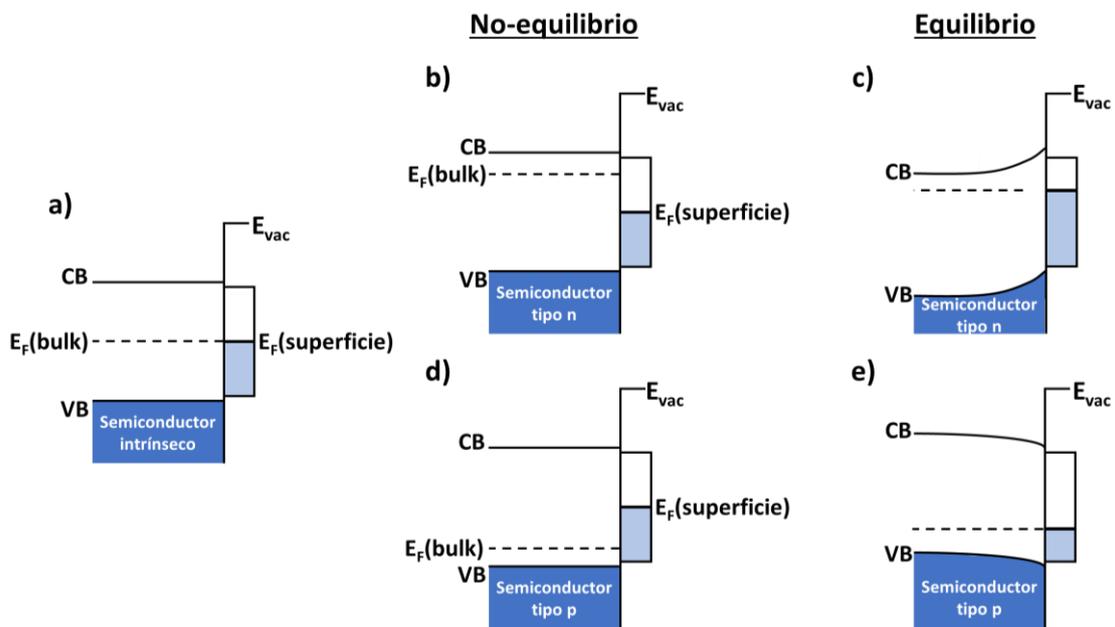
están alineados en el mismo nivel de energía, un movimiento de cargas entre el semiconductor y la solución será requerida a fin de equilibrar ambas fases [145]. Si asumimos que no se tiene difusión de iones a través de la interfase semiconductor/electrolito, los electrones serán los únicos portadores de carga capaces de migrar a través de la interfase en ambas direcciones. La transferencia de carga eléctrica produce una región sobre cada lado de la unión donde la distribución de carga difiere del bulk del material denominada región espacial de carga. Dentro de la región espacial de carga, un campo eléctrico es creado que refleja la flexión de los bordes de banda. Dentro de la región, las bandas de valencia y conducción son dobladas. La formación de la región espacial de carga y por tanto la flexión de los bordes de banda dependen de la posición del nivel de Fermi del semiconductor con respecto al potencial redox del electrolito. Cuatro tipos de situaciones de región espacial de carga para un semiconductor tipo  $n$  en contacto con un electrolito pueden ser considerados como se muestran en la Figura 6.9. El primer sistema es conocido como el caso de la *banda plana* (Flat band), Figura 6.9a, no existe espacio de carga en la región de la banda plana del semiconductor y el electrodo está al mismo potencial de la banda plana. En este caso, el semiconductor contiene una distribución de carga uniforme. El segundo sistema es conocido como el caso de la *capa de acumulación*, ver Figura 6.9b. Aquí las cargas positivas de la zona del electrolito aparecen en la región de interfase y los electrones del semiconductor se acumulan en esa región de modo que inducen un incremento en la densidad de electrones libres y una disminución de la densidad de huecos libres. Los bordes de la banda del semiconductor se doblan hacia abajo a medida que se acerca a la unión como resultado de la disminución de la energía potencial de los electrones que se mueven hacia la capa externa cargada positivamente. El tercer sistema es conocido como *capa de depleción*, ver Figura 6.9c. Aquí las cargas negativas de la zona del electrolito aparecen en la región de interfase y las cargas positivas del semiconductor se empiezan a acumular cerca a esta región causando una disminución en la densidad del electrón libre y un incremento en la densidad de huecos libres. Los bordes de bandas del semiconductor se doblarán hacia arriba conforme se acerque a la superficie. El cuarto sistema es conocido como *capa de inversión*, ver Figura 6.9d. Aquí la depleción del semiconductor debido a la migración de la mayoría de portadores de carga en la superficie se extiende hacia la parte superior de la banda de valencia y el nivel de Fermi disminuye por debajo del nivel intrínseco. La región de la superficie del semiconductor en la interfase parece ser de tipo  $p$ , mientras que la mayor parte todavía presenta un comportamiento de tipo  $n$ .



**Figura 6.9.** Formación de la región de espacio de carga y flexión de bandas para semiconductor tipo n/electrolito. a) Flat band, b) capa de acumulación, c) capa de depleción y d) capa de inversión [146].

➤ **Flexión de banda por estados superficiales**

En la superficie de un semiconductor, los estados superficiales pueden existir debido a la terminación de la periodicidad de la red en la superficie. La banda de flexión inducida por los estados inducidos se muestra en la Figura 6.10.



**Figura 6.10.** Esquema de los niveles de energía cerca de la superficie del semiconductor bulk a) intrínseco; b) tipo n en el no equilibrio, c) tipo n en el equilibrio, d) tipo p en el no equilibrio y e) tipo p en el equilibrio y su superficie [144].

Los electrones desapareados en los enlaces de los átomos de la superficie interactúan entre sí formando un estado electrónico con una energía de banda estrecha del band gap del semiconductor. En la Figura 6.10a, asumimos que el estado de la superficie está medio lleno y a la mitad del band gap. Cuando el semiconductor es intrínseco, el nivel de Fermi del bulk

( $E_F(\text{bulk})$ ) también está localizado en la mitad del band gap y es igual en energía al nivel de Fermi de la superficie ( $E_F(\text{surf})$ ). No hay transferencia de carga entre el bulk y la superficie, por tanto, las bandas son planas. Si el semiconductor es dopado tipo  $n$  (Figura 6.10b), el  $E_F(\text{bulk})$  es cercano a la banda de conducción, la cual es mayor que  $E_F(\text{surf})$  en un inicio (no equilibrio). Los electrones se transferirán del bulk hacia la superficie.  $E_F(\text{bulk})$  cae y  $E_F(\text{surf})$  aumenta hasta alcanzar el equilibrio. En el equilibrio, las bandas de energía se doblan hacia arriba a medida que se avanza hacia la superficie (Figura 6.10c). Para un semiconductor tipo  $p$ ,  $E_F(\text{bulk})$  está más cercano a la banda de valencia, la cual está por debajo que  $E_F(\text{surf})$  en el no equilibrio (Figura 6.10d). Los electrones serán transferidos de la superficie hacia el bulk, causando flexión de la banda hacia abajo en el equilibrio, ver Figura 6.10e [144].

Usualmente, la densidad de estados superficiales es grande ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) en comparación con los estados de los semiconductores dopados en la región paralela a la superficie ( $\sim 10^8 - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Obviamente, los estados superficiales estarán determinados por la estructura atómica de la superficie del semiconductor [147]. Consecuentemente, los estados superficiales inducirán una flexión de la banda diferente sobre el mismo conductor con una estructura de superficie diferente.

## 6.6 Crecimiento de cristales: descripción termodinámica

En la fabricación de materiales complejos como las heteroestructuras, es primordial el entendimiento de los mecanismos envueltos en el crecimiento de cristales de las heteroestructuras en sistemas coloidales, de modo que, una descripción adecuada es importante. Durante el proceso de formación de una partícula en un sistema, aparecen dos etapas, la nucleación y crecimiento. En algunos sistemas, estos procesos ocurren simultáneamente y resultan difíciles de distinguir.

La formación de un grupo sólido (cluster) aumenta la energía libre de un sistema  $\Delta G(r)$  al introducir un área superficial entre el cluster y el líquido que lo rodea. La superficie e interfase son considerados como defectos en 2D en cristales 3D infinitos, por tanto, su producción requiere energía. La diferencia entre la disminución de  $\Delta G_V$ , que varía con  $r^3$  (radio del cluster) y el incremento de la energía interfacial, que varía con  $r^2$ , resulta en una barrera de activación de energía libre para la nucleación. Luego, el cluster incipiente debe alcanzar un tamaño crítico antes de que el término de volumen supere al término de superficie y se formen núcleos estables. La energía libre neta libre asociada con la formación de un sólido esférico en un fluido homogéneo es [148]:

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \dots (6.19)$$

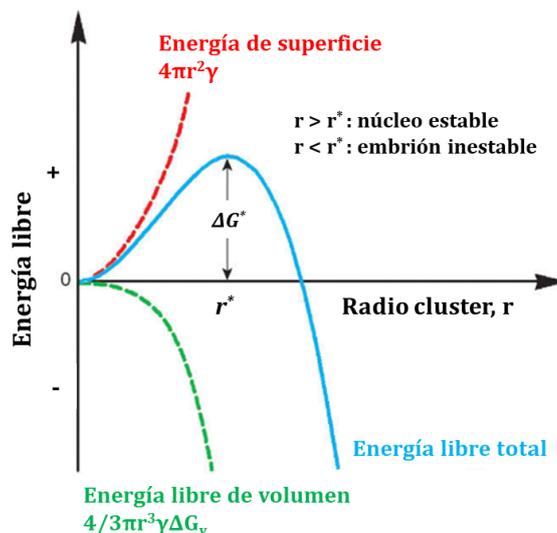
Donde  $\gamma$  es la energía esférica interfacial por unidad de área. Una expresión para el tamaño crítico del cluster con radio  $r^*$  es obtenido cuando:  $d(\Delta G(r))/dr = 0$  y resolvemos alcanzando:

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \dots (6.20)$$

Sustituyendo 6.20 en 6.19:

$$\Delta G_{(r)}^* = \frac{16\gamma\pi^3}{3(\Delta G_V)^2} \dots (6.21)$$

El factor 2 y  $16\pi^3/3$  de la ecuación (6.20) y (6.21) derivan de la geometría al suponer los núcleos esféricos. La importancia del resultado es la proporcionalidad entre:  $r^* \propto (\gamma/\Delta G_V)$  y  $\Delta G_{(r)}^* \propto (\gamma^3/(\Delta G_V)^2)$ . Así, en la Figura 6.11, la nucleación es un simple problema de estabilidad ( $r^2$  en términos de costo de energía y  $r^3$  en términos de ganancia de energía) y un proceso de autoensamblaje. De esta manera, por debajo de un valor  $r^*$  (radio crítico), que es función de las características de los átomos que componen el núcleo, la partícula es inestable y puede ser rediseñada. En el caso que se llegue a este valor crítico, la energía de enlace entre los átomos que componen el cristal se torna elevada o suficiente y por tanto la partícula tiende a crecer hasta establecer un equilibrio químico [148].

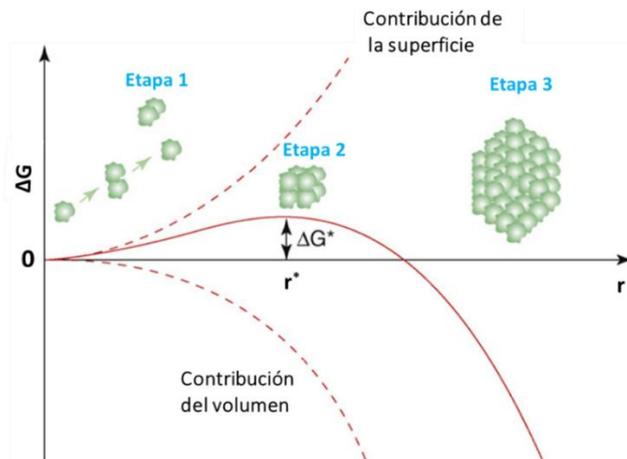


**Figura 6.11.** Diagrama esquemático mostrando la energía libre total del sistema vs el radio del núcleo esférico en un fluido homogéneo [148].

Si dividimos el proceso descrito en etapas, ver Figura 6.12, en la etapa 1 los reactivos deben alcanzar una condición de interacción termodinámicamente favorable. Esta puede ser favorecida por variaciones en las condiciones de síntesis, temperatura, pH, concentración, entre otros de modo que se forme un aglomerado. Este aglomerado puede superar la barrera energética impuesta por su energía superficial. En la etapa 2, luego que el núcleo supere la barrera de energía necesaria, aparece el crecimiento por medio del consumo de reactivos y/o agregación de pequeños núcleos. Después de la cristalización, existe un proceso de crecimiento

en la cual la morfología y el tamaño de cristal pueden ser controlados por medio de la variación de parámetros de síntesis o la adición de compuestos que tengan interacción con sitios específicos de la superficie del cristal. Finalmente, en la etapa 3, existe un crecimiento del cristal debido a la agregación de estructuras previamente formadas o por la difusión de especies entre partículas. Aquí, el crecimiento es todavía regida por la ecuación (6.19), dado por la eliminación de una interfase común, disminuyendo así la contribución del término energético referente a la energía superficial, lo que ocasiona una disminución de la energía total del sistema.

Casos particulares, de mayor facilidad para el análisis del proceso de crecimiento son los que no dependen de parámetros reaccionales, pero sí de parámetros de difusión y de movilidad relativas de las partículas (etapa 3, Figura 6.12). En estos casos se favorece el crecimiento de las partículas después de concluir la etapa de síntesis, proceso conocido como crecimiento en el equilibrio.



**Figura 6.12.** Diagrama de la variación de la energía libre de un núcleo en la formación de una partícula [149].

En la descripción del mecanismo clásico del crecimiento del cristal, inicialmente se considera la solubilidad de la partícula formada ( $S_p$ ) como una función de su radio ( $R_p$ ) y de la solubilidad del sólido ( $S_{b,0}$ ), como se muestra en la ecuación (6.22). Donde  $V_m$  es el volumen molar,  $\gamma$  es la energía superficial,  $R$  es la constante universal de gases y  $T$  la temperatura absoluta [150, 151].

$$S_p = S_{p,0} \exp\left(\frac{2V_m\gamma}{RT} \cdot \frac{1}{R_p}\right) \dots (6.22)$$

Esta relación es comúnmente conocida como la Ecuación de Gibbs-Thomson, describe la dependencia de la solubilidad de una partícula formada con su tamaño, relacionando también su volumen molar  $V_m$  y su energía libre de superficie  $\gamma$ . Esta dependencia es especialmente importante en partículas muy pequeñas, su solubilización y precipitación ocurren rápidamente. Usualmente el termino exponencial es muy pequeño y la ecuación (6.23) se define como:

$$S_p \approx S_{p,0} \left(1 + \frac{2V_m\gamma}{RT} \cdot \frac{1}{R_p}\right) \dots (6.23)$$

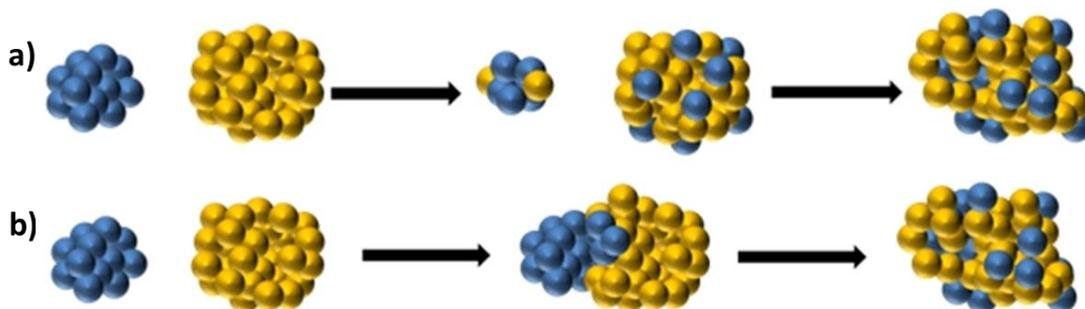
Si las partículas se solubilizan y crecen inmediatamente, o sea, si la disolución y precipitación son etapas rápidas, la tasa de crecimiento puede ser interpretada como limitada por la difusión en el medio circundante y descrita por la primera ley de Fick. De este modo, es obtenida la relación descrita en la ecuación (6.24) que describe el radio medio de las partículas ( $R_p$ ) en función del tiempo, siendo  $D$  la constante difusional de la ley de Fick para la difusión de los entes formadores del cristal.

$$R_p^3 - R_{b,0}^3 = \left( \frac{3DS_{b,0}V_m\gamma}{4RT} \right) \cdot t \dots (6.24)$$

Este mecanismo es conocido como maduración de Ostwald (Figura 6.13a), y describe el crecimiento de un gran número de nanopartículas [152].

A pesar de la aplicabilidad del modelo descrito, diversos estudios demuestran que este mecanismo no es el único responsable por el crecimiento de cristales, principalmente en sistemas nanométricos. El mecanismo denominado coalescencia orientada fue propuesto como otro proceso significativo para el crecimiento de estructuras nanométricas, siendo también observado en escala micrométrica [153]. Por este mecanismo, los nanocristales pueden crecer por el alineamiento cristalográfico y coalescencia de partículas vecinas por la eliminación de interfase común, ver Figura 6.13b. Debido a la naturaleza del mecanismo de coalescencia orientada, el proceso lleva frecuentemente a la formación de nanopartículas o nanoestructuras con morfologías irregulares (anisotrópicas), no esperadas en los mecanismos clásicos. El mecanismo es significativo en los primeros niveles de crecimiento y puede estar involucrado en la formación de partículas anisotrópicas en suspensión, como nanobastones y nanoalambres, por el consumo de las partículas como “bloques” de construcción [154, 155].

En la construcción de heteroestructuras, ambos mecanismos de crecimiento: clásico (maduración de Ostwald) y no clásico (coalescencia orientada) son citados en la literatura.



**Figura 6.13.** Ilustración de los mecanismos de crecimiento cristalino. a) Maduración de Ostwald (las partículas grandes crecen a costa de las menores, b) Coalescencia orientada (la estructura resultante es generalmente anisotrópica) [156].

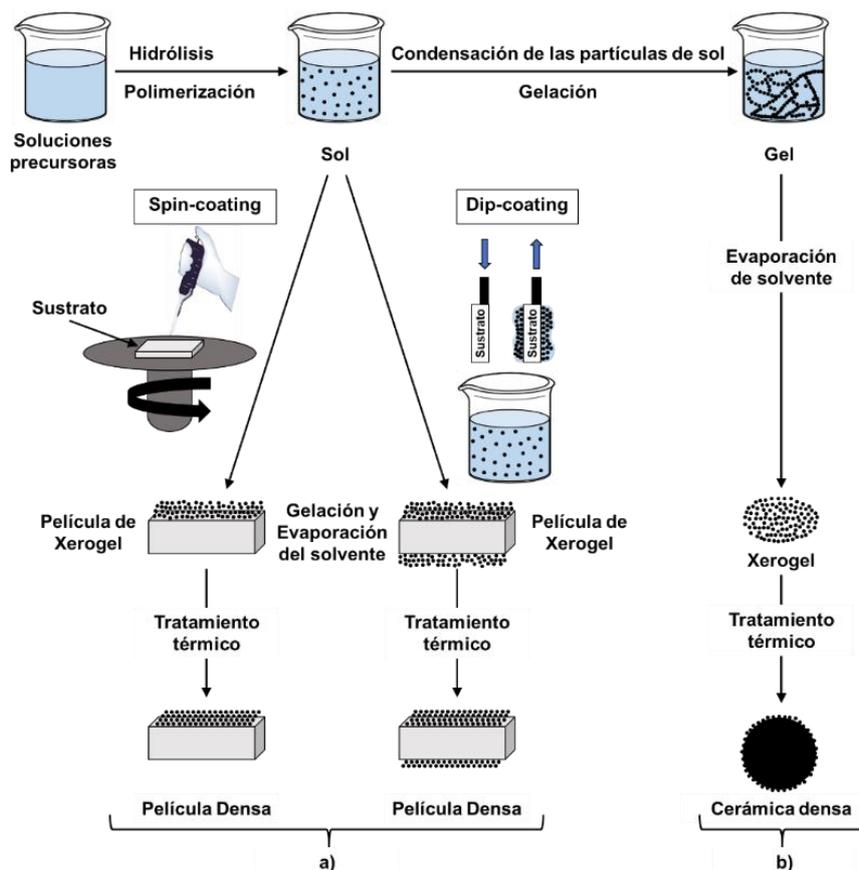
## 6.7 Sol – Gel

Muchos métodos han sido extensamente usados para síntesis de películas como: crecimiento epitaxial por haz molecular (MBE), deposición por láser pulsado (PLD), deposición de vapor

químico metal-orgánico, sputtering, spray pirolisis y electrodeposición. Sin embargo, el proceso sol gel son particularmente adaptables para procedimientos de coloides y películas de óxidos metálicos de manera simple, a bajo costo y con grandes vías de control [157, 158].

El proceso sol – gel, también llamada química suave (“*Chimie douce*”), permite elaborar un material sólido de una solución a partir de un sol o gel como paso intermedio (Figura 6.14), y con mucha menos temperatura en comparación con los métodos tradicionales de preparación. La síntesis de materiales sólidos vía sol-gel involucran reacciones químicas basadas en la transformación de precursores moleculares en una red de óxidos por reacciones de hidrólisis y condensación [159].

En la Figura 6.14 son mostradas las principales etapas de preparación de películas delgadas y partículas por el proceso sol-gel. Son considerados tres partes: i) preparación de la solución precursora; ii) depósito del sol preparado sobre el sustrato; y iii) tratamiento térmico de la película xerogel. El xerogel es el gel seco a presión ambiental (el gel seco en condiciones supercríticas es llamado aerogel) [160].



**Figura 6.14.** Síntesis por el método sol – gel. a) Películas a partir de una solución coloidal a gel; b) partículas a partir de un gel [160].

La síntesis de los óxidos metálicos involucra varios parámetros: 1) la naturaleza del precursor y su concentración, 2) el tipo de solvente y la acidez del medio, 3) el tipo de especies aditivas

y sus concentraciones, 4) el tiempo de envejecimiento la mezcla, 5) la técnica de recubrimiento de los sustratos y su velocidad, 6) la naturaleza del sustrato, y 7) el pre- y post- calentamiento de los materiales. El estudio de la literatura muestra que todos los parámetros juegan un rol sobre la evolución de la textura de las películas de los óxidos.

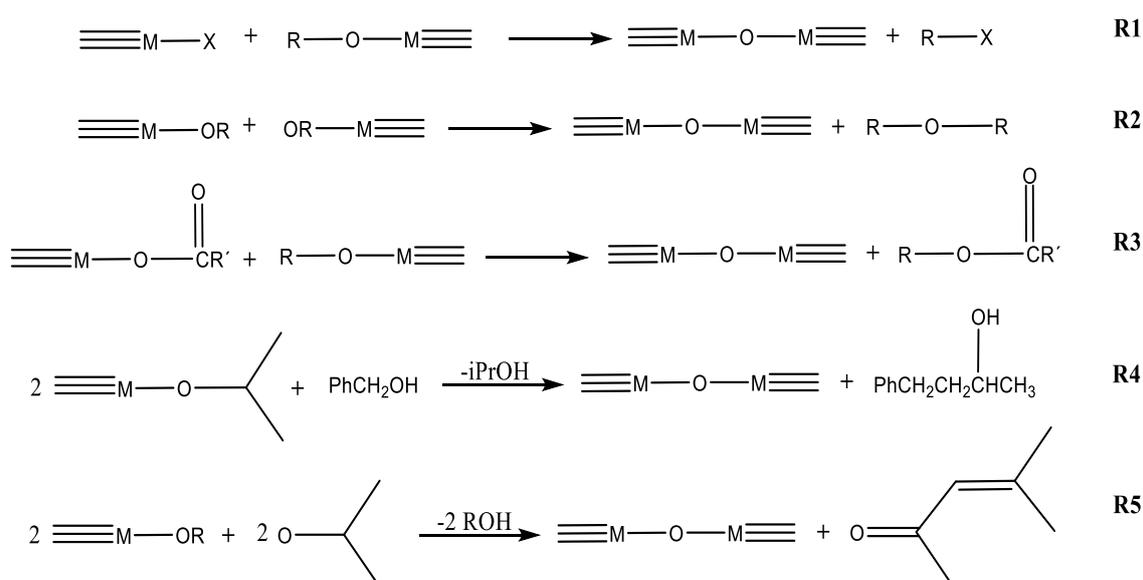
### 6.7.1 Química sol – gel

#### ➤ Química sol – gel no acuoso [161]

Un camino para ajustar la reactividad de los precursores es usar aditivos orgánicos como ácidos carboxílicos, β-diketonas o alcoholes funcionales los cuales actúan como ligandos quelantes y modifican su reactividad. El oxígeno para la formación de nanopartículas es proporcionado por el solvente (éteres, alcoholes, cetóna o aldehídos) o por un constituyente orgánico del precursor que permite una química basada en la reactividad del enlace oxígeno-carbón. La formación de los puentes M-O-M ocurre debido a la reacción de condensación entre los ligandos coordinados a dos centros metálicos diferentes seguido de la eliminación de un fragmento orgánico.

A pesar del número de metodologías reportadas para las síntesis no acuosas de nanopartículas de óxidos metálicos e independiente del uso o no de surfactantes, los pasos más conocidos de la condensación (formación de M-O-M como unidad estructural básica) puede resumirse en:

- i. Eliminación de haluros de alquilo.
- ii. Eliminación de éter
- iii. Eliminación de éster y amidas (condensación de grupos carboxilatos)
- iv. Acoplamiento de C-C de alcoholes bencílicos y moléculas de alcóxido.
- v. Condensación aldol/cetimina.



**Figura 6.15.** Principales rutas del proceso no acuoso sol-gel para la formación del puente M-O-M. Eliminación de haluros de alquilo (R1), eliminación de éter (R2), eliminación de éster y amidas (R3), formación de enlace C-C entre alcoholes bencílicos y alcóxidos, y condensación aldol (R5).

En la Figura 6.15 se presentan las reacciones de los principales pasos en el proceso sol-gel no acuoso resultando en la formación del enlace metal-oxígeno-metal.

➤ **Surfactantes versus solventes en el proceso sol – gel no acuoso [162]**

El uso de surfactantes controla la ruta de síntesis que involucra la transformación de las especies del precursor a compuestos oxídicos en la presencia de ligandos estabilizantes. Una elegante alternativa que no involucre surfactantes es el uso de solventes orgánicos, los cuales actúan como reactivos, así como agentes controladores del crecimiento de la partícula, lo que permite la síntesis de nanomateriales de alta pureza en un medio “surfactant-free”. En comparación de la síntesis de óxidos metálicos en presencia de surfactantes el efecto control del solvente es simple porque la mezcla de la reacción solo consta de dos componentes, el precursor o precursor del óxido metálico y un disolvente orgánico. El bajo número de reactivos simplifica la caracterización final y elucidación de los mecanismos.

Ambos enfoques muestran que los surfactantes permiten un control en el crecimiento de las nps, lo que conduce a muestras monodispersas. La capacidad de los surfactantes para cubrir la superficie de las nanopartículas y la selectividad hacia caras específicas del cristal, proporciona ventajas como el control de la forma, baja tendencia a la aglomeración y buena dispersabilidad. Sin embargo, los inconvenientes que resultan de los surfactantes adsorbidos en la superficie es la influencia en la toxicidad de las nps y la menor accesibilidad de la superficie. Ambos enfoques de síntesis de tienen ventajas y limitaciones, ver la Tabla 6.1.

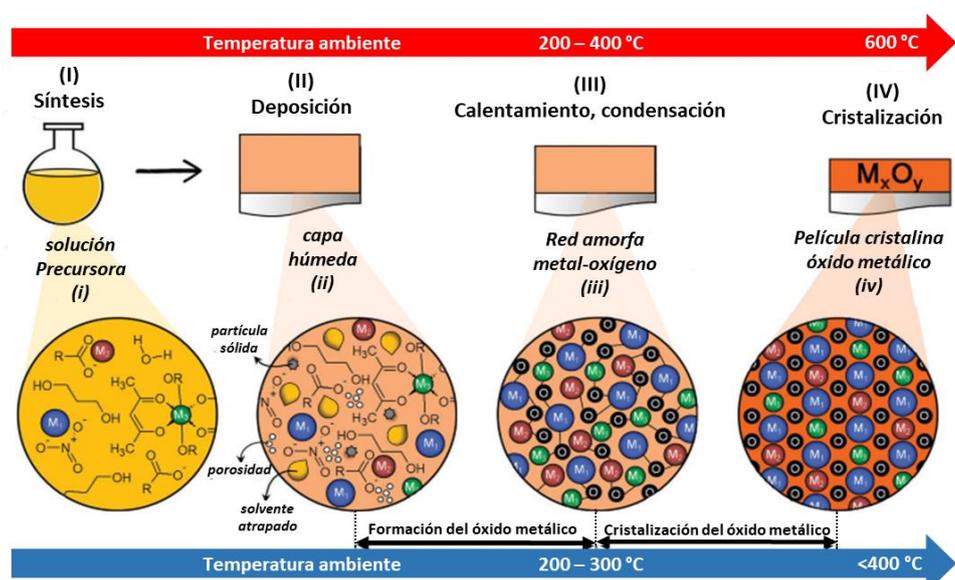
**Tabla 6.1.** Pros y contras de uso de surfactantes y solventes en fase líquida no acuosa para la formación de nanopartículas de óxidos metálicos [162]

	<b>Surfactantes</b>	<b>Solvente</b>
<b>Pros</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Excelente control del tamaño</li> <li>• Angosta distribución de tamaño</li> <li>• Buen control de la forma del cristal</li> <li>• Baja tendencia de aglomeración</li> <li>• Buena redispersabilidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja cantidad de impurezas orgánicas</li> <li>• Solventes no tóxicos</li> <li>• Protocolo de síntesis simple y robusto.</li> <li>• Buen acceso a la superficie de la nps</li> </ul>
<b>Contras</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gran cantidad de impurezas orgánicas</li> <li>• Toxicidad de los surfactantes</li> <li>• Acceso restringido a la superficie de la nps.</li> <li>• Desarrollo de complejas reacciones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poco control sobre el tamaño y forma de la cristalita.</li> <li>• Ancha distribución de tamaños.</li> <li>• Formación de aglomeraciones</li> <li>• Redispersabilidad restringida</li> </ul>

### ➤ Formación del óxido metálico en el proceso sol-gel no acuoso [163]

El sol, obtenido como resultado de la solvatación y las reacciones de policondensación, por sí mismos no son un producto terminado. De hecho, por el método de recubrimiento para la formación de películas (por ejemplo, la técnica dip-coating) es necesario una etapa de secado y un tratamiento térmico adecuado para obtener el material con las características requeridas.

En los procesos de secado, la película húmeda se calienta durante un tiempo de modo que permita la desorción del solvente residual enlazados superficialmente. Muchas dificultades surgen durante la etapa de secado, principalmente causada por la remoción de grandes cantidades de solvente atrapado en la red polimérica. La transformación de la película húmeda conduce a la formación momentánea de un gel seco (película de xerogel) que conduce a una disminución de volumen, y a menudo se asocia con la formación de grietas. Para minimizar estos efectos, las películas son secadas con velocidades bajas de calentamiento inicialmente y su espesor no debe exceder los 10  $\mu\text{m}$ . Usualmente, las películas son calcinadas en un rango de temperaturas desde 573 -773 K para eliminar los grupos orgánicos residuales. En el tratamiento térmico, se desarrollan las reacciones de condensación entre los grupos residuales (carboxilatos, carbonilos, alcoholes, etc.), en la superficie y/o interior de la película. Los tratamientos térmicos permiten obtener el material deseado. Los principales pasos para la formación de la película y los procesos son descritos en etapas son mostrados en la Figura 6.16.



*Figura 6.16. Diagrama de los principales pasos (I-IV) para la formación de películas por deposición. Principales etapas (i-iv) de evolución hasta la formación final de la película del óxido metálico [164].*

## 6.7.2 Formación de películas orientadas

### ➤ Formación de la película

En general, las películas son preparadas por recubrimiento del sustrato (usualmente dip o spin-

coating) a partir de una solución o sol recién preparado o envejecido frecuentemente a temperatura ambiente. El tratamiento térmico de las películas depositadas es llevado a cabo en dos pasos muy importantes. El primer paso, es el tratamiento de pre-calentamiento (40 – 500°C) aplicado durante un corto tiempo para evaporar el solvente y/o compuestos orgánicos. El segundo paso, es el tratamiento post-calentamiento utilizado con la finalidad de obtener películas bien-cristalizadas y la descomposición final de subproductos orgánicos a temperaturas altas (250 – 900°C) de acuerdo a la naturaleza del sustrato [165].

#### ➤ Principales orientaciones

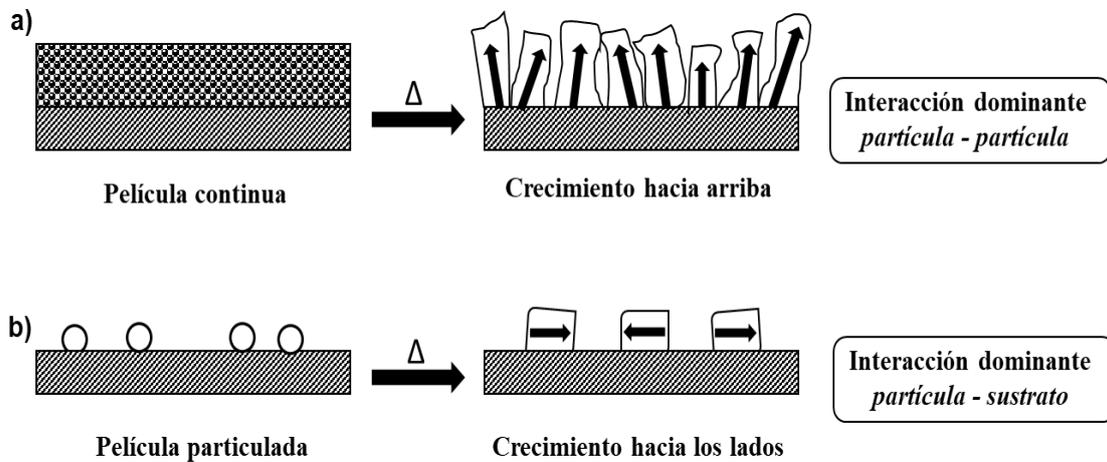
El estudio de películas delgadas por sol – gel afirma que la orientación es una propiedad dirigida esencialmente por la nucleación y el crecimiento del cristal. Así, se proponen dos mecanismos posibles para la orientación de las películas sobre sustratos de vidrio: una orientación inicial debido a la nucleación y otra final debido al crecimiento. Ambas de las cuales resultan de la nucleación en la interfase película/sustrato. La orientación inicial se favorece en superficies lisas con tendencia de que los núcleos desarrollen una configuración mínima de energía libre. La orientación final del crecimiento resulta de la existencia de núcleos que tiene un plano energéticamente inestable paralelo a la superficie del sustrato, entre núcleos orientados aleatoriamente debido a sus diferentes tasas de crecimiento [166].

El proceso sol – gel, a diferencia de otros métodos de deposición, se caracteriza por la cristalización posterior a la deposición. Por tanto, en un inicio, la nucleación está relacionada con la reducción de la energía libre para la transformación del estado amorfo metaestable al cristalino en equilibrio.

El contacto entre *partícula-partícula* es un criterio importante en cuanto a la orientación. Es conocido que la interacción con el sustrato (y la compatibilidad de la película y el sustrato) juega un papel importante en la nucleación y en la primera etapa de crecimiento, incluso para los sustratos de vidrio amorfo. Por otro lado, el crecimiento de las partículas gruesas (interacción fuerte entre *partícula - partícula*) puede controlar la orientación.

Basados en las interacciones *partícula – sustrato* versus *partícula – partícula*, se pueden explicar diferentes orientaciones observadas. Está basado en los arreglos que toman lugar en el proceso de evolución de material amorfo depositado a fase cristalina. Cuando partículas amorfas se depositan y luego se envían al tratamiento térmico, puede existir una coincidencia en la red entre la sílice amorfa y una de las caras del óxido formado, de modo que, el crecimiento sobre esa cara sea energéticamente más favorable conduciendo así a la orientación de la película en los ejes de los costados a lo largo de esa cara, ver Figura 6.17a. En el caso de una película

continua, originada por la deposición de una capa gelatinosa, las interacciones *partícula – partícula* se hacen cargo de la correspondencia *partícula – sustrato* dominando el crecimiento orientado hacia la dirección de las caras libres de las partículas, ver Figura 6.17b [167].



**Figura 6.17.** Esquema del modelo de crecimiento orientado del cristal. a) crecimiento por interacción dominante partícula-partícula, b) crecimiento por interacción dominante partícula-sustrato.

## 6.8 Desafíos en la obtención y disposición de heteroestructuras

El desafío más importante en el desarrollo de heteroestructuras eficientes para las diferentes aplicaciones es la elección de los semiconductores que deben ser combinados para obtener una vida útil mayor de los portadores de carga y, simultáneamente, presentar posiciones apropiadas de BV y BC a fin de conducir reacciones específicas de óxido-reducción fotoactivas. Obtener experimentalmente heterojunciones efectivas entre semiconductores es un gran desafío. Además, las condiciones (i.e.: pH, temperatura, etc.) necesarias para la obtención de uno de los semiconductores en la mayoría de casos no es favorable para la obtención del otro semiconductor constituyente de la heteroestructura. En este sentido, todavía son necesarios grandes esfuerzos para desarrollar métodos de síntesis para obtener heteroestructuras con uniones apropiadas y que presenten las propiedades físico-químicas deseadas.

Numerosos métodos de síntesis han sido aplicados para obtener heteroestructuras, tales como los métodos sol-gel [168]. Sin embargo, las variaciones más importantes en la obtención de heteroestructuras no residen en el método en sí, sino en la estrategia utilizada, como por ejemplo el crecimiento simultaneo de dos fases en el medio reaccional, el crecimiento de una fase sobre una segunda fase preformada o la utilización de ambas fases preformadas como bloques de construcción. Cada una de estas estrategias tienen ventajas y desventajas, y controlan las propiedades morfológicas, estructurales y electrónicas.

Debido a la estrategia usada para la obtención de la heteroestructura en la tesis, explicamos el crecimiento de una fase sobre otra preformada a continuación.

### ➤ Obtención de heteroestructuras por el crecimiento de una fase sobre otra preformada

La cristalización de una fase sobre otra preformada minimiza la presencia de dopaje y proporciona un elevado control de la composición y morfología de por lo menos una de las fases constituyentes de las heteroestructuras. Esta estrategia fue utilizada con éxito en el crecimiento de óxidos simples vía métodos sol-gel hidrolítica y precursores poliméricos sobre otros óxidos simples ya formados [169]. Dependiendo de la cristalografía de los óxidos que conformen la heteroestructura, estos pueden estar orientados y tener parámetros cristalográficos afines de modo que pueden alinearse y por tanto ser usados como *template*. Así, la obtención de heteroestructuras puede ser creadas a través de coalescencia orientada. La utilización de esta estrategia permite el control morfológico y la formación de heterojunciones de forma efectiva, resultando en el aumento de la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras en comparación con las fases puras [170]. Esta estrategia sigue siendo desarrollada en la actualidad debido a la obtención de características deseadas en las películas, a pesar de algunas desventajas como los cuidados que debe hacerse en el control de los parámetros, por tanto, sigue siendo promisoría.

### 6.9 Técnica Dip-coating

Dip-coating o recubrimiento por inmersión es una técnica fácil y económica, ampliamente usada en muchos campos de la industria para el depósito sobre cualquier sustrato (metálico, cerámico, películas, materiales porosos, etc.) El proceso puede ser definido como el depósito de soluciones sobre la superficie de cualquier sustrato. El material es disuelto en soluciones que recubren la superficie del sustrato (inmersión del sustrato), el recubrimiento húmedo se evapora para obtener una película seca (retiro o extracción del sustrato) [171], ver Figura 6.18.

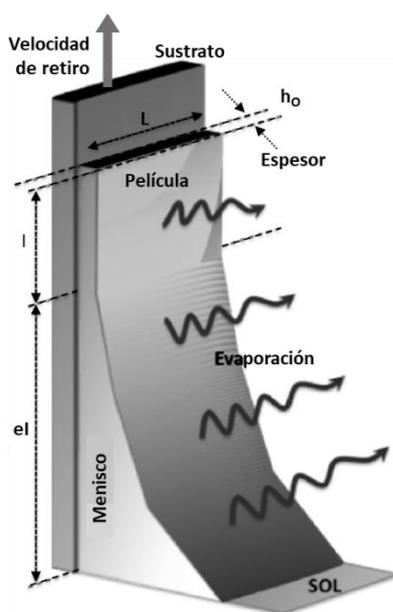


Figura 6.18. Esquema de la extracción del sustrato por la técnica de dip-coating [172].

El proceso puede dividirse en tres etapas principales [171]:

- a) *Inmersión y tiempo de permanencia*: el sustrato es sumergido en la solución precursora, seguido de cierto tiempo que permita la interacción del sustrato con la solución.
- b) *Deposición y drenaje*: el sustrato es extraído de la solución y con ellos se arrastra una capa delgada de la solución precursora, mientras el exceso cae por efecto de la gravedad.
- c) *Evaporación*: el solvente se evapora del recubrimiento del sustrato, formando una película delgada sobre este. Puede someterse a calentamiento para la eliminación de compuestos orgánicos y favorecer la cristalización de la película.

Es importante señalar que este proceso aparentemente simple implica complejos parámetros químicos y físicos de múltiples variables. Durante la inmersión y el recubrimiento, el espesor y la morfología de las películas delgadas depositadas se determinan mediante muchos parámetros como: el tiempo de inmersión, la velocidad de extracción, los ciclos de inmersión, la densidad y viscosidad la tensión superficial, la superficie del sustrato y las condiciones de evaporación de las soluciones de recubrimiento, etc.

De acuerdo a los equipos y las aplicaciones de la técnica, el dip-coating ha sido un tópico evolutivo tanto en la física de fluidos como en la ciencia de interfaces. Los primeros estudios de recubrimiento por dip-coating se desarrollaron mediante un proceso de recubrimiento e inmersión en solución directa, mejorando así las propiedades superficiales de los materiales. El recubrimiento basado en sol-gel es una modificación primaria del dip-coating, de modo que las películas depositadas podrían controlarse mejor regulando la preparación del sol y el proceso de gelificación posterior. También se usó dip-coating fotoasistido para controlar el proceso de evaporación de la solución de recubrimiento, debido a que el efecto de la radiación facilita el depósito de la película. El dip-coating multicapa se desarrolló con la finalidad de incrementar la uniformidad y el espesor de las películas depositadas. La finalidad del uso del dip-coating es mejorar las propiedades mecánicas, la resistencia a la abrasión y la capacidad de tejido en los materiales fibrosos.

#### ➤ **Mecanismo y base teórica del dip-coating.**

Uno de los aspectos más importantes del proceso de dip-coating es el espesor de las películas depositadas, el cual es la base de las propiedades físicas, químicas y sus aplicaciones. Varios parámetros tienen una fuerte influencia en el espesor de las películas como: el tiempo, velocidad de retiro, concentración de la solución de recubrimiento, composición y temperatura. La literatura presenta varios esfuerzos para comprender el mecanismo de recubrimiento y los procesos coexistentes [173]. En ese sentido, se han desarrollado varias ecuaciones empíricas

que expliquen las características de los recubrimientos, aunque los resultados suelen ser paradójicos debido a la complejidad de los factores.

Se establecieron varias fórmulas teóricas para resolver este problema, como la famosa teoría de LandauLevich (Landau and Levich, 1942), que predice el espesor de las películas depositadas mediante la siguiente ecuación:

$$t_1 = 0.944C_a^{1/6} \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \dots (6.25)$$

Donde  $t_1$  es el espesor recubierto,  $C_a$  es el número capilar dado por  $C_a = \eta U / \delta$ ;  $\eta$ ,  $\delta$ , y  $\rho$  denotan viscosidad, tensión superficial, y densidad de la solución de recubrimiento, respectivamente;  $U$  es la velocidad de retiro y  $g$  es la aceleración gravitacional. Groenveld [172] también construyó un modelo para estimar el espesor, el cual fue considerado como flujo, el resultado es la ecuación que sigue:

$$t_1 = J \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \dots (6.26)$$

Donde  $J$  es el flujo adimensional. Debe notarse que ambas ecuaciones (6.25) y (6.26) son válidas para  $C_a < 10^{-3}$  y para fluidos newtonianos (donde la viscosidad puede considerarse una constante). Para investigar el proceso de dip-coating para soluciones con viscosidades altas, Guglielmi y Zenezini [174] establecieron las siguientes ecuaciones:

$$t_1 = t_p \frac{\rho_p}{c} \dots (6.27)$$

$$t_p = 0.944C_a^{1/6} \frac{c}{\rho_p} \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \dots (6.28)$$

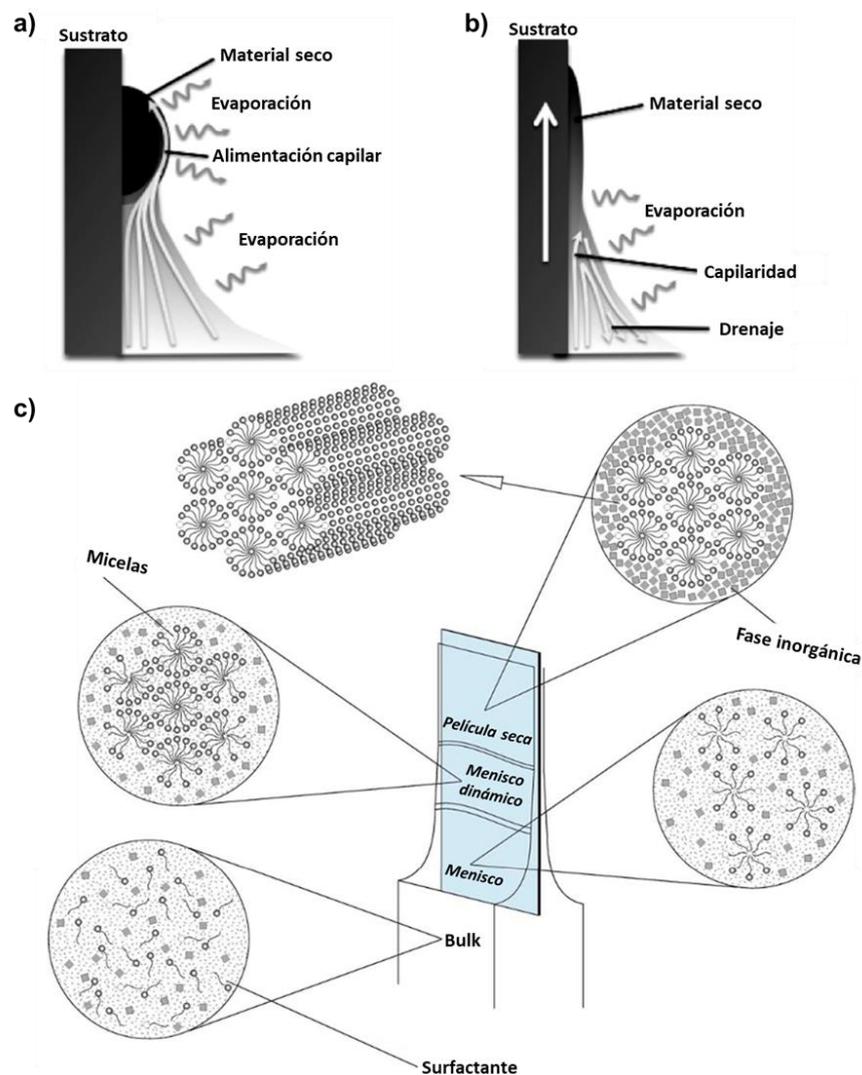
$$t_p = J \frac{c}{\rho_p} \left( \frac{\eta U}{\rho g} \right)^{1/2} \dots (6.29)$$

Donde  $t_p$  es el espesor de recubrimiento tratado con calentamiento,  $\rho_p$  es la densidad del recubrimiento tratado con calentamiento ( $\text{g.cm}^{-3}$ ). El flujo  $J$  adimensional debe ser experimentalmente determinado y medido, y varios espesores de recubrimientos pueden ser obtenido cambiando la concentración de las soluciones y la velocidad de retiro. En muchos casos, el incremento de la concentración de la sal precursora resulta en un incremento del espesor de la capa, así como una menor velocidad de inmersión resulta en una delgada capa de recubrimiento [175]. Por su lado, la disminución del espesor puede darse dentro de un rango de velocidad de recubrimiento apropiado para cada material [176].

La dependencia del espesor de la película con la velocidad de recubrimiento puede ser explicado por la combinación de dos regímenes competitivos de dip-coating. Las características intrínsecas de las soluciones de recubrimiento aparecen en los regímenes de capilaridad y drenaje, los cuales son importante parámetros que afectan el espesor de la película.

El régimen de capilaridad indica que la inmersión más lenta (usualmente por debajo de  $0.1 \text{ mm s}^{-1}$ ) está gobernada por la capilaridad a medida que se evapora el solvente (alta velocidad de evaporación) de modo que se permitan películas más gruesas (alimentación capilar), ver Figura 6.19a. El régimen de drenaje se desarrolla generalmente a velocidades más altas ( $\sim 1-10 \text{ mm s}^{-1}$ ) y describe la evolución del grosor de las películas debido a la extracción del sustrato que arrastra una capa delgada de la solución precursora (recubrimiento) donde el exceso de solución se drenará a la superficie ver Figura 6.19b [177].

Finalmente, la velocidad de retiro debe ser suficientemente baja para asegurarse el balance adecuado entre la superficie del sustrato y los múltiples componentes de las soluciones de recubrimiento. Los factores de interés en la deposición de las películas incluyen la evaporación del solvente, el ordenamiento de las micelas y la fase inorgánica, y la condensación de las “redes” depositadas (ver Figura 6.19c) para terminar formando nanoestructuras ordenadas [178].



**Figura 6.19.** Esquema de los regímenes, a) capilaridad y b) drenaje, involucrados en las velocidades de retiro bajas y altas respectivamente. c) Mecanismo del proceso de creación de la película [177, 178].

## 6.10 Semiconductores de óxidos metálicos: óxido de cobre (II) y óxido de hierro (III)

### 6.10.1 Óxido de cobre

El óxido de cobre (CuO) ha sido extensamente estudiado debido a sus destacables propiedades como un semiconductor *tipo-p* con un angosto band gap (1.2-2.0 eV) y como la base de varios superconductores y materiales magnetoresistentes [118]. La estructura monoclinica del CuO exhibe excelentes propiedades físicas y químicas, así como gran área superficial, potenciales redox adecuados, buena actividad electroquímica y excelente estabilidad en soluciones [179]. El CuO también es considerado como un electrodo para la generación recargable de ion-litio debido a su alta capacidad teórica, seguridad de manejo y su característica ecoamigable [180]. También es un material prometedor para la fabricación de celdas solares debido a su alta absorbancia, baja emisión térmica, buenas propiedades eléctricas, y alta concentración de portadores de carga [181]. Las nanoestructuras de CuO son extensamente usadas para aplicaciones como sensores de gas [182], biosensores [183], nanofluidos [184], fotodetectores [185], materiales energéticos [186], emisiones de campo [187], supercapacitores [188], remoción de poluentes [189], medio de almacenamiento magnético [190] y fotocatalisis [44].

#### ➤ Propiedades fundamentales

El cristal de CuO tiene una estructura monoclinica, ver Figura 6.20, con una simetría  $C_{2h}^6$ . El óxido cúprico tiene cuatro unidades formula por cada unidad de celda. El número de coordinación del átomo de cobre es cuatro, lo que significa que esta enlazado a cuatro átomos vecinos de oxígeno en una aproximada configuración cuadrada planar en el plano (110). En el sólido cristalino, el cobre divalente está muy distorsionado por un fuerte efecto Jahn-Teller que a menudo conduce a grupos planos cuadrados más estables [191].

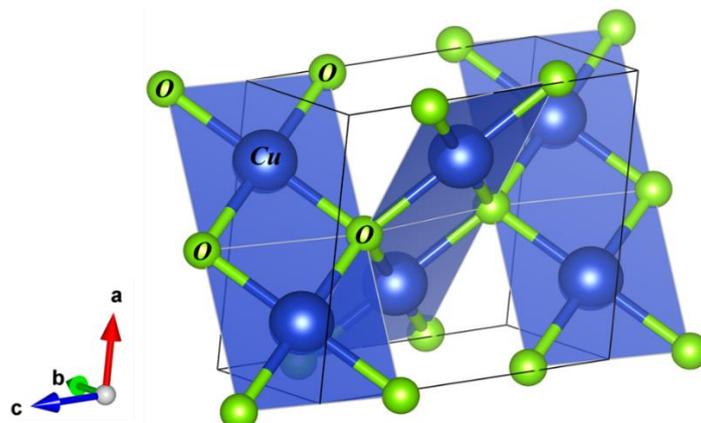


Figura 6.20. Estructura cristalina de CuO.

Las longitudes de enlace de los átomos Cu-O en el plano (110) son 1.88 y 1.96 Å respectivamente. Las otras dos longitudes de enlace CuO cercanas perpendiculares al plano son mucho más grandes, por tanto, una estructura de tipo octaédrica es descartada. El átomo de

oxígeno está coordinado a cuatro átomos de Cu formando un tetraedro distorsionado [50]. En la Tabla 6.2 se presentan los parámetros de red del óxido cúprico y otras constantes físicas básicas.

**Tabla 6.2.** Constantes y propiedades cristalográficas de CuO [191]

Celda unitaria	a = 4.684 Å
	b = 3.423 Å
	c = 5.129 Å
	$\beta = 99.54^\circ$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
Volumen de celda	81.08 Å <sup>3</sup>
Contenido de celda	4 CuO
Masa molecular	79.57
Densidad	6.52 g/cm <sup>3</sup>
Longitud de enlace	Cu-O: 1.96 Å
	O-O: 2.62 Å
	Cu-Cu: 2.90 Å
Punto de fusión	1201 °C

### 6.10.2 Óxido de hierro

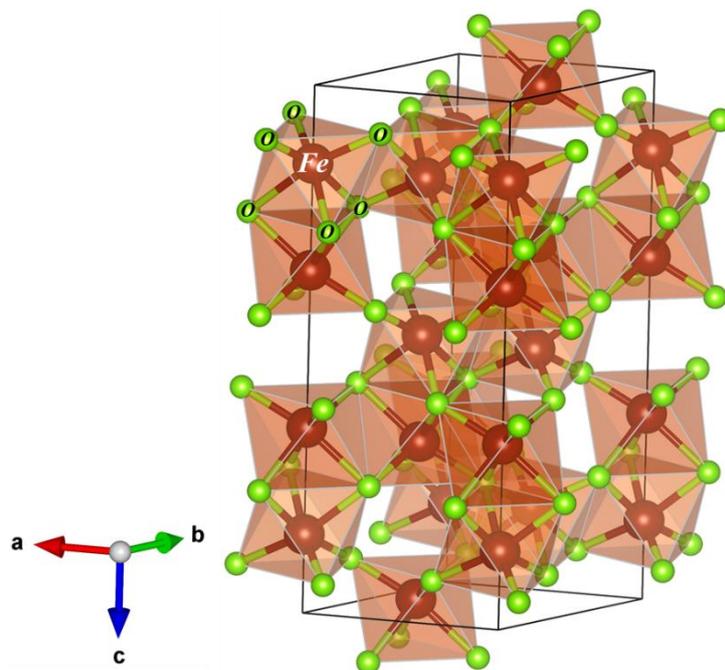
El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> involucra principalmente a las estructuras hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que han sido extensamente explorados para aplicaciones en purificación de aguas debido a sus ventajas como abundancia química, bajo costo de producción, gran área superficial y buena respuesta a la luz visible [192]. Es bien conocido que los nanomateriales de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhiben una buena eficiencia de separación de cargas y un desempeño magnético superior. En adelante nos referiremos específicamente de la hematita.

La hematita es un semiconductor *tipo-n* ( $E_g = 2.1$  eV) amigable con el medio ambiente que ha sido muy usado en las baterías de litio [193], sensores de gas [194], fotocatalisis [74], tratamiento de aguas [195] y procesos de water splitting para la generación de H<sub>2</sub> [196].

#### ➤ Propiedades fundamentales

El óxido de hierro es un óxido metálico de transición que presenta diferentes estequiometrias y estructuras cristalinas como wüstite (FeO), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Dentro de todas, la hematita es la más estable en condiciones ambientales. La estructura de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un sistema cristalino hexagonal en la cual el átomo de hierro está

rodeado por seis átomos de oxígenos. La hematita es la estructura polimórfica más común de la naturaleza, es la más simple de obtener y además es el óxido más versátil con el que se pueden formar diversas nanoestructuras.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tienen una estructura hexagonal romboédrica centrada del tipo corindón, con los  $\text{O}^{2-}$  dispuestos en un arreglo compacto a lo largo de la dirección  $[001]$  y con los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando los dos tercios de los intersticios del octaedro en el plano basal  $(001)$  [197], ver Figura 6.21.



**Figura 6.21.** Estructura cristalina de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

La hematita presenta una simetría  $C_{3v}$  y tiene dos longitudes diferentes en los enlaces Fe-O, además su grupo espacial es  $R3c$  y tiene seis unidades fórmula por celda unitaria [198]. La hematita también puede ser indexada en un sistema romboédrico con una celda unitaria de arista  $a_{rh} = 0.5427 \text{ nm}$  y  $\alpha = 55.3^\circ$ . La Tabla 6.3 se presentan los parámetros de red de la hematita y otras constantes físicas básicas.

**Tabla 6.3.** Constantes y propiedades cristalográficas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [197, 199]

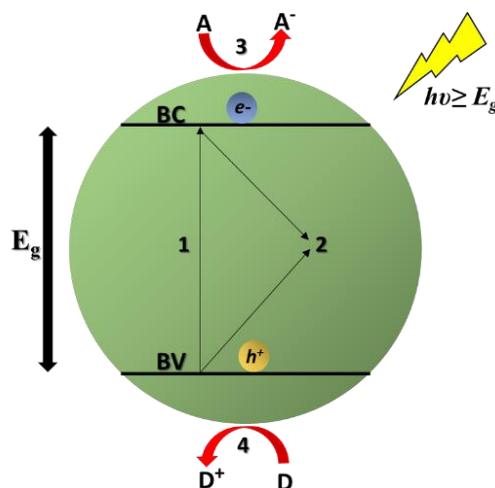
Celda unitaria	$a = 4.987 \text{ \AA}$
	$b = 4.987 \text{ \AA}$
	$c = 13.502 \text{ \AA}$
	$\gamma = 120^\circ$
	$\alpha = \beta = 90^\circ$
Volumen de celda	$290.74 \text{ \AA}^3$
Contenido de celda	6 CuO
Masa molecular	159.85

Densidad	5.26 g/cm <sup>3</sup>
Longitud de enlace	Fe-O: 1.95-2.11 Å
	O-O: 2.66 Å
	Fe-Fe: 2.97 Å
Punto de fusión	1350 °C

### 6.11 Semiconductores heteroestructurados en la remoción de arsénico

La descontaminación de aguas residuales constituye un gran desafío. La presencia y la diversidad de poluentes en efluentes oriundos de las actividades industriales, agrícolas y antropogénicas representan un serio riesgo a la salud pública y ecosistemas. Muchos de estos compuestos presentan características físico-químicas que los vuelven resistentes a los procesos de tratamiento convencionales [200]. Así, el desarrollo de nuevos métodos de tratamiento de efluentes que complementen o substituyan los tratamientos convenciones se torna fundamental para garantizar la calidad del agua y el cumplimiento de las exigencias legales.

La fotocatalisis usando semiconductores viene ganando protagonismo en estas áreas ambientales. El proceso fotocatalítico se inicia con la fotoactivación del semiconductor, que ocurre cuando un fotón con energía ( $h\nu$ ) igual o superior a la energía  $E_g$  que incide sobre la superficie, ver Figura 6.22. Luego, un  $e^-$  es promovido de la BV a la BC, generando un  $h^+$  en la BV. Los  $e^-$  en la BC son buenos reductores, con potenciales desde +0.5 V a -1.5 V vs ERH (electrodo de referencia de hidrógeno), mientras que los  $h^+$  formados en la BV son poderosos oxidantes con potenciales desde +1.0 V a +3.5 V vs ERH, dependiendo del material y las condiciones del medio [201]. De esta forma, la BV y la BC pueden actuar como aceptores o donadores de  $e^-$ , respectivamente, de las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor.

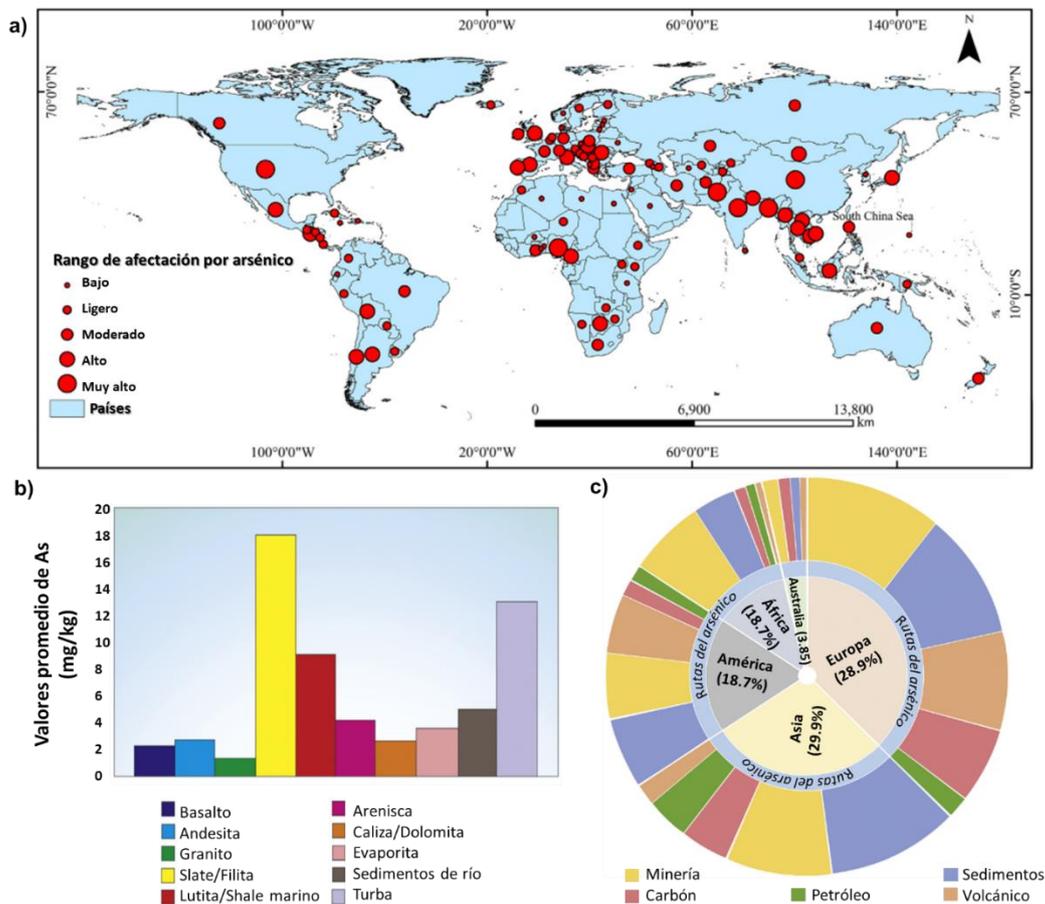


**Figura 6.22.** Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea: 1) excitación del  $e^-$  de la BV para la BC; 2) recombinación del par  $e^-/h^+$ ; 3) transferencia del  $e^-$  de la BC hacia una molécula aceptora (A) adsorbida en el semiconductor; 4) transferencia electrónica de una molécula donadora (D) para el  $h^+$  de la BV.

## ➤ Arsénico

Algunos iones de los metales pesados pueden ser encontrados en aguas residuales, tales como cromo, mercurio, plomo, cadmio y arsénico. La alta toxicidad y el impacto ambiental causados por esos metales pesados han motivado el desarrollo de los procesos tecnológicos para la remoción de esos poluentes de efluentes acuosos de diferentes matrices [202].

La presencia de arsénico en las aguas residuales es una gran preocupación de la salud pública en todo el mundo. El arsénico es un nutriente esencial en bajas concentraciones; sin embargo, su ingestión prolongada en niveles elevados puede provocar problemas de salud tales como cáncer, enfermedades cardiovasculares y neurológicas. En ese sentido, el desarrollo de tecnologías para la remoción de arsénico de aguas residuales, en las cuales la concentración de los metales excede los límites determinados ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [203], es también actualmente una importante reivindicación. A continuación, se presenta la afectación por arsénico en el todo el planeta (Figura 6.23a), el promedio de arsénico presente en las rocas, sedimentos y suelos (Figura 6.23b), y las rutas de distribución del arsénico porcentual por continente (Figura 6.23c). En las Figuras 6.23a y 6.23c se destaca Asia del Sur y América del Sur por los altos valores de arsénico.



**Figura 6.23.** a) Intensidad de afectación por arsénicos en todos los países, b) concentración promedio de arsénico en las rocas, sedimentos y suelos, c) rutas de distribución de arsénico porcentual por continente [204].

Los estados de oxidación más comunes del arsénico son  $\text{As}^{5+}$  o arseniato, y  $\text{As}^{3+}$  o arsenito, y con menos frecuencia  $\text{As}^0$  y  $\text{As}^{3-}$ . El  $\text{As}^{5+}$  prevalece en aguas superficiales mientras que es más probable encontrar especies de  $\text{As}^{3+}$  en aguas subterráneas anaerobias. En el intervalo de pH natural del agua las especies de  $\text{As}^{5+}$  se encuentran cargadas negativamente y las de  $\text{As}^{3+}$  son eléctricamente neutras. Las eficiencias de remoción para  $\text{As}^{5+}$  es mucho más simple que la remoción de  $\text{As}^{3+}$ , debido a sus propiedades eléctricas [205].

El  $\text{As}^{3+}$  es típicamente oxidado a  $\text{As}^{5+}$  y posteriormente removido por adsorción, precipitación, intercambio iónico y otras técnicas. La oxidación del arsénico puede también ser realizada a través de procesos fotocatalíticos, donde los radicales hidroxila formados son agentes oxidantes. En ese sentido, las heteroestructuras presentan un excelente desempeño cuando son expuestas a radiación visible y ultravioleta debido a la presencia de las heterojunciones entre los óxidos así, los radicales hidroxilos son las principales especies activas en el proceso [206]. La fotocatalisis heterogénea utilizando heteroestructuras de semiconductores aplicada a la remoción de poluentes en general, representa una ventaja en relación con otros procesos fisicoquímicos (precipitación química, filtración, electrodiálisis y adsorción) la posibilidad de oxidar simultáneamente poluentes orgánicos. Por otro lado, el método de adsorción es considerado más ventajoso a otros procesos fisicoquímicos debido a que la remoción es más efectiva, costo del tratamiento y fácil manejo de sistemas en la aplicación [206]. En general, el proceso de remoción de arsénico en el agua, necesita i) sitios activos (sitios de intercambio o vacancias), ii) bajo costo, iii) buenas propiedades mecánicas y iv) ecoamigable.

➤ **Remoción de arsénico usando heteroestructuras de óxidos metálicos**

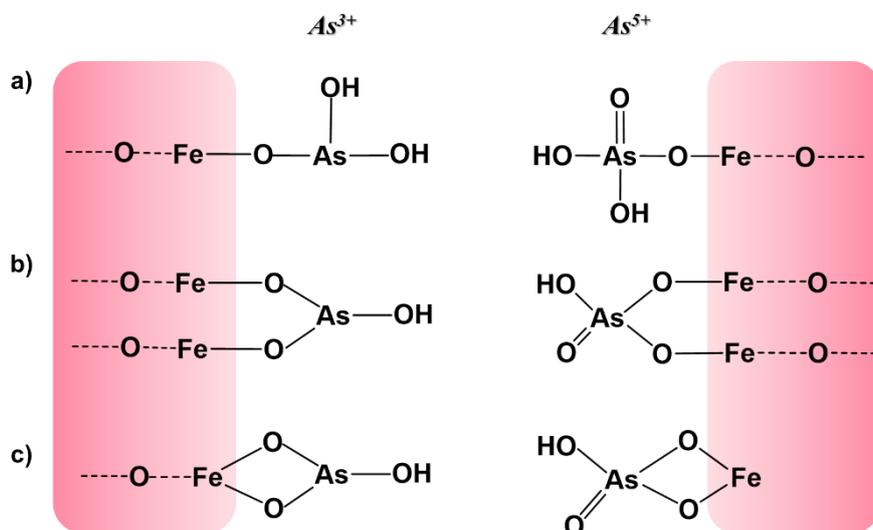
El arsénico es capaz de formar oxianiones, por lo que la especiación de arsénico es sensible tanto a los estados de oxidación como al pH del sistema químico. La literatura reporta a varios óxidos metálicos que conforman las heteroestructuras con gran capacidad de adsorción, entre ellos al óxido de hierro, alúmina activada, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de cobre, óxidos binarios, etc., ver Figura 6.24.



Figura 6.24. Óxidos metálicos usados para la formación de heteroestructuras para remover As [207].

El óxido de cobre es reportado como un adsorbente efectivo que no requiere un ajuste preciso de pH (6-10) ni la oxidación de  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  y funciona bien en presencia de aniones competidores. La eliminación efectiva se debe a su alto valor de punto de carga cero (PZC) de aproximadamente 9.4 que permite la atracción electrostática efectiva [208]. Particularmente, la presencia de sulfatos y silicatos en agua pueden inhibir la adsorción de  $\text{As}^{3+}$  aunque no el  $\text{As}^{5+}$ . Se han reportado que concentraciones altas de fosfatos ( $>0.2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) reducen también la adsorción de arsénico por las nanopartículas de CuO [91].

Los óxidos de hierro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) son reportados como el óxido simple más eficiente para remover el arsénico ( $\text{As}^{3+}$  y  $\text{As}^{5+}$ ) [207], la interacción electrostática es la principal responsable involucrada en el proceso de adsorción. La adsorción del arseniato involucra interacciones entre el adsorbato y los grupos hidroxilos del óxido de hierro. La superficie química del óxido de hierro varía con el pH, a bajos pH, los grupos hidroxilos de la superficie del óxido de hierro son doblemente protonados ( $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ) y así la superficie cargada del óxido de hierro es positiva. A un pH menor, el grupo hidroxilo es protonado una vez ( $\equiv\text{FeOH}$ ) y así la carga de la superficie del óxido de hierro es neutra. El PZC para este óxido se dá entre 5.5 a 9. A valores por encima de PZC, el grupo hidroxilo es desprotonado ( $\equiv\text{FeO}^-$ ) y por tanto la carga de superficie del óxido es negativa. La máxima adsorción del arseniato fue observada en valores de pH cercanos a 4, la atracción electrostática del oxoanión negativo y la carga positiva del óxido de hierro favorece la adsorción. A pH menores, el arseniato está totalmente protonado resultando en una baja adsorción [208]. En la Figura 6.25, se muestra las posibles estructuras químicas que el arseniato puede formar sobre la superficie del óxido de hierro tras la adsorción química.



**Figura 6.25.** Representación esquemática de los complejos que puede formar al As sobre la superficie del óxido de hierro. a) Monodentado, b) binuclear bidentado y c) Mononuclear bidentado [209].

## 7 PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1 Reactivos y solventes

En la Tabla 7.1 son mostrados los reactivos y solventes usados en las síntesis de las películas delgadas.

*Tabla 7.1. Reactivos y solventes*

<b>Reactivo</b>	<b>Procedencia</b>	<b>Grado</b>
Acetato de cobre II $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Merck	99%
Nitrato de hierro III $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Merck	Analítico
2-propanol	Merck	Analítico
Dietanolamina (DEA)	Sigma-Aldrich	99%
Etilenglicol	Sigma-Aldrich	Analítico
Yodato de potasio	Sigma-Aldrich	Analítico
HCl 37%	Sigma-Aldrich	Analítico
NaOH	Sigma-Aldrich	> 98%
Metarsenito de sodio ( $\text{NaAsO}_2$ )	Sigma-Aldrich	99%
Cristal violeta	Sigma-Aldrich	> 90%
Agua desionizada	Purelab Classic. Labwater	Ultra-pura

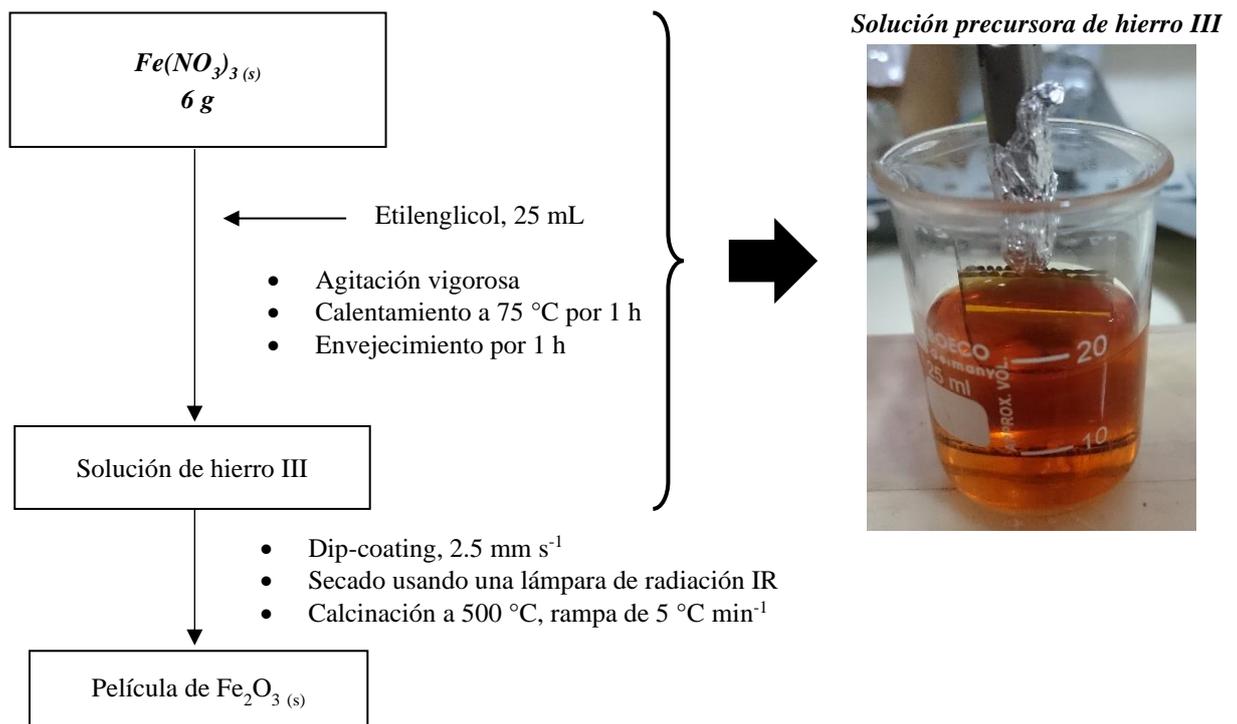
Se utilizaron como sustrato de las películas sintetizadas vidrio revestido con óxido de estaño dopados con flúor (FTO). El FTO es un sustrato conductor ideal en aplicaciones fotoelectroquímicas relacionadas a la transferencia de carga [210]. Las dimensiones del FTO utilizado fueron: 2 cm x 2.5 cm.

### 7.2 Síntesis de la solución precursora de $\text{Fe}_2\text{O}_3$

La síntesis de las películas delgadas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está basada en la síntesis de Aylin Karakuscu et al. (2008) [211]. Se pesaron 6 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y fueron colocados en un balón de 100 mL que contenía 25 mL de etilenglicol. El balón fue llevado a un baño de aceite a 75 °C por 1 h, en

todo momento se mantuvo la agitación con ayuda de una plancha de calentamiento con sensor térmico. Luego de 1 h, la solución presentó un color anaranjado muy intenso y viscoso. Posteriormente, el balón fue retirado del baño de calentamiento y se dejó enfriar por 1 h a temperatura ambiente. Al finalizar el enfriamiento, la solución estuvo lista para ser depositada sobre el sustrato, constituyendo así la solución precursora de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A continuación se muestra el Diagrama 7.1 que describe el procedimiento mencionado.

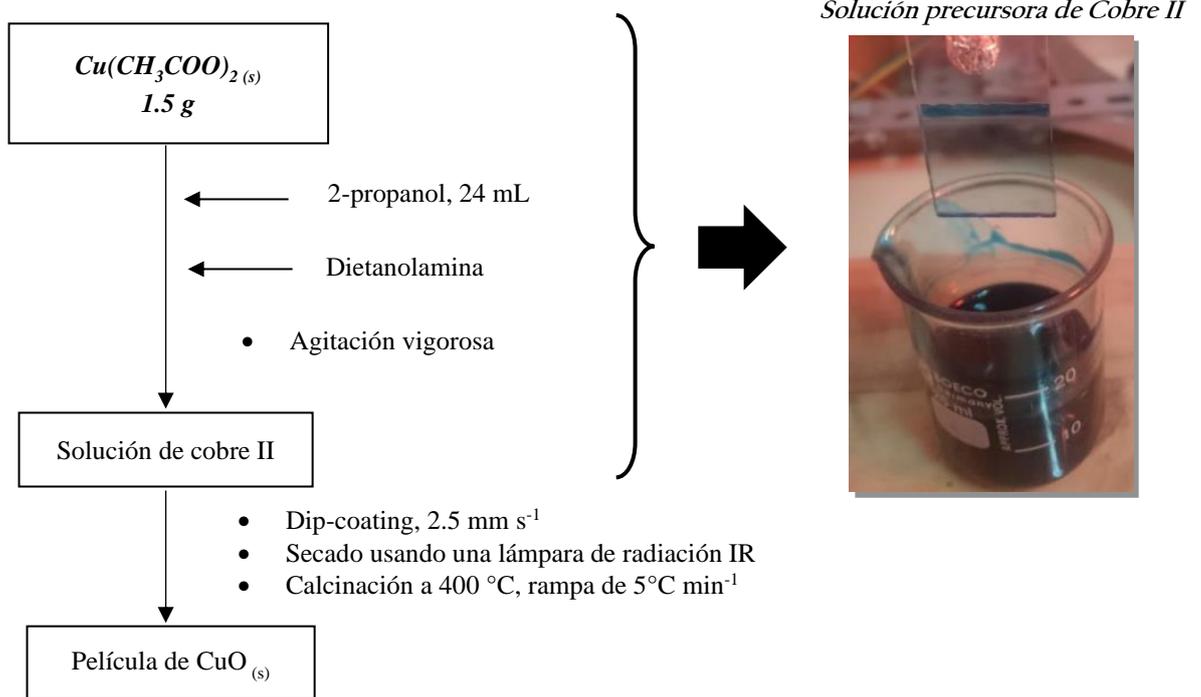
**Diagrama 7.1.** Diagrama de síntesis para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



### 7.3 Síntesis de la solución precursora de $\text{CuO}$

La síntesis de las películas delgadas de  $\text{CuO}$  está basada en la síntesis de S. Shariffudin et.al. (2016) [212]. Se pesaron 1.5 g de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y fueron colocados en un balón de 100 mL que contenía 24 mL de 2-propanol. El balón fue llevado a un agitador magnético para iniciar la agitación por 10 min hasta la disolución de la sal. Posteriormente, se adicionó 1 mL de dietanolamina y se dejó en agitación intensa por 1 h. Luego de este tiempo, la solución presentó un color azul muy intenso. Para finalizar, el balón fue retirado del agitador magnético, la solución estuvo lista para ser depositada sobre el sustrato, constituyendo así la solución precursora de  $\text{CuO}$ . A continuación, se muestra el Diagrama 7.2 que describe el procedimiento mencionado.

Diagrama 7.2. Diagrama de síntesis para CuO



#### 7.4 Formación de las películas por Dip-coating

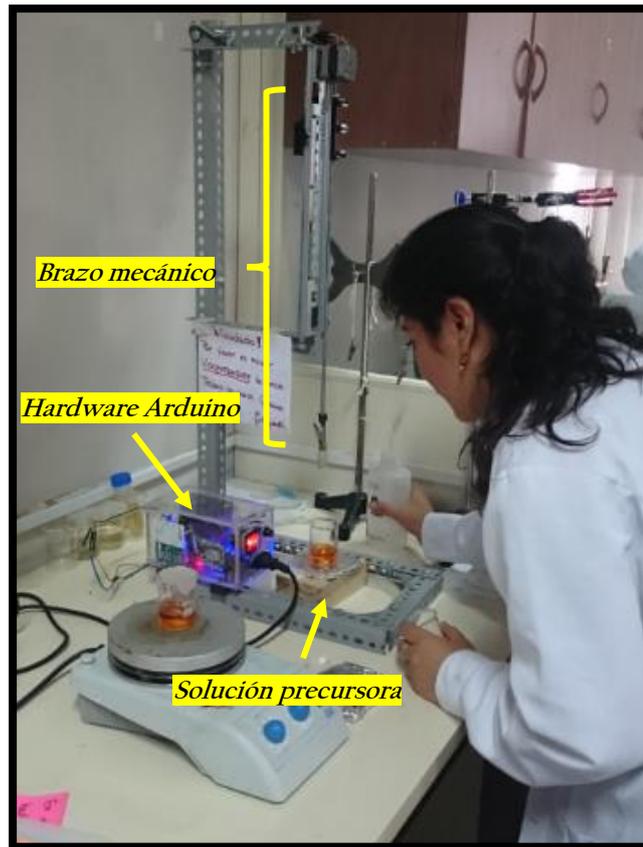
##### ➤ Preparación del sustrato

Para la elaboración de las películas se utilizaron vidrios FTO que fueron lavados utilizando una solución ácida ( $HNO_3/HCl$ ) y sonicados por 10 minutos, posteriormente fueron enjuagados con agua y sumergidos en detergente líquido caliente, finalmente se enjuagaron con agua ultrapura y secados rápidamente con ayuda de una secadora eléctrica.

##### ➤ Depósito de las películas

En un vaso de 25 mL se colocó la solución precursora y se inició el proceso de dip-coating con la inmersión del vidrio FTO a la solución precursora a una velocidad de  $2.5 \text{ mm s}^{-1}$ . La película fue sujeta en el sujetador del brazo mecánico del equipo Dip-coater fabricado en el laboratorio. El equipo dip-coater está conformado principalmente por un microcontrolador Arduino y un motor a pasos [213].

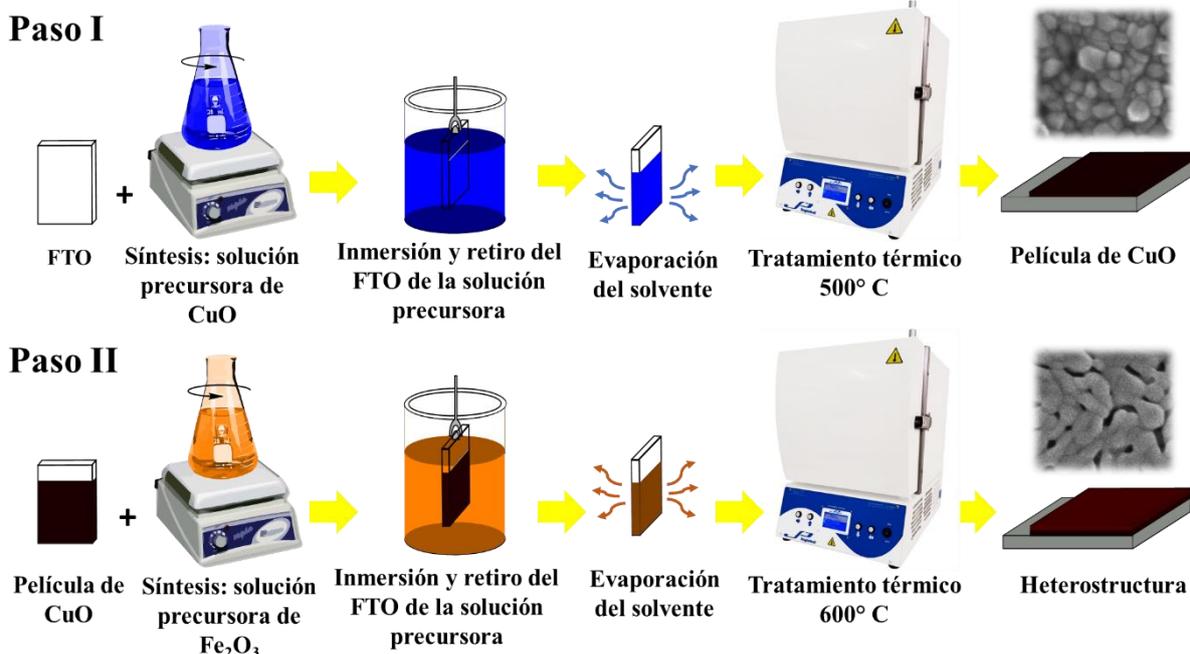
En la Figura 7.1 se muestra dip-coater siendo utilizado para el depósito de las películas. El tiempo de permanencia “estancamiento” del sustrato fue de 60 s, el retiro del sustrato y drenaje de la solución precursora fue a  $2.5 \text{ mm s}^{-1}$ , la misma que la de inmersión. Cada retiro del sustrato fue manual, cogiendo el sustrato de la parte superior “limpia” (donde no hubo recubrimiento), utilizando para este fin una pinza de precisión de acero inoxidable.



**Figura 7.1.** Formación de la película por “Dip-coating” sobre el vidrio FTO.

El secado del sustrato con la película delgada fue realizado con un foco de radiación infrarroja por 3 minutos para la solución de cobre y 5 minutos para la solución de hierro. A continuación, el sistema sustrato-película es llevado a la mufla para su calcinación en presencia de  $O_2$  hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$  para la formación de  $CuO$  y hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$  para la formación de  $Fe_2O_3$  con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (Figura 7.2). Se repitió el procedimiento mencionado para cada recubrimiento de sustrato (capa).

Para el estudio de la afectación de las propiedades y actividad fotoelectroquímica, se fabricaron dos tipos de películas heteroestructuradas: *n-p* y *p-n* utilizando las soluciones precursoras ya descritas. El primer tipo de heteroestructuras fabricadas fueron *n-p* (abreviadas como Het) y están conformadas por películas de  $CuO$  depositadas sobre películas de  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  y este a su vez depositada sobre el lado conductor del sustrato FTO ( $CuO$  en la superficie). El segundo tipo de heteroestructuras fabricadas fueron *p-n* (abreviadas como Het') y están conformadas por películas de  $Fe_2O_3$  depositadas sobre películas de  $CuO$  y este a su vez depositada sobre el lado conductor del sustrato FTO ( $Fe_2O_3$  en la superficie), ver Figura 7.2.



**Figura 7.2.** Diagrama esquemático del procedimiento para la obtención de películas heteroestructuradas *p-n* mediante la técnica de dip-coating.

Para los dos tipos de heteroestructuras se fue variando el grosor del óxido de cobre (a través del número de depósitos de las capas por dip-coating). Se prepararon heteroestructuras *n-p* con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos de CuO sobre 5 recubrimientos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> llamadas Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16 respectivamente. Para las heteroestructuras *p-n* con 20 recubrimientos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre 8, 16 y 24 recubrimientos de CuO llamadas Het'8, Het'12 y Het'24 respectivamente. En la fabricación de las heteroestructuras *p-n*, se protegió el último recubrimiento de CuO con laca de nitrocelulosa para evitar su disolución con la solución precursora de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Tabla 7.2 se muestra la nomenclatura de todas las películas fabricadas (heteroestructuras *n-p* y *p-n*) descritas en el párrafo anterior.

**Tabla 7.2.** Nomenclatura de las películas heteroestructuradas fabricadas

	Número de capas de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Número de capas de CuO	Nombre
<b>Heteroestructura</b> <b><i>n-p</i></b>	5	4	Het 4
		8	Het 8
		12	Het 12
		16	Het 16
<b>Heteroestructura</b> <b><i>p-n</i></b>	20	12	Het'12
		24	Het'24
		36	Het'36

## **7.5. Caracterización de las películas de CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Het y Het'**

Las caracterizaciones que se describen a continuación, fueron realizadas para todas las películas fabricadas.

### ***7.5.1 Mediciones electroquímicas: voltamperometría lineal***

Los voltagramas fueron obtenidos usando un potenciostato Autolab PGST 302 con ventanas de potencial de -0.4 V a 0.4 V y -0.4 V a 1.0 V a una temperatura de 15 °C. Se trabajó con las películas soportadas en FTO como electrodos de trabajo, un ánodo dimensionalmente estable de titanio (DSA) como contraelectrodo y Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia. La solución utilizada como electrolito fue Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.1 mol L<sup>-1</sup> y con una velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup>. Se utilizó una lámpara de mercurio para la excitación de las películas.

### ***7.5.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)***

Los espectros FTIR fueron obtenidos en la Facultad de Ciencias de la UNI con un equipo IRPrestige-21 SHIMADZU equipado con un detector DLATGS y componentes ópticos. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### ***7.5.3 Espectroscopía Raman***

El espectro fue obtenido en Wang Research lab, Departamento de Química, Boston College, US a temperatura ambiente. Se utilizó un espectrómetro Horiba Scientific XploRA<sup>TM</sup>PLUS, con un láser tipo 3B fuente diodo de 638 nm de longitud de onda, una potencia aplicada de 9 mW y un rango de 100 a 800 cm<sup>-1</sup> con una resolución espectral de 2108.58 cm<sup>-1</sup>.

### ***7.5.4 Difracción de Rayos X (DRX)***

El difractograma de las películas fueron obtenidos a partir de un Difractómetro de rayos X de polvo Bruker Advance D8. El análisis fue realizado en la Facultad de Ciencias de la UNI. Las condiciones de las medidas fueron 40kV, 20mA, paso angular de 0.02 grados y una fuente de rayos X CuK $\alpha$ 1.

### ***7.5.5 Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM)***

Las imágenes por microscopía electrónica de barrido fueron realizadas en la Facultad de Ciencias de la UNI, utilizando un equipamiento EVO MA 10 Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) usando un detector LEI (Lower secondary electron Image), el voltaje de aceleración fue 1.0 kV y la distancia de trabajo varió de 7.7-8.1 mm.

### ***7.5.6 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)***

Las imágenes de los elementos constitutivos de las películas fueron realizadas en la Facultad de Ciencias de la UNI, utilizando un XFLASH 6160 espectrómetro de energía de dispersión de rayos X acoplado al Scanning Electron Microscope, con un potencial de trabajo de 6 kV.

### ***7.5.7 Microscopía de fuerza atómica (AFM)***

La morfología de los óxidos puros y de los cuatro tipos de heteroestructuras sobre el sustrato FTO fueron realizados en Boston College, US. Las microscopías fueron obtenidas por Asylum Research Corp. MFP-3D microscopio de fuerza atómica (AFM), modo de no contacto. Todas las imágenes por AFM fueron adquiridos y analizados por Asylum MFP3D software desarrollado en la plataforma Igor Pro 6.12.

### ***7.5.8 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)***

Las mediciones de XPS fueron realizadas en el Center for Nanoscale Systems de la Universidad de Harvard. Los espectros fueron obtenidos por L-Alpha + XPS (Thermo Scientific) con vía rayos X Al (la energía del fotón incidente fue de 1486.7 eV). Los datos y espectros fueron obtenidos por XPS Peak 4.1 software. En las mediciones, fueron utilizadas bolsas de Ar herméticas para transferir las muestras, luego las muestras se montaron con una exposición de aire de 5 minutos aproximadamente.

### ***7.5.9 Espectroscopía de absorción óptica***

La energía óptica de la banda prohibida de las muestras se estimó a partir del espectro de transmitancia medido con un espectrofotómetro UV-vis UV1800, Shimadzu, Japón en el rango de 200-2000 nm. Así fueron calculados los band gaps de la heteroestructura *n-p* y óxidos simples.

### ***7.5.10 Espectroscopía por reflectancia difusa***

La energía óptica de la banda prohibida de las muestras se estimó a partir del espectro de reflectancia difusa (DRS) medido con un espectrofotómetro UV-vis UV-2600, Shimadzu, Japón en el rango de 200–800 nm. Así fueron calculados los band gaps de la heteroestructura *p-n* y óxidos simples.

### ***7.5.11 Mediciones fotoelectroquímicas (PEC)***

Se usó una celda de tres electrodos en las mediciones PEC. La heteroestructura fabricada, un electrodo de calomel saturado (SCE) y platino se emplearon como electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Todas las mediciones de PEC se llevaron a cabo en solución acuosa de 0.5 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 5.6) usando un potenciostato (ModuLab® XM, Solartron Analytical, USA), con el software ModuLab® XM DSSC. Las densidades de fotocorriente frente a las curvas de potencial y las respuestas de fotocorriente transiente se realizaron bajo luz solar simulada (16S-300-3-AM, luz solar, USA) a 100 mW cm<sup>-2</sup>. Los potenciales frente al electrodo de hidrógeno reversible (RHE) fueron calculados según la ecuación de Nernst  $E_{RHE} = E_{SCE} + 0.0591(\text{pH}) + 0.1976 \text{ V}$ .

### 7.5.12 Espectroscopía de fotoluminiscencia

El espectro de fotoluminiscencia obtenido de las películas fue obtenido utilizando un Espectrómetro de Fotoluminiscencia Horiba Fluoromax-4 en el Instituto de Física de la Universidad de São Paulo (IF-USP). Se utilizó un láser de Xe de 350 nm.

## 7.6. Remoción de Arsénico III

### 7.6.1 Heteroestructura *n-p* (Het)

Se determinó la adsorción de arsénico III sobre las superficies de los óxidos simples y las heteroestructuras *n-p*. El protocolo está basado en el uso del método colorimétrico según Omi Agrawal Et. al. (1999) [214]. El método se fundamenta en la cuantificación indirecta del arsénico (III) a través de la medición de la absorbancia del cristal violeta (máximo de absorbancia a 592 nm). En el sistema, el arsénico reacciona con el yodato de potasio para liberar yodo. El yodo liberado oxida selectivamente el leuco cristal violeta para formar un tinte llamado cristal violeta (Figura 7.3), siendo cuantificable la cantidad de arsénico reaccionante.

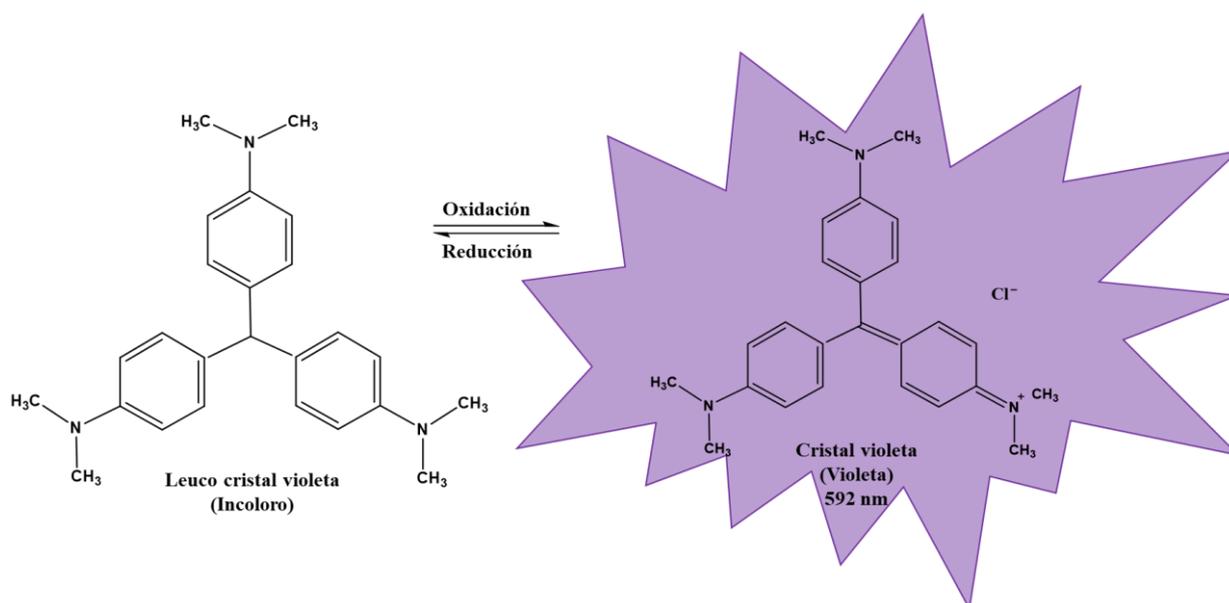
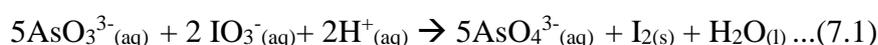


Figura 7.3. Ilustración esquemática de la reacción oxidación-reducción de LCV.

#### 7.6.1.1 Reacciones del método colorimétrico

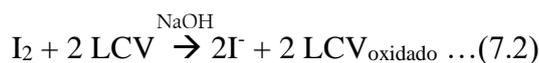
El método se desarrolla en dos pasos, el primero es la reacción de arsénico (III) con yodato de potasio en medio ácido para liberar yodo en proporción estequiométrica a la cantidad de arsénico (III).

##### ➤ Paso 1



El segundo paso es la reacción del yodo producido con el leuco cristal violeta (LCV). La oxidación del LCV fue determinado con el espectrofotómetro a 592 nm.

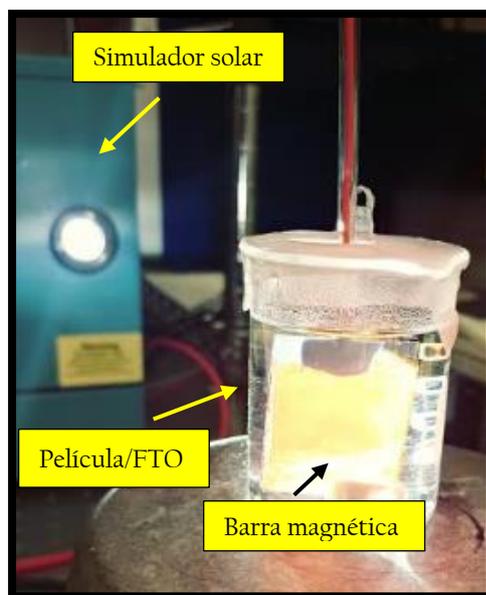
➤ *Paso 2*



### 7.6.1.2 Procedimiento del método colorimétrico

➤ *Preparación del ensayo*

Se preparó una solución de 10 ppm de  $\text{As}^{3+}$  en medio ácido ( $\text{pH} = 4.5$ ). Se transfirió 50 mL de la solución de  $\text{As}^{3+}$  en un vaso precipitado con una pastilla de agitación colocado sobre un agitador magnético, se encendió el simulador solar ( $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Newport Oriel 96,000) calibrado con un detector termopila óptico (Newport, Model 818P-010-12). La película en estudio fue colocada de modo que, toda la luz incidiese por la cara conductora del sustrato, como se observa en la Figura 7.4. Se tomaron 1 mL de la solución (muestra) en los tiempos: 30, 60, 120 y 180 minutos y se midieron las absorbancias.



*Figura 7.4. Fotografía del método colorimétrico de As (III) para las heteroestructuras n-p.*

➤ *Tratamiento de la muestra*

Se tomó 500  $\mu\text{L}$  de la muestra en un tubo de ensayo y se le fue adicionando una serie de soluciones (solución cocktail) antes de medir su absorbancia con el espectrofotómetro UV/Vis. Al inicio, la muestra tomada fue acidificada con 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{HCl}$  ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ), luego se adicionó 1 mL de  $\text{KIO}_3$  (1%) y se agitó. Posteriormente se adicionó 500  $\mu\text{L}$  de solución de LCV (0.25%), 130  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaOH}$  (2M) y se agitó vigorosamente. El tubo fue llevado a 35  $^{\circ}\text{C}$  con un baño termostático por 5 min, ver Figura 7.5a y 7.5b. Finalmente, el tubo fue enrasado a 5 mL con agua ultrapura y se procedió a medir la absorbancia con el espectrofotómetro a 592 nm.

### ➤ *Preparación de la curva de calibración*

Se consideraron 5 puntos para la curva de calibración: 10, 7.5, 5, 2.5 y 1 ppm de concentración de  $\text{As}^{3+}$ . Se tomaron 500  $\mu\text{L}$  de 10 ppm de  $\text{As}^{3+}$  en un tubo de ensayo, se acidificó con 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{HCl}$  ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ), luego se adicionó 1 mL de  $\text{KIO}_3$  (1%) y se agitó. Posteriormente se adicionó 500  $\mu\text{L}$  de solución de LCV (0.25%), 130  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaOH}$  ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) y se agito vigorosamente. El tubo fue llevado a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  con un baño termostático por 5 min. Finalmente, el tubo fue enrasado a 5 mL con agua ultrapura (ver Figura 7.5c) y fue medida la absorbancia con el espectrofotómetro a 592 nm. El procedimiento fue análogo para las concentraciones de 7.5, 5, 2.5 y 1 ppm.

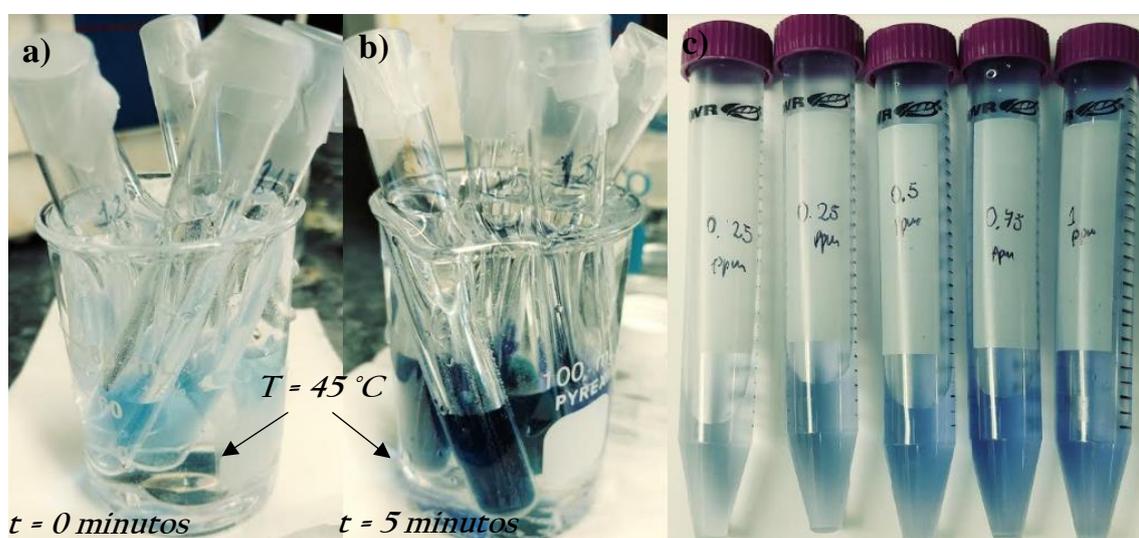


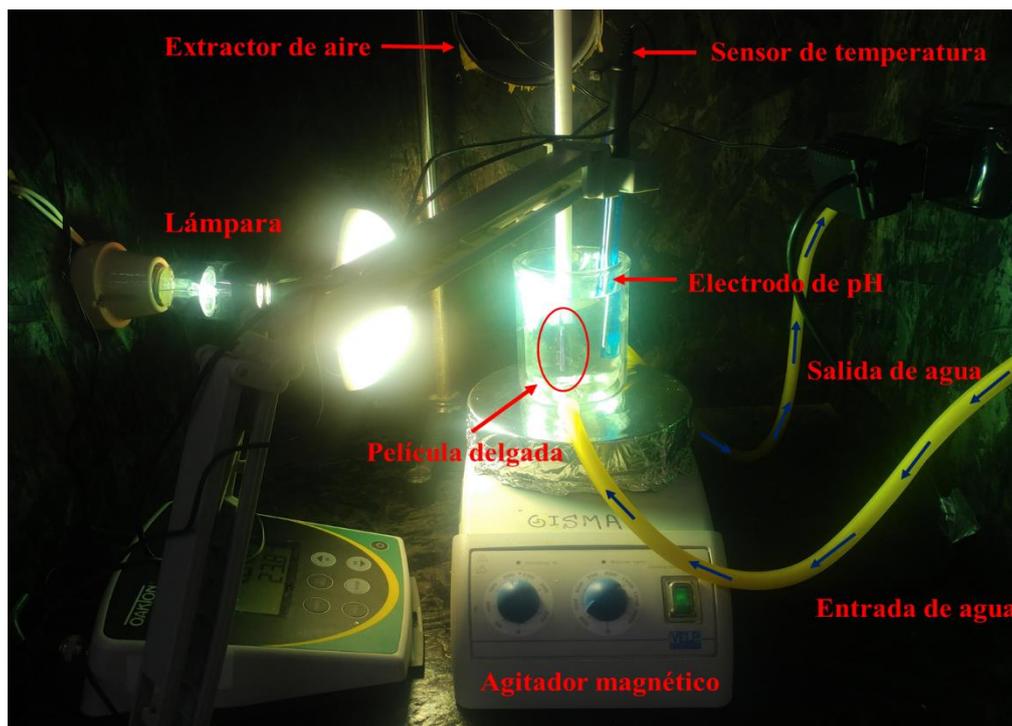
Figura 7.5. Muestras de  $\text{As}$  (III) en a) 0 minutos, b) 5 minutos y c) patrones de la curva de calibración.

### 7.6.2 Heteroestructura p-n (Het')

#### ➤ *Preparación del ensayo*

Se utilizó un sistema cerrado llamado “caja negra” conformada por una estructura de madera, cuyo interior fue pintado de color negro, provisto con socket para lámpara, interruptor eléctrico y un extractor de aire a fin de desarrollar el ensayo sin perturbaciones externas. En su interior se colocó un vaso de borosilicato de doble fondo, a fin de controlar la temperatura del sistema a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (fue utilizado un sistema de enfriamiento por reflujo). En el vaso fueron sumergidas las películas en 100 mL de una solución de arsénico (III). La concentración de arsénico fue de 1 ppm. El valor del pH de la solución fue ajustado a 3.5 usando  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de solución de  $\text{HCl}$  y controladas con un potenciómetro de un electrodo de pH. Los ensayos fueron desarrollados en agitación constante a una velocidad de 600 rpm para homogenizar y promover el contacto de

toda la solución con la superficie de la película. Para los ensayos en oscuridad, las soluciones de arsénico se mantuvieron en total ausencia de luz. Por otro lado, para los ensayos con luz, las soluciones de arsénico con la muestra sumergida se mantuvieron en agitación en oscuridad y rápidamente fue irradiada con una lámpara de 220 W OSRAM Ultravitalux con  $80 \text{ Wm}^{-2}$  de intensidad en el tiempo 0 s, ver Figura 7.6. Durante la irradiación, 1 mL de solución tratada fue colectada cada 20 minutos por un rango total de 2 h para determinar la concentración de arsénico.



**Figura 7.6.** Fotografía del sistema "caja negra" utilizado para el ensayo de remoción de arsénico III.

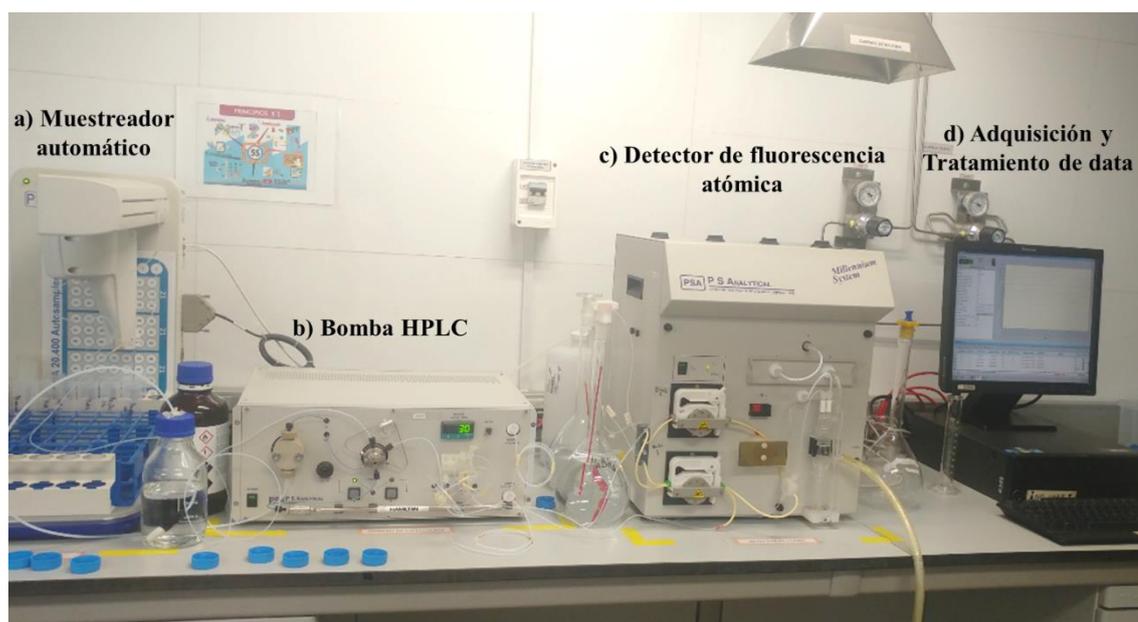
➤ *Tratamiento de la muestra*

Se tomó 1 mL de la muestra a tiempo 0 s y fue transferido a un tubo esterilizado e inmediatamente fue conservada con una solución tampón conformada por 150  $\mu\text{L}$  de ácido acético ( $8.9 \text{ mol L}^{-1}$ ) y 100  $\mu\text{L}$  de EDTA ( $50 \text{ mg mL}^{-1}$ ), finalmente las muestras fueron enrasadas con agua ultrapura a 10 mL. El tubo fue protegido de la luz con un forro de papel aluminio y fueron refrigeradas hasta su medición. El procedimiento fue análogo para el resto de las muestras en los tiempos 20 s, 40 s, 60 s, 80 s, 100 s y 120 s.

➤ *Medición total y especiación de As (III) y As (V)*

La medición del arsénico total y de las especies de As (III) y As (V) se realizó a través de la espectrometría de fluorescencia atómica usando un equipo acoplado de cromatografía líquida

de alta eficacia (Hamilton PRP x 100 con columna de intercambio aniónico) con un fluorómetro atómico de generación de hidruro (G, Millennium PSA Analytical Arsenic Analyzer) en el laboratorio de Docimasia de la Universidad de Lima, ver Figura 7.7. Para ello se preparó la fase móvil (Buffer) usando  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  de fosfato de sodio a  $\text{pH} = 6.2$  que luego se filtró al usando filtros estériles descartables de diámetro de poro de  $0.22 \mu\text{m}$ . Además, se utilizó como agente reductor una solución de  $\text{NaBH}_4$  de  $0.185 \text{ mol L}^{-1}$  y como Carrier una solución de  $\text{HCl}$  10% v/v. Debido al factor de dilución de las muestras, los estándares de As (III) utilizados fueron 0 ppb, 50 ppb, 100 ppb, 150 ppb y 200 ppb.



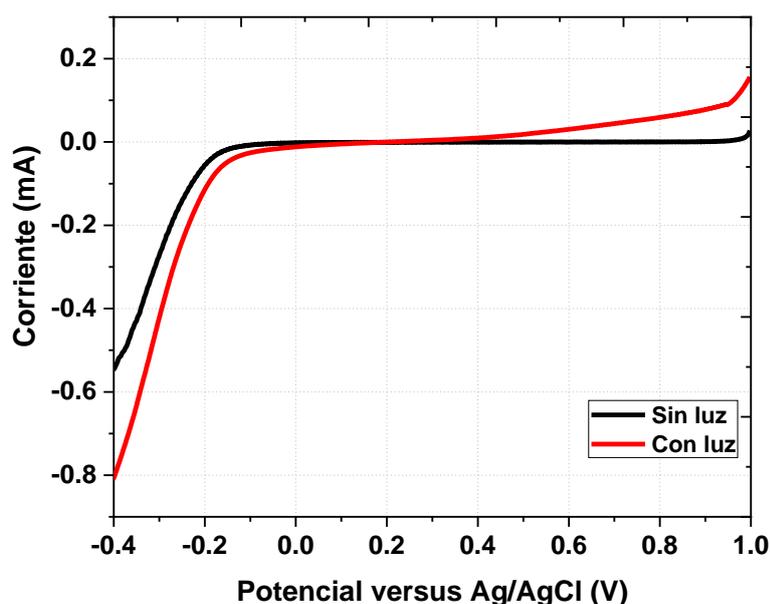
**Figura 7.7.** Fotografía del sistema de cuantificación de arsénico total, As (III) y As (V).

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### ➤ Voltamperometría lineal para los óxidos simples

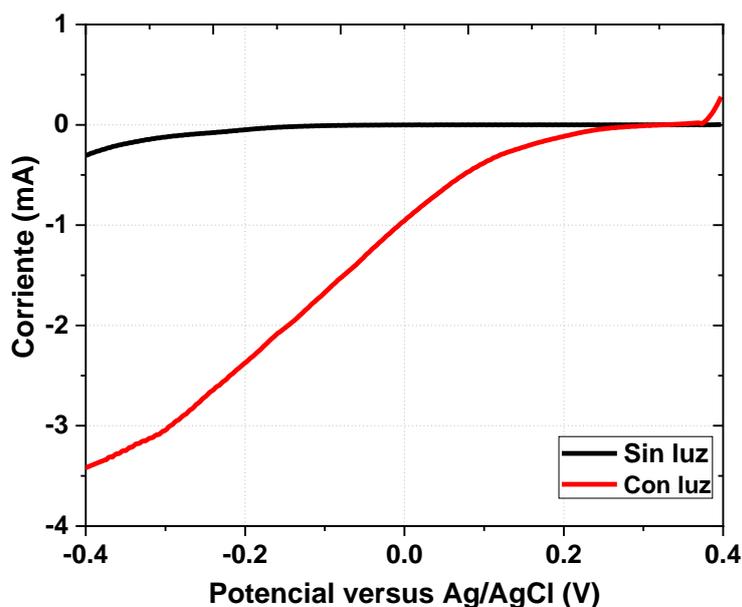
La finalidad de la caracterización usando voltamperogramas lineales fue conocer la fotocorriente generada por las películas de los óxidos de cobre y hierro, y de la unión de estos con luz y sin luz como agente excitante.

En la Figura 8.1 se muestra el voltagrama lineal de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con dos recubrimientos sobre FTO. Se observa que la fotocorriente generada por la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en presencia de la luz se ve incrementada en la zona anódica a diferencia de la fotocorriente generada sin luz en una ventana de potencial de -0.4 V a 1.0 V. El incremento de corriente en la zona anódica es de aproximadamente 0.2 mA para un potencial de 1.0 V, es decir, la generación de corriente es relativamente baja como era de esperarse [215]. De hecho, se amplió la ventana de potencial inicial hasta un valor de 1.0 V, ya que, a un potencial final de 0.4 V no se aprecia bien el incremento de fotocorriente. No se amplió la ventana de potencial a valores mayores para evitar la oxidación del agua (1.23 V).



*Figura 8.1. Voltamperograma lineal para la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con luz y en oscuridad.*

En la Figura 8.2 se muestran los voltamperogramas lineales de la película de CuO con dos recubrimientos sobre FTO. La fotocorriente generada por la película de CuO en presencia de la luz se ve incrementada en la zona catódica a diferencia de la fotocorriente generada sin luz en una ventana de potencial de -0.4 V a 0.4 V como era de esperarse [216]. El incremento de corriente en la zona catódica es de aproximadamente 3.2 mA para un potencial de -0.4 V, por tanto, la generación de fotocorriente es relativamente alta, mucho más que para el caso de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

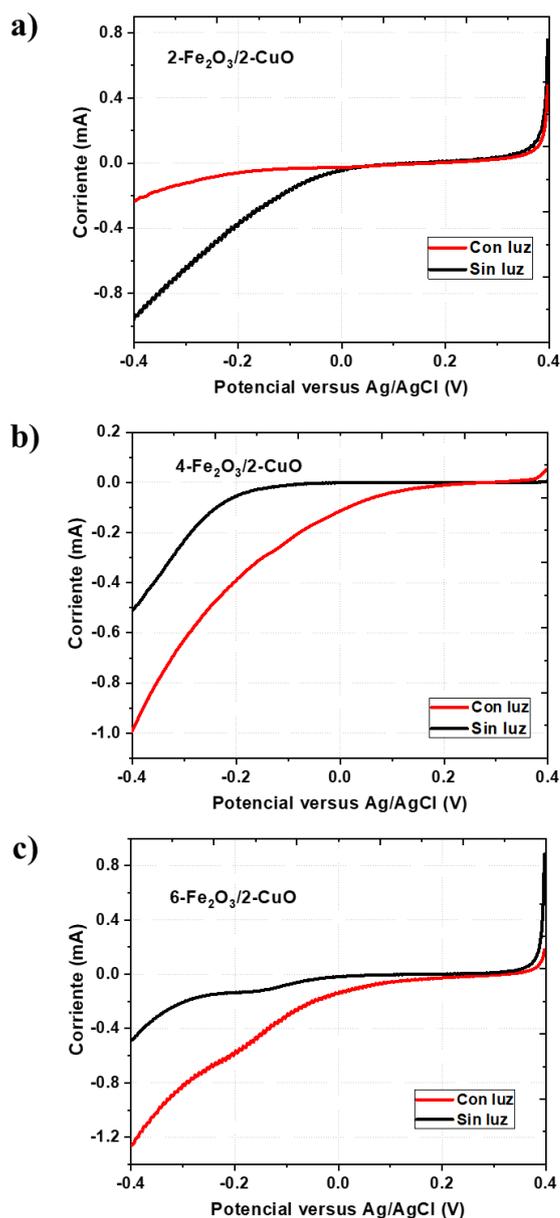


**Figura 8.2.** Voltamperograma lineal para la película de CuO con y sin luz. A una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un electrolito soporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### ➤ Voltamperometría lineal para heteroestructuras

En la Figura 8.3 se muestran los voltamperogramas lineales de tres películas heteroestructuradas conformadas por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  sintetizadas en el laboratorio. En la Figura 8.3a, 8.3b y 8.3c la variación de la fotocorriente generada en la zona anódica debido al incremento de recubrimientos (capas) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es pequeña entre sí.

Por otro lado, se observa que la fotocorriente generada en la zona catódica debido a las dos capas de CuO es mayor que la generada en la zona anódica por parte del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , además esta no tiene variación significativa entre las heteroestructuras. El mantener constante el número de capas de CuO y variar las de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no han generado un cambio apreciable de fotocorriente.



**Figura 8.3.** Voltamperogramas lineales con luz y sin luz para las películas heteroestructuradas conformadas por a) doble recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y de  $\text{CuO}$  ( $2\text{-Fe}_2\text{O}_3/2\text{-CuO}$ ), b) cuádruple recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y doble de  $\text{CuO}$  ( $4\text{-Fe}_2\text{O}_3/2\text{-CuO}$ ) y c) séxtuple recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y doble de  $\text{CuO}$  ( $6\text{-Fe}_2\text{O}_3/2\text{-CuO}$ ). A una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un electrolito soporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir de los voltamperogramas de las Figuras 8.1, 8.2 y 8.3 podemos afirmar que, el número de recubrimientos del óxido de cobre (II) generará un mayor incremento en la fotocorriente generada en comparación con el número de recubrimientos por óxido de hierro (III). En este sentido, se optó por aumentar el número de recubrimientos de  $\text{CuO}$  y estudiar sus efectos en el comportamiento fotoelectroquímico de las heteroestructuras formadas. Como se muestra en el voltamperograma de la Figura 8.2, la película de  $\text{CuO}$  muestra su clásico comportamiento de semiconductor tipo- $p$  generando fotocorrientes negativas [217]. Esto se debe a la reducción de la superficie (ganancia de electrones), de modo que los huecos generados migren hacia el bulk

de la película aumentando su concentración de portadores de carga positivos. En el caso del voltamperograma de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , existe un comportamiento de semiconductor tipo- $n$  debido a la generación de fotocorrientes positivas para potenciales mayores a 0 V. La confirmación del tipo de semiconductor tipo- $p$  y tipo- $n$  para ambos óxidos será discutida en más adelante.

Se decidió trabajar con cinco recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y variar el número de recubrimientos en 4, 8, 12 y 16 de CuO (óxido de cobre en la superficie) para la heteroestructura tipo  $n\text{-}p$ . Mientras que, para la fabricación de la heteroestructura tipo  $p\text{-}n$  se decidió variar el número de recubrimientos en 12, 24 y 36 de CuO con 20 recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita en la superficie). A continuación, se presentan sus caracterizaciones, resultados y aplicaciones distribuidos en dos apartados.

Debido a la fabricación de varias películas heteroestructuradas con diferentes espesores y de los tipos  $n\text{-}p$  y  $p\text{-}n$ ; se presenta a continuación su estudio, caracterización y discusión de resultados en dos apartados. Estos son llamados Parte I y Parte II que corresponden a la caracterización y discusión de resultados de las películas  $n\text{-}p$  (Het) y  $p\text{-}n$  (Het') respectivamente.

## PARTE I

### 8.1 HETEROESTRUCTURA $n\text{-}p$ (Het)

#### 8.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

##### a) Óxido de hierro (III)

El espectro IR de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con 5 recubrimientos por dip-coating se muestra en la Figura 8.4. Se observan tres picos bien definidos característicos que corresponden a la estructura cristalina hematita.

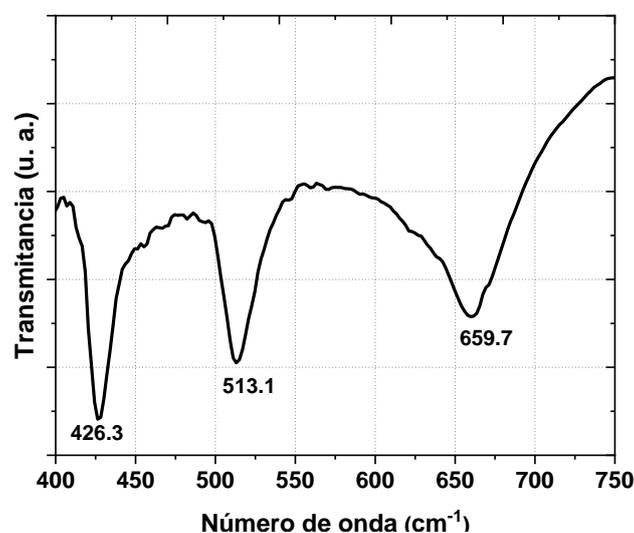


Figura 8.4. Espectro de infrarrojo de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  soportada en FTO.

Las principales bandas son listadas en la Tabla 8.1 seguidas de las atribuciones correspondientes. Se muestra la presencia del óxido mesocristal ( $\sim 427 \text{ cm}^{-1}$ ), es decir, con tamaños y formas de cristales similares que se repiten periódicamente. Además, está presente la vibración de estiramiento características de la estructura hematita para los átomos de Fe-O a  $513 \text{ cm}^{-1}$  [218]. Finalmente, se muestran las vibraciones de estiramiento características de hematita para los átomos de Fe-O a  $659 \text{ cm}^{-1}$ . De este modo, la espectroscopía infrarroja nos confirma la presencia de hierro (III).

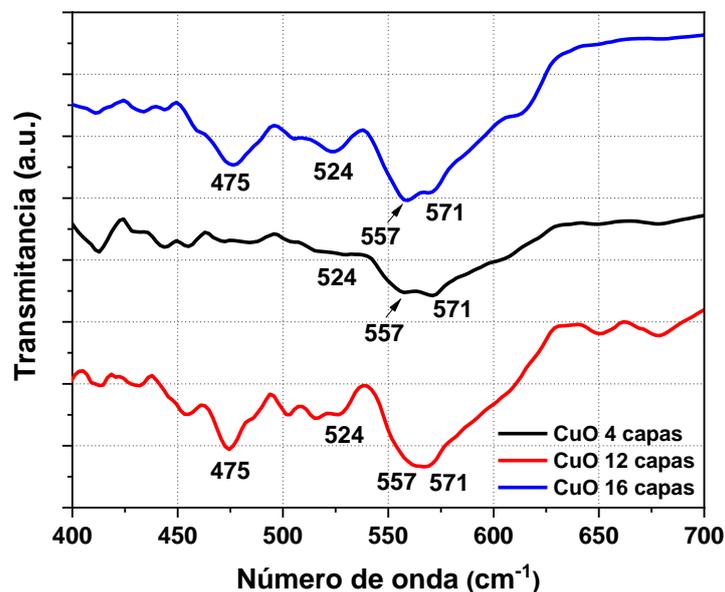
**Tabla 8.1.** Atribución de las bandas de infrarrojo para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  $\nu$ : estiramiento

<b>Banda</b>	<b>Valor en <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Referencia</b>
$\nu$ Fe-O	427	[218]
$\nu$ Fe-O mesocristal*	513	[218]
$\nu$ Fe-O *	659	[219]

(\*) Estructura cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### b) Óxido de cobre (II)

Los espectros IR de la película de CuO con 4, 12 y 16 recubrimientos se muestran en la Figura 8.5 y se observan los picos característicos para la estructura cristalina tenorita [220].



**Figura 8.5.** Espectro de infrarrojo de la película de CuO con 4, 12 y 16 capas soportados FTO.

Las principales bandas son listadas en la Tabla 8.2, seguidas de las atribuciones correspondientes. Se observan las vibraciones de estiramiento características para la estructura tenorita para los átomos de Cu-O a  $475 \text{ cm}^{-1}$  con una cristalografía monoclinica [220]. Por otro lado, se presenta una banda a  $524 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de Cu-O para partículas de tamaño nanométrico (con la disminución del tamaño de partícula hay un corrimiento hacia

número de ondas mayores en el espectro FTIR [221]). Finalmente, se presentan señales a 557  $\text{cm}^{-1}$  y 571  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión para los átomos de Cu-O. La presencia de estas señales características del óxido de cobre (II) confirman su presencia.

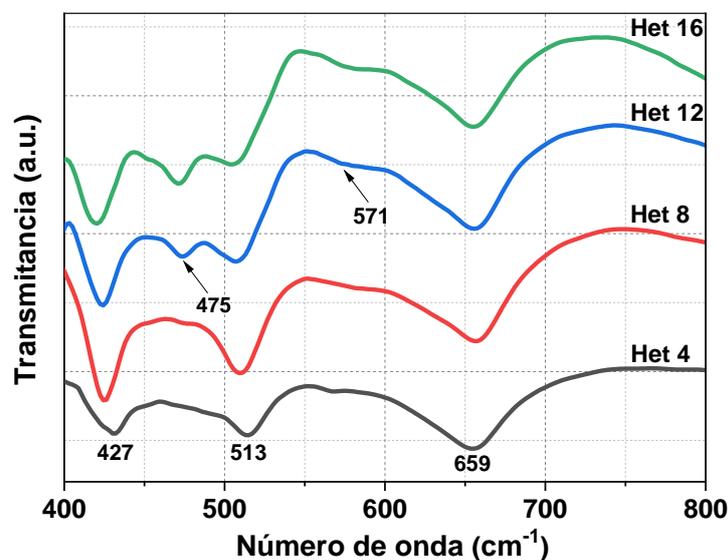
Obsérvese que las señales características de CuO, son más definidos en las películas con 12 y 16 recubrimientos debido a la mayor cantidad de muestra.

*Tabla 8.2. Atribución de las bandas de infrarrojo para CuO.  $\nu$ : estiramiento*

<i>Banda</i>	<i>Valor en <math>\text{cm}^{-1}</math></i>	<i>Referencia</i>
$\nu$ Cu-O monoclinico	475	[220]
$\nu$ Cu-O (Nps)	524	[222]
$\nu$ Cu-O	557, 571	[223]

### c) Heteroestructuras n-p (Het)

Los espectros IR de las películas de 5 recubrimientos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos de CuO denominadas como Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16 respectivamente se muestran en la Figura 8.6. Se observan los picos característicos para las estructuras cristalinas correspondientes al óxido de cobre (II) y óxido de hierro (III).



*Figura 8.6. Espectro de infrarrojo de la película heteroestructurada n-p soportados en FTO: Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16.*

Las principales bandas son listadas en la Tabla 8.3, seguidas de las atribuciones correspondientes. Las junctiones muestran la presencia de las bandas de vibración características de las estructuras de ambos óxidos, principalmente originadas por la vibración de estiramiento de los átomos metal-oxígeno. El número de recubrimientos de CuO sobre el  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no inhiben las intensidades de los picos característicos de la hematita.

**Tabla 8.3.** Atribución de las bandas de infrarrojo para las heteroestructuras n-p. v: estiramiento

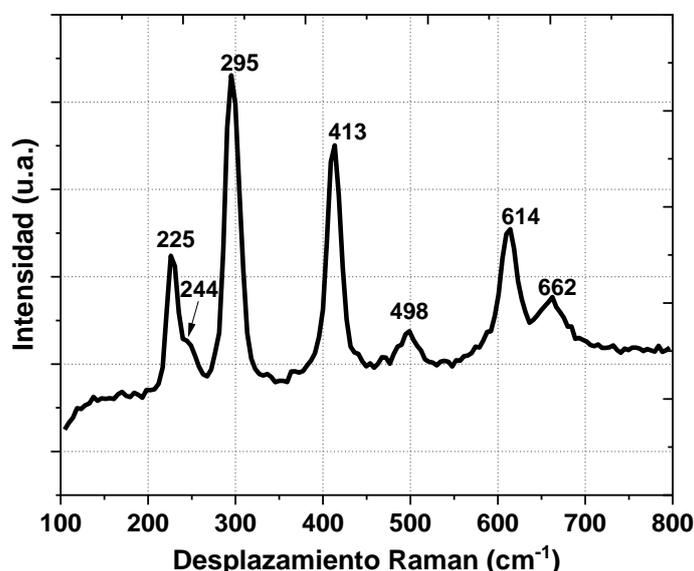
<b>Banda</b>	<b>Valor en <math>cm^{-1}</math></b>	<b>Referencia</b>
$\nu$ Fe-O	427	[218]
$\nu$ Cu-O	475	[220]
$\nu$ Fe-O mesocristal*	513	[218]
$\nu$ Cu-O	571	[223]
$\nu$ Fe-O *	660	[219]

(\*) Estructura cristalina  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 8.1.2 Espectroscopía Raman

#### a) Óxido de hierro (III)

El espectro Raman de la película de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 5 recubrimientos por dip-coating se muestra en la Figura 8.7. Se observan los picos característicos para la estructura cristalina hematita.



**Figura 8.7.** Espectro Raman de la película de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportada en FTO.

Las señales principales y sus atribuciones son listadas en la Tabla 8.4. Se muestran los modos vibracionales como  $A_{1g}$  característico para la estructura  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 225 y 498  $cm^{-1}$ . También, el modo vibracional  $E_g$ , que se presenta en 244, 295, 413 y 614  $cm^{-1}$ , característico para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Finalmente, la señal a 662  $cm^{-1}$  se le asigna el modo vibracional  $E_u$  que también se le asigna a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 8.4.** Atribución de las bandas de Raman para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Modo vibracional</b>	<b>Valor en <math>cm^{-1}</math></b>	<b>Referencia</b>
$A_{1g}$	225, 498	[224]
$E_g$	244, 295, 413, 614	[225]
$E_u$	662	[226]

### b) Óxido de cobre (II)

La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada para examinar las propiedades microestructurales y vibratorias del material nanoestructurado. Los espectros Raman de la película de CuO con 4, 12 y 16 recubrimientos por Dip-coating se muestra en la Figura 8.8.

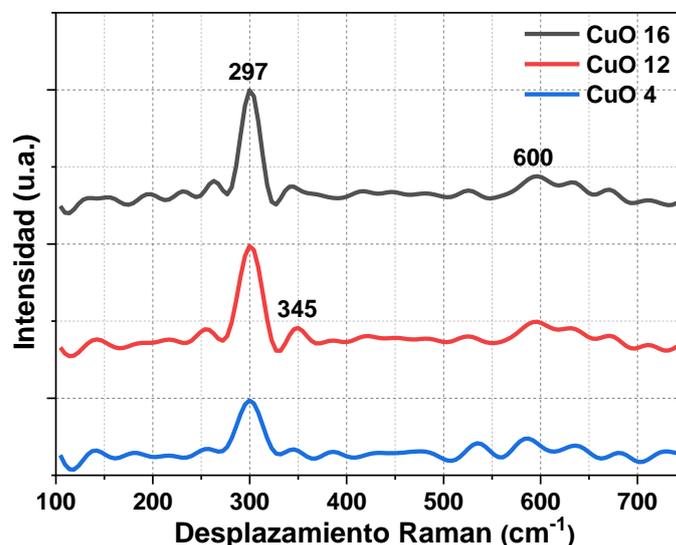


Figura 8.8. Espectro Raman de la película de CuO con 4, 12 y 16 recubrimientos soportados en FTO.

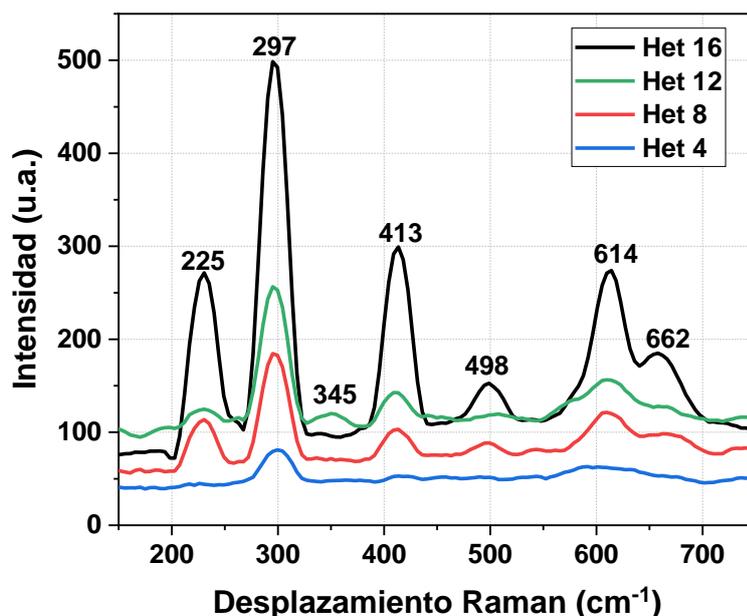
Los principales picos son listados en la Tabla 8.5, seguidas de las atribuciones correspondientes. Se muestran los modos vibracionales característicos de CuO. En 297 cm<sup>-1</sup> aparece un pico muy intenso que es asignado al modo vibracional A<sub>g</sub> característico del CuO; mientras que a 345 cm<sup>-1</sup> y 600 cm<sup>-1</sup> son asignados al modo vibracional de tipo B<sub>g</sub>. Estos picos corroboran la presencia únicamente del óxido de cobre (II). Además, los picos indican un leve ensanchamiento, esto se debe al aumento de los defectos y la reducción del tamaño de partícula en la película [227].

Tabla 8.5. Atribución de las bandas de Raman para CuO.

Modo vibracional	Valor en cm <sup>-1</sup>	Referencia
A <sub>g</sub>	297	[228]
B <sub>g</sub>	345 y 600	[229]

### c) Heteroestructuras n-p (Het)

Los espectros Raman de las películas unión de 5 recubrimientos de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos de CuO se muestran en la Figura 8.9. Se observan los picos característicos para la estructura cristalina de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO en todas las películas heteroestructuradas n-p. De manera análoga con el espectro IR de las heteroestructuras (Figura 8.6), el número de recubrimientos de CuO sobre el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no inhiben la presencia de los picos característicos de este, de modo que se observan la mayoría de señales correspondientes a α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO.



**Figura 8.9.** Espectro de Raman de la película heteroestructurada *n-p* soportados en FTO: Het 4, Het8, Het 12 y Het 16.

Los principales modos vibracionales del óxido de hierro (III) y óxido de cobre (II), son descritas en la Tabla 8.6. Se muestran las señales representativas de los modos vibracionales de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO en todas las películas heteroestructuradas *n-p*. Se presentan los modos vibracionales característicos para la estructura de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $A_{1g}$  en 225 y 498 cm<sup>-1</sup>,  $E_g$  en 413 y 614 cm<sup>-1</sup> y  $E_u$  a 662 cm<sup>-1</sup>. Así mismo, se presentan los modos vibracionales característicos para la estructura de CuO:  $A_g$  a 297 cm<sup>-1</sup> y  $B_g$  a 345 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 8.6.** Atribución de las bandas de Raman para las heteroestructuras *n-p*.

<i>Modo vibracional</i>	<i>Valor en cm<sup>-1</sup></i>	<i>Referencia</i>
$A_{1g}$ ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	225, 498	[224]
$E_g$ ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	413, 614	[225]
$E_u$ ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	662	[226]
$A_g$ (CuO)	297	[228]
$B_g$ (CuO)	345	[229]

Nótese que las intensidades de las señales de la tenorita se ven minimizadas al lado de las señales correspondientes del óxido de hierro lo que sugiere que el grosor de las películas de CuO no tiene un valor alto. El número de recubrimientos de CuO sobre el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no inhiben las intensidades de los picos característicos de la hematita, sin embargo, es notorio que las señales correspondientes al CuO son mayores para grosores mayores de CuO (mayor número

de recubrimientos). Algunas señales de los óxidos no fueron asignadas debido a que tienen valores muy cercanos entre sí, por tanto, los picos pueden haberse solapado, ver Figura 8.9.

### 8.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se determinó la cristalinidad por DRX de las películas fabricadas:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y de las heteroestructuras *n-p* con 16 recubrimientos de CuO sobre 5 recubrimientos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### a) Óxido de hierro (III)

El difractograma de rayos X de la película de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 5 recubrimientos por dip-coating se muestra en la Figura 8.10. Se muestran todos los picos de difracción de rayos X del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consistentes con los reportados en la literatura y con la respectiva tarjeta cristalográfica N° 33-664 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [230].

Este difractograma confirma la presencia de la estructura cristalina *hematita* con las señales correspondientes a sus planos cristalográficos característicos [231]. Además, son observadas las señales correspondientes al sustrato FTO, debido a que se realizó la medición sobre este.

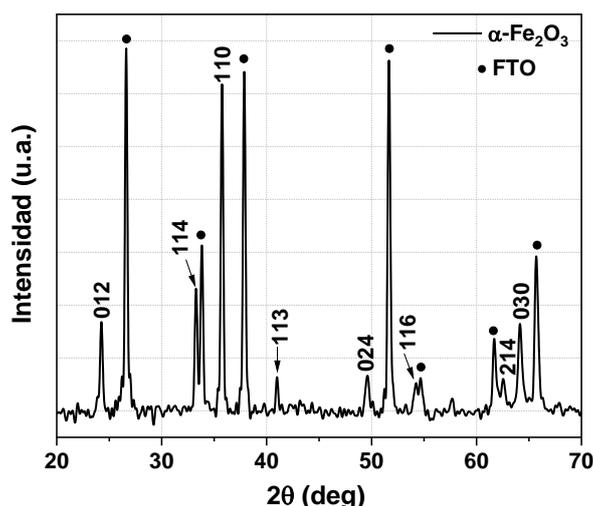


Figura 8.10. Difractograma de rayos X para la película fabricada de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportada en FTO.  
(•) Indica la posición del patrón de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tarjeta 33-664 JCPDS).

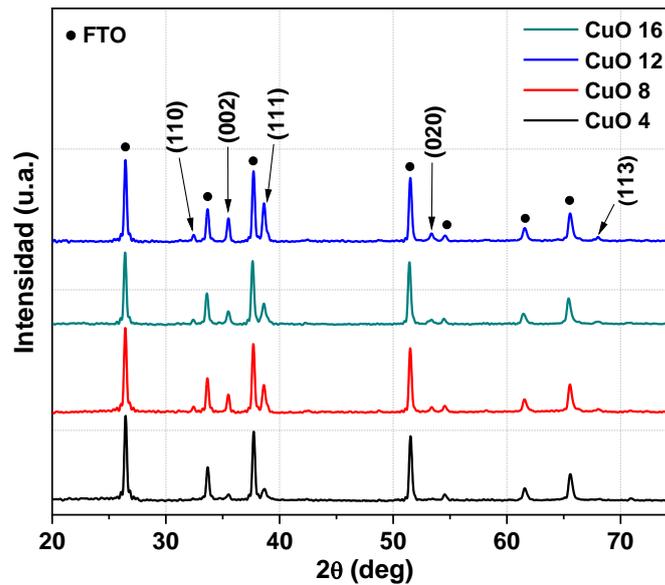
#### b) Óxido de cobre (II)

Los difractograma de rayos X de la película de CuO con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos por Dip-coating se muestra en la Figura 8.11. Los picos de Difracción de Rayos X del CuO son los mismos para el CuO *bulk*, ya que, son consistentes con los reportados en la literatura y con la respectiva tarjeta N° 45-0937 del JCPDS [231].

El difractograma de la Figura 8.11 confirma que el crecimiento del CuO ha seguido una estructura monoclinica *tenorita* con grupos espaciales *C2/c*. Por otro lado, no hay presencia de picos de Difracción de Rayos X correspondientes a impurezas de Cu(OH)<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O debido principalmente al tratamiento térmico, lo que indica eficiencia de la síntesis [232].

Se observa también que la intensidad de los picos característicos de CuO para la película de 4 recubrimientos es menor a los de 8, 12 y 16 recubrimientos. Esto se debe al poco grosor de la película que es dependiente de la cantidad de muestra.

Al igual que en el difractograma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 8.10), en el de CuO (Figura 8.11) se observan las señales correspondientes al sustrato FTO, debido a que las películas de los óxidos no fueron removidas del sustrato.



**Figura 8.11.** Difractograma de rayos X para las películas con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos de CuO soportadas en FTO. (•) Indica la posición del patrón de CuO (tarjeta 45-0937 JCPDS).

### c) Heteroestructuras n-p (Het)

El difractograma de rayos X de las películas unión de 5 recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con 4, 8, 12 y 16 recubrimientos de CuO se muestran en la Figura 8.12. Se muestran los difractogramas de todas las heteroestructuras sintetizadas. Se puede observar que todas las heteroestructuras presentan los mismos picos entre sí. Nótese que las intensidades de algunos picos en Het 16 es mayor en comparación con Het 4. Es importante notar que para todas las heteroestructuras se presentan los picos característicos de hematita y tenorita; y algunos picos se presentan solapados debido a la posición angular muy cercana entre ambos óxidos, ver Figura 8.12. Finalmente, en los difractogramas presentados no aparecen picos “extraños” a hematita o tenorita que sugieran la formación de un compuesto y otra conformación de Fe y/o Cu. Por tanto, podemos ratificar la presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y CuO en las heteroestructuras fabricadas.

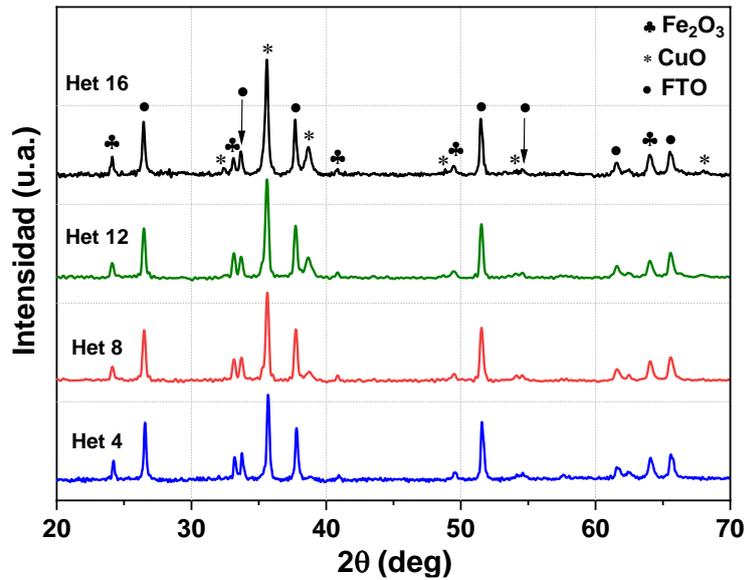


Figura 8.12. Difractograma de rayos X para las películas Het 4, Het 8, Het 12 y Het16.

### 8.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (FE-SEM)

Se estudió la morfología de los óxidos simples de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  (16 recubrimientos) a través de micrografías FE-SEM, Figura 8.13. Se observa que el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presenta una morfología en forma de “gusano” debido a la presencia del solvente polimerizado en las paredes de la estructura. En un inicio, durante el tratamiento de calcinamiento, se forman poros en la superficie (pared) que posteriormente colapsa y termina formando los “gusanos” [233]. En la Figura 8.13b se observa una morfología cuasi esférica del  $\text{CuO}$  denotando un crecimiento homogéneo en todas las direcciones. Además, se determinó el tamaño promedio de las nanoestructuras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  a través del número de frecuencia de diámetro para cada una, ver Figura 8.13a y 8.13b respectivamente. Las distribuciones gaussianas presentan familias de tamaños de partículas entre 30 – 105 nm para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y 40 – 140 nm para el  $\text{CuO}$ . Se evidencia un crecimiento relativamente homogéneo para ambos óxidos, siendo el tamaño promedio de las familias de nanopartículas 62 y 81 nm para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  respectivamente.

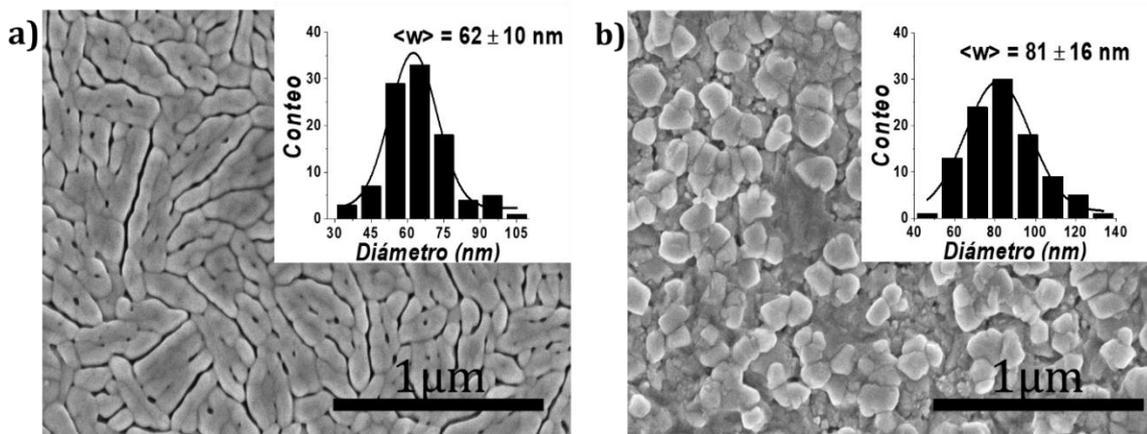
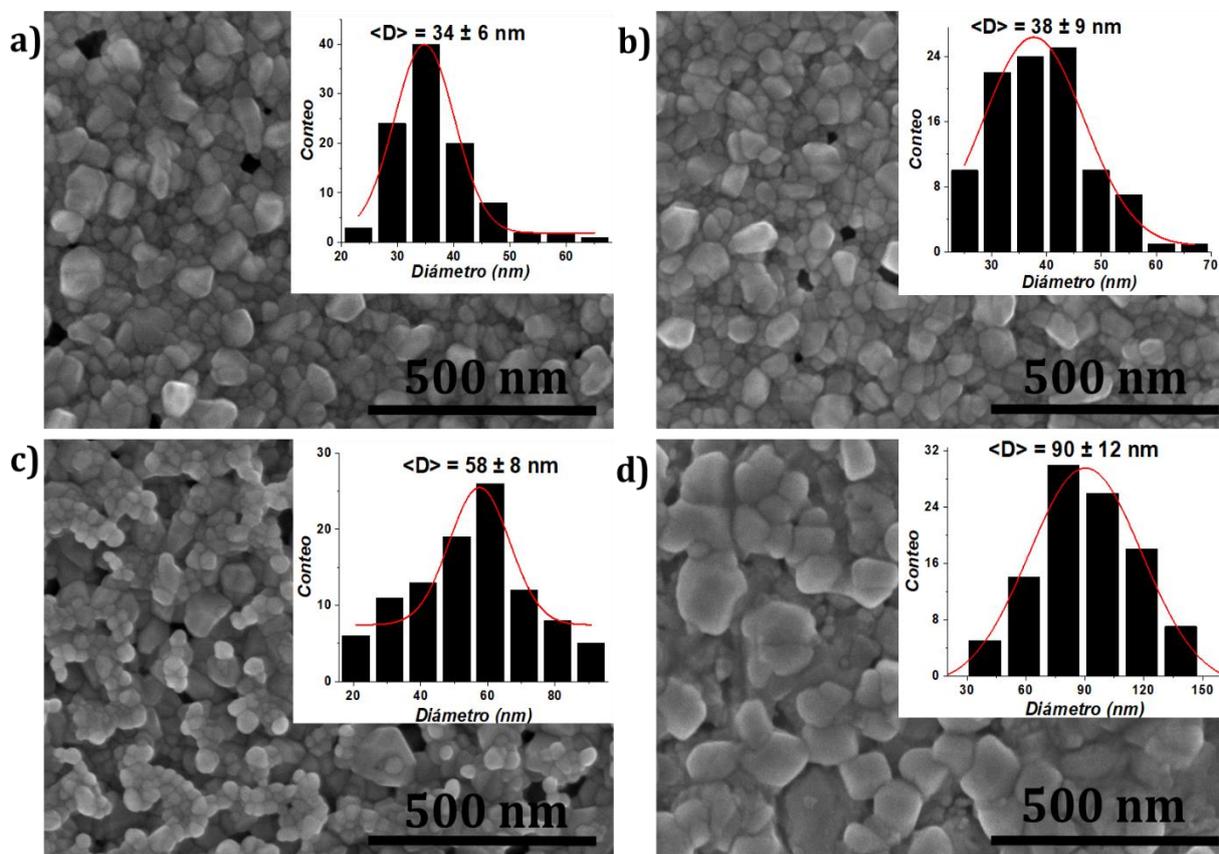


Figura 8.13. Imágenes FE-SEM y tamaño de partícula para a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y b)  $\text{CuO}$ .

Se realizó un estudio de la afectación del tamaño de diámetro promedio de nanopartícula de la superficie respecto del grosor de las películas sintetizadas (4, 8, 12 y 16 recubrimientos), ver Figura 8.14. Se observan las morfologías cuasi esféricas para todas las películas de óxido de cobre fabricadas, en concordancia con la Figura 8.13. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar del diámetro promedio de las partículas están insertadas en cada micrografía de la película con 4, 8, 12 y 16 capas de recubrimiento de CuO. Se evidencia el incremento en el tamaño de diámetro promedio conforme aumenta el espesor de la película, consiguiendo diámetros de 34, 38, 58 y 90 nm para 4, 8, 12 y 16 capas de recubrimiento de CuO respectivamente. Esta relación de incremento de tamaño de partícula con el incremento del número de capas (espesor) confirma que la cristalinidad de los nano-revestimientos del CuO mejora con cada capa [234].



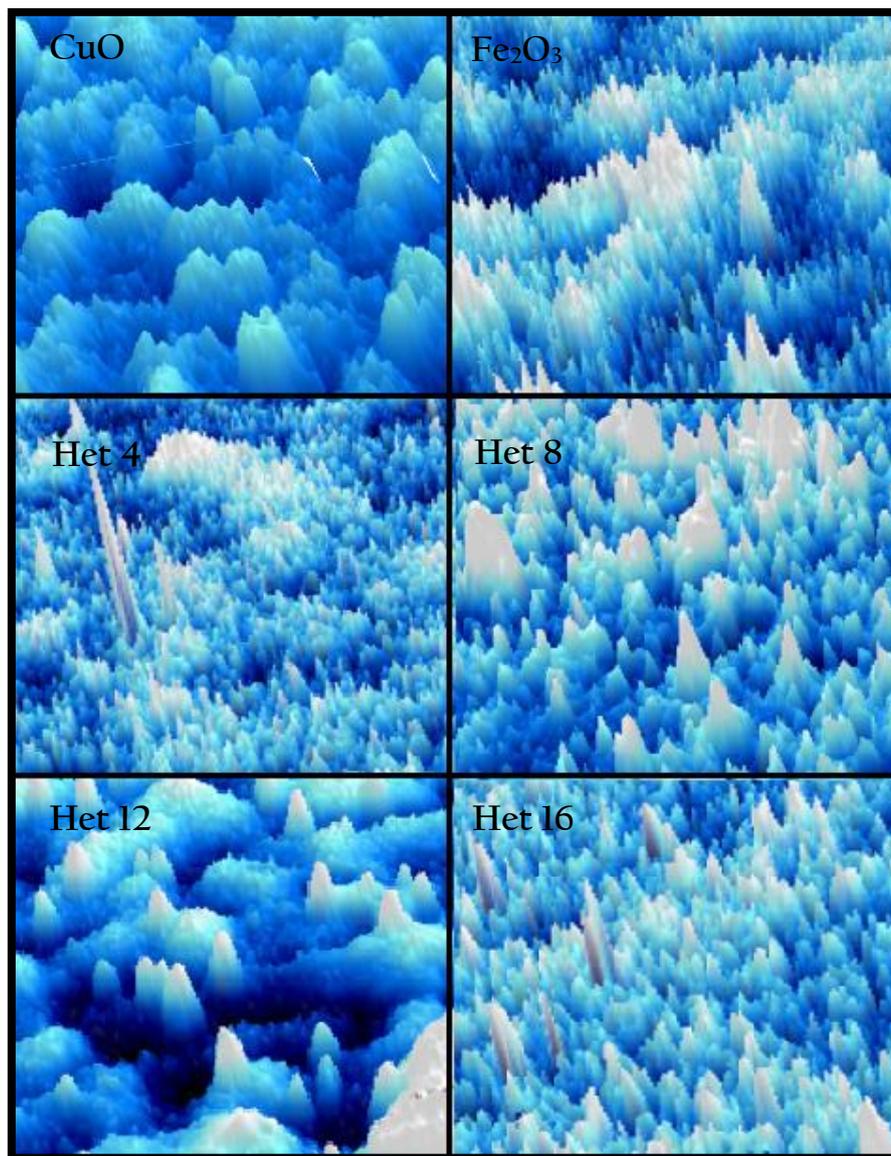
**Figura 8.14.** Imágenes FE-SEM de las películas de CuO fabricadas con diferente número de capas a) 4, b) 8, c) 12 y d) 16. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar de las distribuciones están insertadas.

### 8.1.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

A fin de conocer la topografía de las películas, se tomaron imágenes por AFM de las superficies de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y heteroestructuras, ver Figura 8.15. Se observa que la topografía de las películas, para todos los casos, están conformados por los picos (zonas preferenciales de crecimiento) y valles.

En el caso de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se puede distinguir claras diferencias entre sí. Mientras la forma de las puntas de los picos en la superficie de la película de CuO son redondeados, la del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son puntiagudos y mucho más separados entre sí.

Para las heteroestructuras se observa que, la superficie de las películas presenta una topología mucho más parecida a las del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que a la de CuO debido a la forma de las puntas de los picos. Esta característica se debe a que en el crecimiento de películas en 2D sigue el patrón de estructura que le precede [235], de modo que, las heteroestructuras presentan picos puntiagudos en su superficie.



*Figura 8.15. Imágenes por AFM de los óxidos de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las heteroestructuras.*

Otra información importante que nos brinda las imágenes por AFM es el valor de la rugosidad (***Ra***). El valor de ***Ra*** representa la altura aritmética media de cada pico en la superficie. Se

expresa como un valor absoluto y se calcula como la diferencia de la altura de cada punto con el promedio aritmético, ver Figura 8.16. Este parámetro es el más usado en la literatura científica para evaluar la rugosidad de la superficie. La influencia de un valor extraño se vuelve extremadamente pequeña, por lo que se pueden obtener resultados representativos [236].

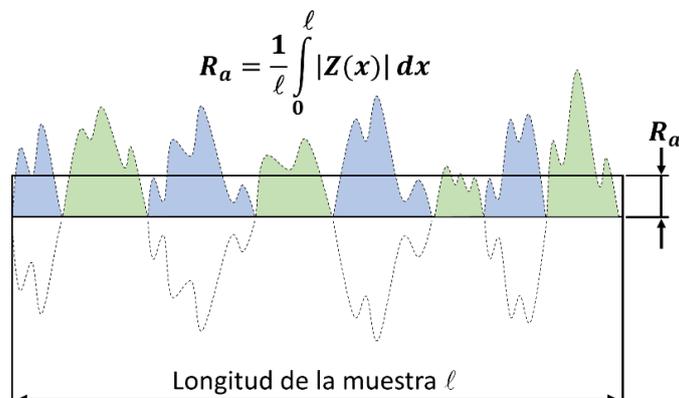


Figura 8.16. Cálculo del Ra en el perfil de una muestra.

Los valores de Ra para las imágenes de todas las películas son mostrados en la Tabla 8.7. Se observa, la tendencia de rugosidad sigue el orden de mayor a menor como sigue: CuO > Het 12 > Het 8 > Het 16 > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Het 4. Además, en la escala nanométrica, se tiene un aumento de la resistividad con el aumento de rugosidad [237]. Por lo tanto, la conductividad seguirá la tendencia en sentido inverso a la rugosidad como a continuación sigue: Het 4 > α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Het 16 > Het 8 > Het 12 > CuO. Por lo tanto, las películas Het 4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Het 16 serán las películas que conducirán mejor la fotocorriente, mientras que las películas de CuO y Het 12 serán las películas que conducirán de manera deficiente la fotocorriente.

Tabla 8.7. Rugosidad de CuO, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las heteroestructuras n-p.

	<i>CuO</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Het 4</i>	<i>Het 8</i>	<i>Het 12</i>	<i>Het 16</i>
<b><i>Ra (nm)</i></b>	31.60	5.35	4.11	15.81	26.76	13.17

### 8.1.6 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Con la técnica de XPS se analizó las superficies de todas las heteroestructuras sintetizadas a fin de conocer sus estados de oxidación y obtener información cuantitativa para sus orbitales Fe2p, Cu2p y O1s. Así mismo, fueron analizados los orbitales O1s para los óxidos de cobre (II) y hierro (III).

#### 8.1.6.1 Heteroestructuras n-p XPS

En la Figura 8.17, se presentan el espectro general XPS (survey) de Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16. Se muestran los espectros XPS con perfiles iguales para todas las heteroestructuras fabricadas. El perfil del espectro está conformado por señales a 77, 124, 285, 532, 721 y 934

eV que corresponden a Cu 3p, Cu 3s, C 1s, O 1s, Fe 2p y Cu 2p respectivamente. La diferencia entre los espectros es la intensidad de las señales de los picos fotoelectrónicos, esta es proporcional a la densidad de los átomos del elemento [238].

Para un estudio más detallado se presentan a continuación los espectros de alta resolución de XPS para los elementos de Fe, Cu y O.

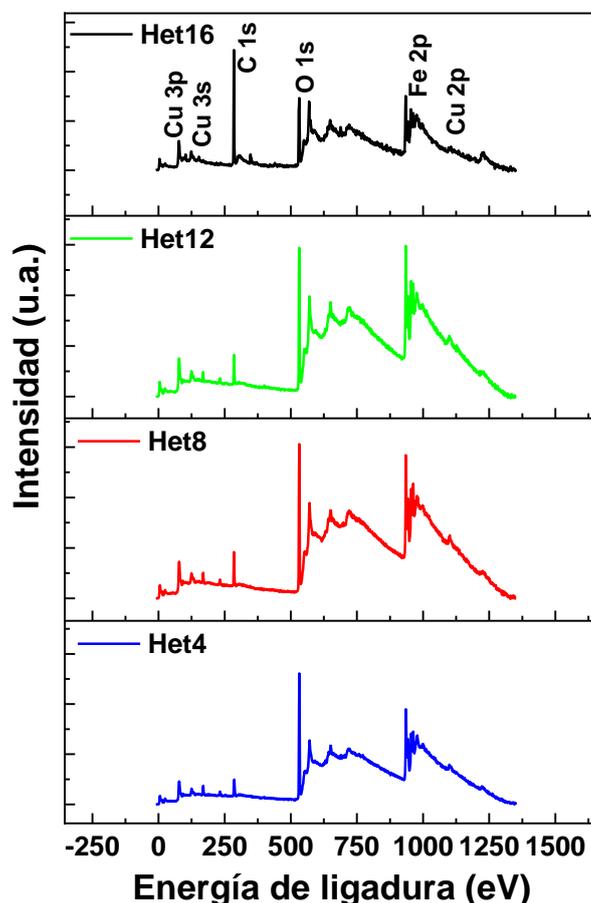


Figura 8.17. Espectro XPS survey de las heteroestructuras sintetizadas.

#### a) Espectro detallado XPS para Fe2p

En la Figura 8.18 se presenta los espectros de Fe2p detallado de alta resolución XPS que está deconvolucionado en cuatro picos predominantes (713, 720, 725 y 731 eV) correspondientes al átomo de Fe. Todos los valores de energía de ligadura son consistentes con los valores típicos para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un pico principal se encuentra con una energía de ligadura de Fe2p<sub>3/2</sub> a 713 eV indicando la presencia de los iones de hierro que existen principalmente como Fe<sup>3+</sup> [239]. Los picos principales de Fe2p son acompañados por picos satélites que se observa a 720 eV y 731 eV confirmando la presencia de Fe<sup>3+</sup> [240, 241]. Finalmente, el espectro muestra la señal del segundo pico principal característico de Fe2p<sub>1/2</sub> a ~725 eV [241].

El desdoblamiento de los picos principales de Fe2p<sub>3/2</sub> y Fe2p<sub>1/2</sub>, en el rango de 705-735 eV (Curva FIT), no son observables a simple vista debido a la presencia de los picos satélites. La

forma de la línea de los picos XPS y las estructuras satélites se ven afectadas tanto por el cambio de los parámetros de hibridación del metal  $3d$  y los ligantes  $O2p$  como por la energía de correlación de los electrones  $d-d$  [242]. De hecho, la interacción de los huecos creados en el proceso de fotoemisión con los electrones del orbital  $3d$  son suficientes para una redistribución de la configuración electrónica del estado final. Así mismo, la interacción de la nueva configuración producida por la transferencia de carga de los orbitales del ligante  $2p$  hacia los  $3d$  del metal influencia la forma del espectro [243].

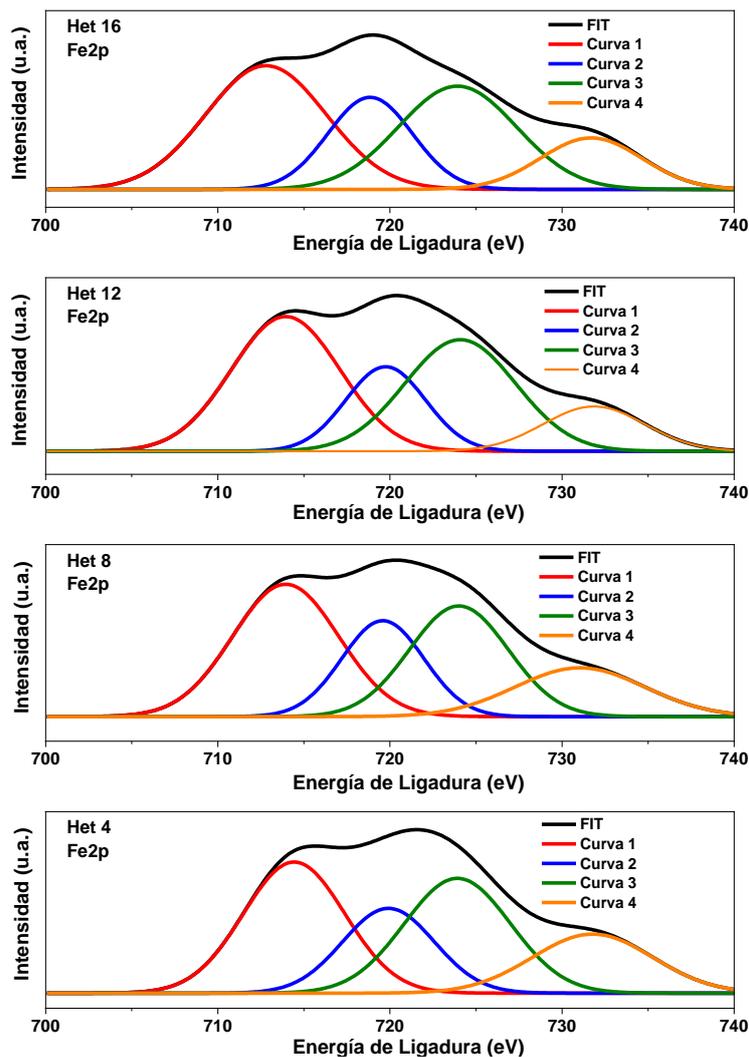


Figura 8.18. Espectro XPS detallado de Fe2p de las heteroestructuras sintetizadas.

### b) Espectro detallado XPS para Cu2p

En la Figura 8.19 se presenta los espectros de Cu2p detallado de alta resolución XPS que esta deconvolucionado en seis picos predominantes (933, 935, 940, 943, 954 y 962 eV) correspondientes al átomo de Cu. El pico 933 eV corresponde a Cu  $2p_{3/2}$  y está muy cercano al pico Cu (2p) estándar en CuO [244]. El pico a 940 eV corresponde a un pico satélite “shake-up” de  $Cu^{2+}$ ; se podría especular que la interacción entre el Cu y el Fe modificó la intensidad

máxima de este pico en la Het 16 (mayor cantidad de Cu) en relación a las otras heteroestructuras [49, 245].

Las señales en 935 eV y 954 eV son picos principales asignados a la energía de enlace de Cu  $2p_{3/2}$  y Cu  $2p_{1/2}$  respectivamente, indicando nuevamente la presencia del  $\text{Cu}^{2+}$  en la muestra [246]. La diferencia de  $\sim 20$  eV entre estas señales es consistente con el espectro estándar de CuO [247]. Así mismo, también se muestran dos picos satélites a 943 eV y 962 eV que están posicionados a energías de ligadura mayores comparados con los picos principales, lo que sugiere la presencia de una capa Cu 3d incompleta y por tanto confirmando la existencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en la muestra [246].

Del espectro de Cu2p presentado se demuestra que el estado de oxidación de Cu es +2, además debido a las fuertes intensidades de los picos satélites se descarta claramente la posibilidad de la presencia de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  y se corresponde con las vibraciones de estiramiento FTIR presentadas en el apartado 8.1.1.

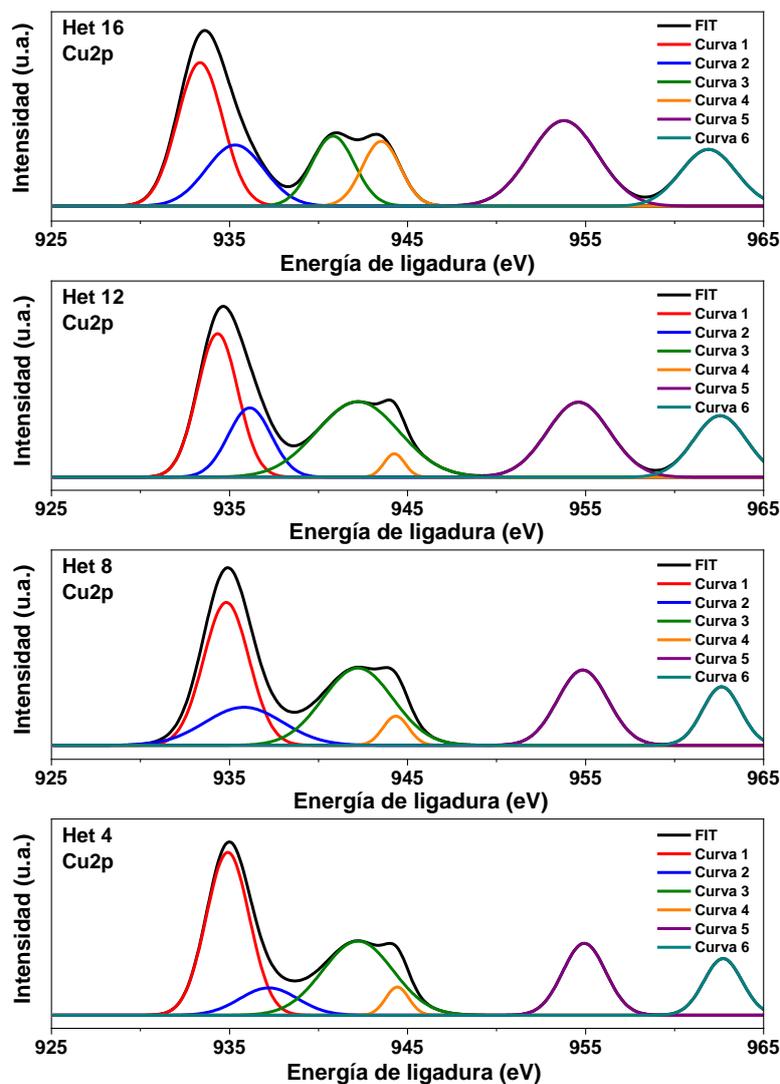


Figura 8.19. Espectro XPS detallado de Cu<sub>2</sub>p de las heteroestructuras sintetizadas.

### c) Espectro detallado XPS para O1s

En la Figura 8.20 se presenta los espectros de O1s detallado de alta resolución XPS que esta deconvulsionado en tres picos predominantes (529.3, 531.5 y 532.5 eV) correspondientes al átomo de O. La energía de ligadura a 529.3 eV se atribuye a la contribución del oxígeno en la red cristalina [248], este estado de energía se limita a los enlaces Fe-O-Cu de la heteroestructura. La energía de ligadura a 531.5 eV corresponde a un pico principal dominante M-O [249] como también a los defectos superficiales, deficiencia de oxígeno [250]. Finalmente, la energía de ligadura a 532.5 eV está asociada a los enlaces O-H y O-O adsorbidos sobre la superficie de Cu-O [251].

Los datos de XPS indican una alta incorporación de oxígeno en la superficie de CuO, lo que puede conducir a una mayor actividad electroquímica debido a los estados adicionales de la superficie [246].

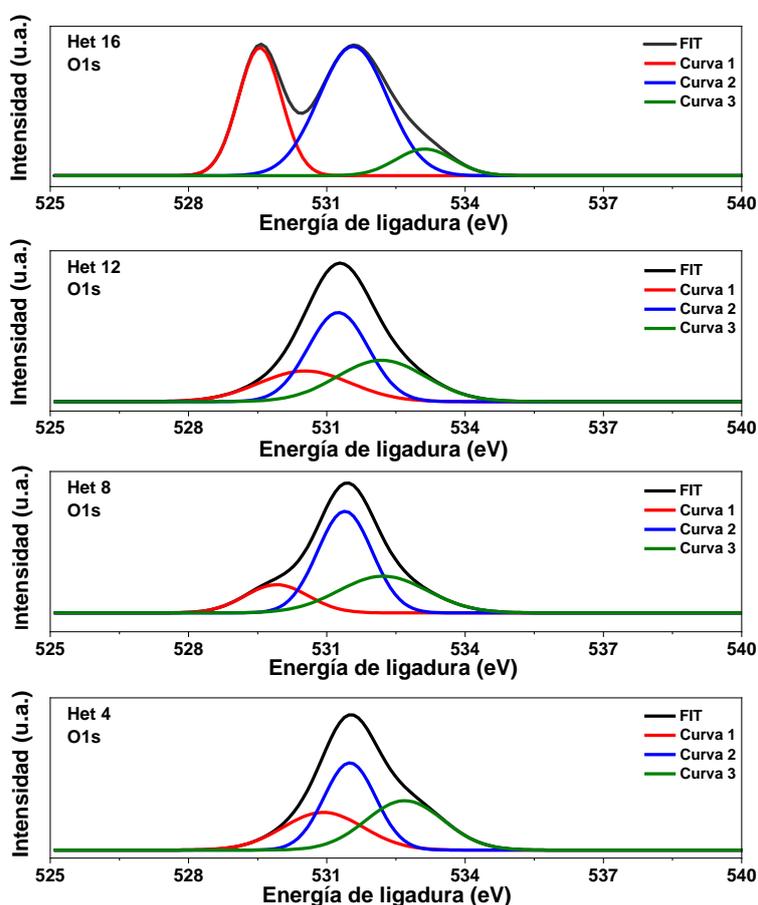


Figura 8.20. Espectro XPS detallado de O1s de las heteroestructuras sintetizadas.

De los espectros XPS mostrados en la Figura 8.20 se determinó el área encerrada de los picos deconvolucionados de O1s para las cuatro heteroestructuras fabricadas. A partir del área, se calculó el porcentaje del tipo de oxígeno que se obtuvo en cada heteroestructura y son presentadas en la Tabla 8.8 donde se muestra el porcentaje de oxígeno de red cristalina, defectos

o vacantes, quimiadsorbidos. El porcentaje de todos los tipos de oxígeno presente en Het 4, Het 8 y Het 12 es cercano entre sí. La mayor diferencia entre los porcentajes de los tres tipos de oxígenos la presenta Het 16. El porcentaje de oxígenos de defecto o vacantes es alto, así como el porcentaje del oxígeno quimiadsorbido es bajo en comparación del resto de heteroestructuras sintetizadas.

Los perfiles del espectro detallado XPS de Fe2p, Cu2p y O1s es similar entre sí para todas las heteroestructuras, de hecho, la forma y el número de picos deconvolucionados que lo conforman son iguales. Sin embargo, existe un corrimiento de los picos deconvolucionados para las heteroestructuras varía en  $\sim 1$  eV. Los picos deconvolucionados presentan una disminución de energía de ligadura, corrimiento del pico, con el aumento del espesor. Debido al crecimiento de la superficie por volumen de átomos, aparece un aumento de enlaces en la superficie (M-O). Esto permite un cambio en la estructura electrónica, resultando en una disminución de energía de ligadura [252].

Para el caso del espectro detallado XPS de O1s, los picos deconvolucionados para la película más gruesa (Het 16) aumenta a energías de ligaduras mayores. Esto se explica debido a la interacción de Cu con los oxígenos vacantes. El oxígeno es altamente electronegativo y atrae hacia sí la densidad electrónica del Cu [253]. Como resultado, la energía de ligadura de la película delgada Het 16 aumenta con el incremento de la concentración de vacancias de oxígeno en concordancia con la Tabla 8.8.

*Tabla 8.8. Valores porcentuales de los tipos de oxígeno en las heteroestructuras.*

<b>Heteroestructura</b>	<b>%O<sub>red</sub></b>	<b>%O<sub>vacantes</sub></b>	<b>%O<sub>quimiadsorbidos</sub></b>
Het 4	26.6	39.8	33.6
Het 8	21.8	47.4	30.8
Het 12	23.7	45.4	30.9
Het 16	34.7	55.7	9.6

### 8.1.6.2 Óxido de cobre (II) XPS

#### a) Espectro detallado XPS para O1s

En la Figura 8.21 se presenta los espectros de O1s del XPS que esta deconvulsionado en tres picos predominantes (529.3, 531.5 y 532.5 eV) correspondientes al átomo de O. Como ya se mencionó la energía de ligadura a 529.3 eV se atribuye a la contribución del oxígeno en la red cristalina [248], la energía de ligadura a 531.5 eV corresponde a un pico principal con defectos superficiales y deficiencia de oxígeno [250] y la energía de ligadura a 532.5 eV está asociada a los enlaces O-H y O-O adsorbidos sobre la superficie de Cu-O [251].

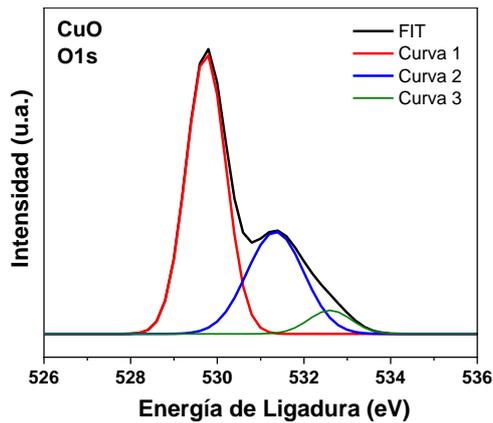


Figura 8.21. Espectro XPS detallado de O1s del CuO.

Del espectro XPS mostrados en la Figura 8.21, se determinó el área encerrada de los picos deconvulsionados de O1s para el CuO fabricado. A partir del área, se calculó el porcentaje del tipo de oxígeno (porcentaje de oxígeno en la red cristalina, defectos o vacantes, quimiadsorbidos) que se obtuvo en el CuO y es presentado en la Tabla 8.9.

Tabla 8.9. Valores porcentuales de los tipos de oxígeno para la película de CuO.

%O <sub>red</sub>	%O <sub>vacantes</sub>	%O <sub>quimiadsorbidos</sub>
62.1	32.4	5.5

### 8.1.6.3 Óxido de hierro (III) XPS

#### a) Espectro detallado XPS para O1s

En la Figura 8.22 se presenta los espectros de O1s del XPS que esta deconvulsionado en tres picos predominantes (529.3, 531.5 y 532.5 eV) correspondientes al átomo de O. Como ya se mencionó la energía de ligadura a 529.3 eV se atribuye a la contribución del oxígeno en la red cristalina [248], la energía de ligadura a 531.5 eV corresponde a un pico principal con defectos superficiales y deficiencia de oxígeno [250] y la energía de ligadura a 532.5 eV está asociada a los enlaces O-H y O-O adsorbidos sobre la superficie de Cu-O [251].

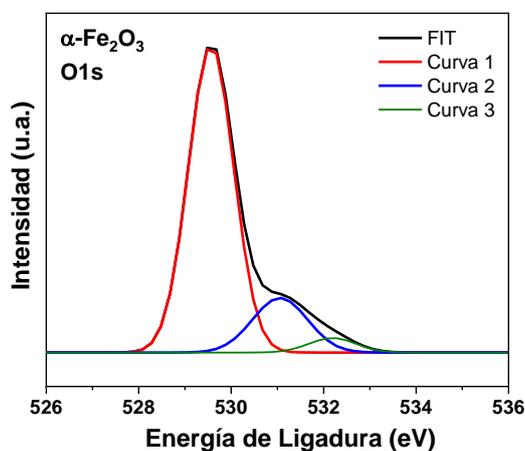


Figura 8.22. Espectro XPS detallado de O1s del Fe2O3.

Del espectro XPS mostrados en la Figura 8.22, se determinó el área encerrada de los picos deconvulsionados de O1s para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fabricado. A partir del área, se calculó el porcentaje del tipo de oxígeno (porcentaje de oxígeno en la red cristalina, defectos o vacantes, quimiadsorbidos.) que se obtuvo en el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y es presentado en la Tabla 8.10.

**Tabla 8.10.** Valores porcentuales de los tipos de oxígeno para la película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<i>%O<sub>red</sub></i>	<i>%O<sub>vacantes</sub></i>	<i>%O<sub>quimiadsorbidos</sub></i>
78.8	17.1	4.1

Se observa que el porcentaje de oxígeno de red (O<sub>red</sub>), vacante (O<sub>vacantes</sub>) y quimiadsorbido (O<sub>quimiadsorbido</sub>) de los óxidos simples son muy diferente respecto al de las heteroestructuras *n-p* fabricadas. La mayor diferencia es porcentaje de O<sub>red</sub>; mientras su valor para los óxidos está por encima del 62% (ver Tabla 8.9 y 8.10), para las heteroestructuras no supera el 34%. De este modo el porcentaje de O<sub>vacantes</sub> y O<sub>quimiadsorbido</sub> para las heteroestructuras está por encima del 30% a diferencia de los valores de O<sub>vacantes</sub> y O<sub>quimiadsorbido</sub> para los óxidos simples que no superan el 5.5%. Los O<sub>vacantes</sub> favorecen la conductividad al proporcionar donantes profundos [254], los O<sub>quimiadsorbido</sub> favorecen la captura de electrones mejorando la eficiencia de separación de portadores de carga [255]. Así ambos tipos de oxígenos favorecen la fotocatalisis. No obstante, la actividad de los tipos de oxígenos presentados es muy inferior a la actividad de las especies reactivas de oxígeno generadas [256] pudiendo ser determinante.

### **8.1.7 Mediciones fotoelectroquímicas (PEC)**

La voltametría cíclica fue utilizada para investigar el efecto de la luz en la producción de corriente, es decir, la respuesta de corriente con iluminación y en oscuridad para cada película fabricada.

#### **a) Óxido de hierro (III)**

La fotocorriente positiva a potenciales anódicos sugiere que el electrodo de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un semiconductor de tipo-*n*, ver Figura 8.23. El potencial de inicio para este electrodo semiconductor es 0.61 V<sub>RHE</sub>. Sin embargo, el punto más importante es que esta configuración de celda fotoelectroquímica hace que el semiconductor  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funcione con luz solar sin usar reactivos de sacrificio [257].

La curva J-V de la película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 5 recubrimientos por la técnica de Dip-coating se muestra en la Figura 8.23. La corriente generada por la película de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de la luz se ve incrementada en la zona anódica a diferencia de la corriente generada sin luz en una ventana de potencial de 1.1 V a 1.6 V. Se observa que el incremento de corriente en la zona anódica es de centésimas de miliamperios, es decir, la generación de corriente es baja. De

hecho, a potenciales mayores (a partir de 1.3 V<sub>RHE</sub>) la fotocorriente aumenta para ambos sistemas con luz y sin luz.

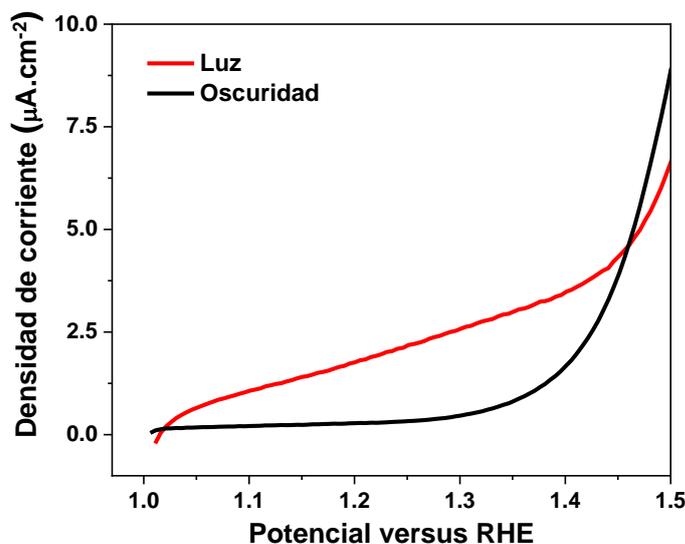


Figura 8.23. Curva J-V para la película de cinco recubrimientos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con luz y sin luz.

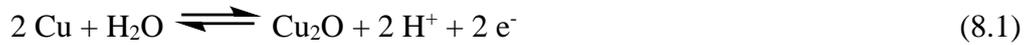
### b) Óxido de Cobre (II)

La Figura 8.24 muestra las curvas de densidad de potencial de la película de CuO. Se observaron corrientes fotoanódicas tan altas como 1.02 mA cm<sup>-2</sup> (a 0 V) después del inicio de potencial (onset) de las reacciones de oxidación (a partir del 0.41 V<sub>RHE</sub>). Con la luz, una corriente negativa apareció en potenciales más negativos a diferencia de la oscuridad; esto indica la fotorreducción de la película de CuO, como se esperaba de acuerdo a su diagrama de Pourbaix [258]. Cuando se aplicaron potenciales por debajo de -0.05 V<sub>RHE</sub> a la película de CuO la fotocorriente disminuye rápidamente a valores negativos, ya que CuO se convirtió a Cu metálico.

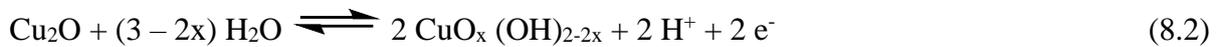
Antes del onset y de las reacciones de oxidación, el CuO produce una corriente fotoinducida debido a la posición de los potenciales electroquímicos para la reducción de CuO a Cu<sub>2</sub>O, así como de Cu<sub>2</sub>O a Cu dentro del band gap de CuO [259]. En el barrido de electroreducción, se observa que no se presentan picos correspondientes a las reacciones de oxidación (antes del onset), lo que significa que no hay presencia del pico característico relacionado con la electroreducción de CuO y/o Cu(OH)<sub>2</sub> a Cu<sub>2</sub>O [260].

Los electrones fotoexcitados creados tras la iluminación reducen el semiconductor en lugar de la reducción de agua. El color gris-oscuro de la película de CuO se transformó a un color rojizo típico del cobre metálico. Septina et al. [96] refieren que la medición del hidrógeno generado a partir de la película de CuO (en el onset) de las reacciones de oxidación produce aproximadamente ~ 0.01% de eficiencia faradaica, confirmando que la gran mayoría de la fotocorriente observada resultó de la fotorreducción de CuO. Con luz, es apreciable la corriente

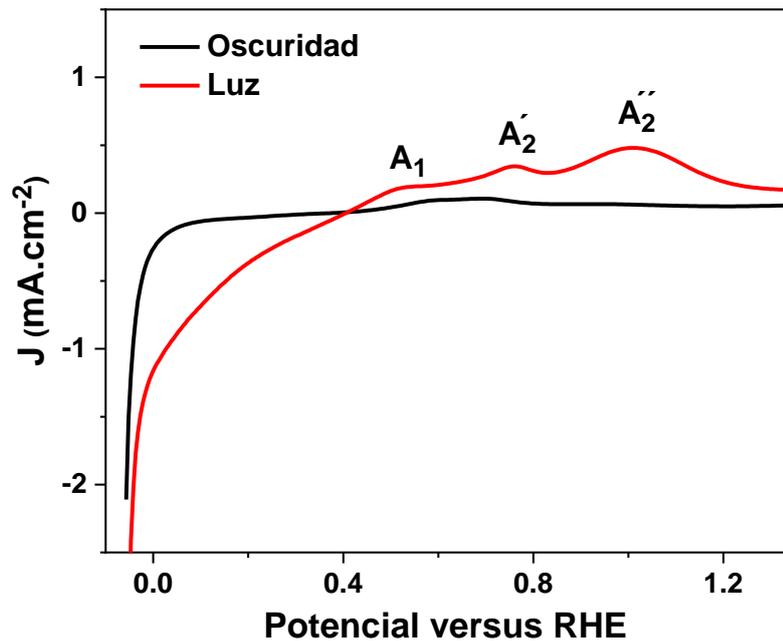
anódica que se genera en potenciales más positivos que en la oscuridad, lo que indica que se presenta la foto-oxidación de CuO. Después del onset, las reacciones de oxidación presentan tres picos a 0.52 V, 0.76 V y 1.02 V. Por lo tanto, el primer pico anódico ( $A_1$ ) se asignó a la electroformación de una capa de  $\text{Cu}_2\text{O}$  hidratada, de acuerdo con la ecuación química 8.1:



Al aumentar el potencial anódico, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado inicialmente reacciona con agua en la capa externa. Luego, aparecen dos picos de corriente anódica  $A_2'$  y  $A_2''$  provenientes del desdoblamiento de un pico de corriente anódica que generalmente se asignan a la electroformación de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  hidratado como sigue de la ecuación química 8.2:



El valor de  $x$  en la ecuación 8.2 es una variable en el rango de 0 a 1, aunque con el aumento del potencial anódico su valor también aumenta [250, 261]. Solo los picos anódicos  $A_1$ ,  $A_2'$  y  $A_2''$  se generan siguiendo el desarrollo de las corrientes catódicas de la curva potenciodinámica.



**Figura 8.24.** Curva J-V para la película de 16 recubrimientos de CuO con luz y sin luz. A una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  con un electrolito soporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### c) Heteroestructuras n-p (Het)

La curva J-V con y sin luz de las heteroestructuras Het 4, Het 8, Het 12 y Het 16 se muestra en la Figura 8.25. Se observa que la curva mantiene la forma del perfil de CuO, lo que tiene sentido debido a que las capas superficiales expuestas están conformadas por CuO. Para el lado

anódico, después del onset las reacciones de oxidación (a  $0.41 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ), se puede ver que la densidad de fotocorriente aumenta en el pico  $A_2''$  a  $0.77 \text{ V}$  para todas las heteroestructuras, mientras que  $A_1$  mantiene prácticamente la misma densidad de fotocorriente en comparación con la curva J-V de CuO. Este comportamiento muestra la mejora de la oxidación de  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  luego de aplicar potenciales catódicos, generando la hidroxilación en la superficie en concordancia con las especies encontradas en el XPS (Figura 8.20).

Lo descrito manifiesta la alta concentración de  $\text{Cu}^{1+}$  cuando se acerca a los potenciales anódicos. En el lado catódico, se puede ver que el fotoelectrodo de CuO muestra una densidad de fotocorriente mejorada de  $1.14 \text{ mA cm}^{-2}$  (a  $0 \text{ V}$ ), mayor que el fotoelectrodo Het 16 ( $1.07 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Atribuimos el aumento del pico  $A_2''$  debido a la reducción incompleta de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , siendo posible el desarrollo de la reacción  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$ . Además, cuando el potencial va al lado catódico, la reacción de reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  también puede llevarse a cabo ( $+0,771 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ), lo que interfiere con el progreso de la fotorreducción completa de CuO [262].

Conforme a las figuras mostradas, la mejora significativa en el rendimiento fotoelectroquímico se atribuye a la formación de la heteroestructura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ , que aumenta la movilidad de carga y reduce la recombinación de los pares de electrón-hueco debido a la alineación adecuada de la banda [263], los resultados obtenidos sugieren claramente que las heteroestructuras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ , específicamente la Het 16 es beneficiosa para mejorar la actividad fotoelectroquímica. Además, de acuerdo con el mecanismo de detección propuesto por Xu et al. [262], debido a la diferente posición del nivel de energía de Fermi ( $E_F$ ), se formará una capa de agotamiento en la heterointerfaz cuando las películas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y CuO entren en contacto, ya que el nivel de Fermi del semiconductor de tipo n ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es más alto que el semiconductor de tipo p (CuO), los electrones fluirán de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  al semiconductor de tipo p, mientras que los huecos fluirán a lo largo de la dirección opuesta de los electrones hasta que sus niveles de Fermi se equilibren [264, 265], reduciendo el recombinación de pares de electrón-hueco. La fabricación de la heteroestructura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$  necesita ser bien controlada en términos de muchos aspectos de los materiales. Las características físicas intrínsecas del material semiconductor, como el tipo de dopaje (tipo n o p), la función de trabajo y la concentración de portador libre, son muy importantes para diseñar la heteroestructura de semiconductores [265].

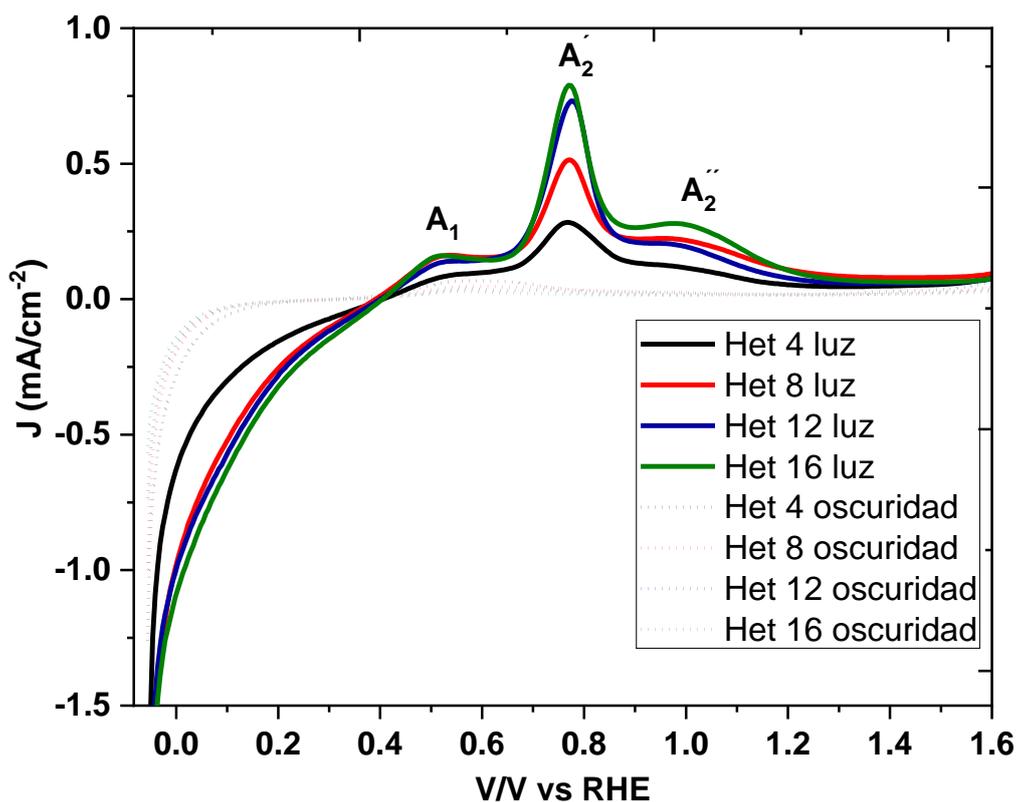


Figura 8.25. Curva J-V para las heteroestructuras con luz y en oscuridad. Voltametría a  $\text{pH} = 5.6$  ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ )

Al comparar estos valores, la fotocorriente generada de mayor a menor sigue el orden de: Het 16 > Het 12 > Het 8 > Het 4.

Los tres picos presentes en la curva J-V se incrementan con el número de capas de las heteroestructuras, siendo el pico a 0.76 V el más notorio conforme a la variación de recubrimientos de CuO (Het 16 > Het 12 > Het 8 > Het 4). Podemos afirmar que las fotocorrientes generadas para las heterojunciones aumenta con el número de capas de CuO.

### 8.2 Remoción de arsénico: Heteroestructura n-p (Het)

La actividad de adsorción de As (III) fue estudiada a través del uso del método colorimétrico según Omi Agrawal Et. al. (1999) [266]. La curva de calibración (Figura 8.26) fue desarrollada usando soluciones con cantidades diferentes de arsenico (III). Así, a las soluciones tomadas se les adicionó la solución cocktail (ver apartado 7.6) formándose una solución violeta con una intensidad proporcional a la cantidad de arsénico (III) presente. En la Figura 8.26 se muestra la curva de calibración de los patrones del ensayo.

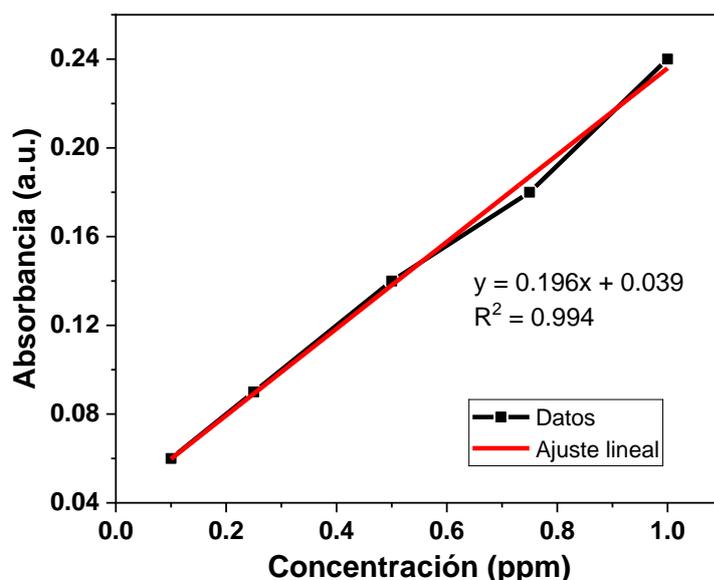
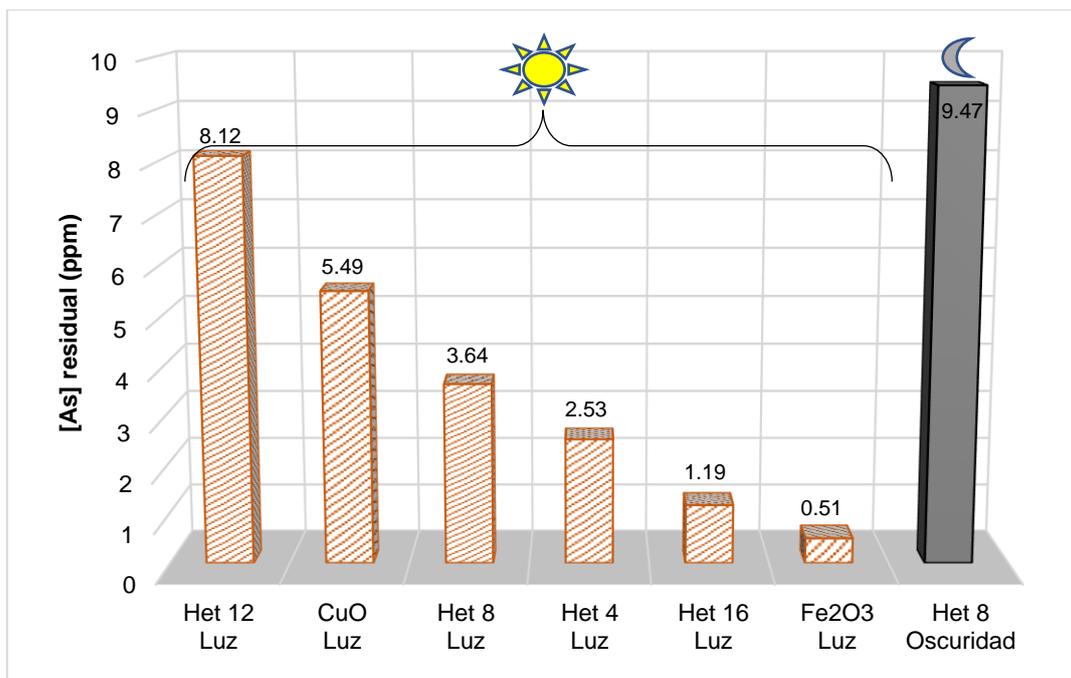


Figura 8.26. Curva de calibración de As (III) conformada por 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 ppm.

Se evaluó la actividad de adsorción en las películas de los óxidos puros y todas las heteroestructuras *n-p*, ver Figura 8.27. Todas las muestras presentaron adsorción de As (III) hasta el minuto 60 donde se tuvo la máxima adsorción. A tiempos mayores, las absorbancias de todas las películas aumentaron su valor (a valores siempre menores de 10 ppm) evidenciando un incremento en la concentración de As (III) en la solución. Es decir, las películas presentan un máximo de adsorción a  $t = 60$  min hasta llegar a un punto de saturación en la cual la película no adsorbe más [267]. También se realizó el ensayo en oscuridad y se tomaron muestras a 30, 60, 120 y 180 minutos únicamente para la película Het 8. En todos los tiempos el resultado de la medición fue la misma, la película Het 8 presentó una pobre actividad de adsorción de As (III) que se muestra en la Figura 8.27.

La comparación de la actividad de adsorción para todas las películas evaluadas en función de la concentración de As (III) residual, en un tiempo de 60 min, es mostrada en la Figura 8.27. Se muestra el comportamiento de las películas delgadas frente a la solución de arsénico con luz y sin luz. Todas las películas delgadas adsorben As (III), siendo la mejor película la de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0.51 ppm de As (III) residual) y la peor la película Het 8 (3.64 ppm de As (III) residual). Se tiene una mayor adsorción de As (III) para la película de óxido puro de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , debido a que presenta fuertes atracciones electrostáticas en medios ácidos generando especies hierro-oxihidróxidos en la superficie [268]. El CuO (5.49 ppm) también presenta actividad de adsorción de As [269], sin embargo, su porcentaje de remoción es menor que el de las heterojunciones a excepción de Het 12 (8.12 ppm).



**Figura 8.27.** Remoción de As (III) para los óxidos puros y heteroestructuras con luz y para la Het 8 sin luz.

La actividad de adsorción de As (III) de las heterojunciones se debe a la presencia de fotocorrientes que generan especies positivas en la superficie del CuO. Una posible situación es que las especies reactivas generadas:  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$  pueden actuar como quelantes desarrollando procesos de complejación superficial. Así mismo, el incremento en la interacción electrostática produciendo una adsorción y/o oxidación del As (III) [270].

Para el caso de las heteroestructuras, la menor eficiencia de remoción sigue el orden: Het 12 < Het 8 < Het 4 < Het 16. Se observa que a mayor cantidad de recubrimientos de CuO, menor es la actividad de adsorción. Esta tendencia podría deberse a que a mayor cantidad de CuO aumenta su grosor, inhibiendo así la presencia del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene una actividad muy eficiente en la remoción de As (III), sin embargo, la película Het 16 escapa de esta tendencia siendo la excepción. Cabe destacar que la eficiencia de adsorción de As (III) de las películas se corresponde con el incremento en la conductividad y es inverso a la rugosidad de las de las películas como se discutió en el apartado 8.1.5.

Se investigó el comportamiento diferente de la Het 16 a partir de caracterizaciones específicas que aporten más información y ayuden a esclarecer su naturaleza, características y comportamiento de esta heteroestructura.

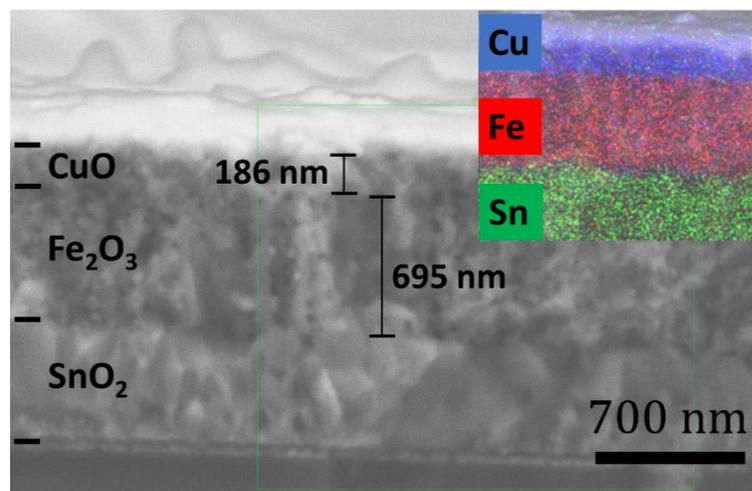
### **8.3 Mediciones ópticas y de estabilidad para Het 16**

#### **8.3.1 Determinación del band gap óptico**

Con la finalidad de calcular el band gap óptico de la heteroestructura, se analizó el corte

transversal de la película para determinar su espesor a través de la FE-SEM, ver Figura 8.28. El espesor de la película fue igual a 881 nm; correspondiendo 695 nm para el óxido de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 186 nm para el óxido CuO.

En la Figura 8.28 se presenta también la disposición de los elementos metálicos (Fe y Cu) a través de un mapeo de composición elemental por energía dispersa de rayos X (EDS). Con el mapeo se comprueba la disposición de los óxidos metálicos en el sustrato FTO (que contiene Sn) y su separación entre sí, confirmando el éxito de la fabricación de la unión. El  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ubica por debajo de CuO. No existió una mezcla o difusión de átomos de Fe y Cu hacia regiones opuestas.



**Figura 8.28.** Imagen FE-SEM del corte transversal de la Het16 fabricado por dip-coating.

Con el corte transversal de la Het 16 se determinó la energía del band gap óptico a partir del espectro de transmitancia utilizando la siguiente relación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\eta \dots (8.3)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A$  una constante, y  $\eta$  es el exponente dependiente de las reglas de selección cuántica para el material en particular (para la banda de transición directa  $\eta = 0.5$ ) [271].

En la Figura 8.29a se muestra el espectro de transmitancia de las películas delgadas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO and Het16. Utilizando la ecuación (8.3) se determinaron los valores de band gap ópticos a partir del gráfico de Tauc (Tauc plot). El intercepto de la línea recta sobre el eje de la energía del fotón,  $h\nu$ , corresponde al valor de la energía del band gap óptico: 2.15 eV para el  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2.00 eV para el CuO, (Figura 8.29b, y 8.29c). Las energías de band gaps determinadas en este estudio son consistentes con los valores reportados previamente [272, 273].

La energía de band gap determinado para la Het16 fue 1.77 eV, ver Figura 8.29d. La formación

de la heteroestructura entre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO es el principal responsable del cambio de la energía del band gap (disminución). Por tanto, el rango de absorción de la película Het 16 es significativamente ampliada a longitudes de ondas mayores, permitiéndole captar mayor luz visible.

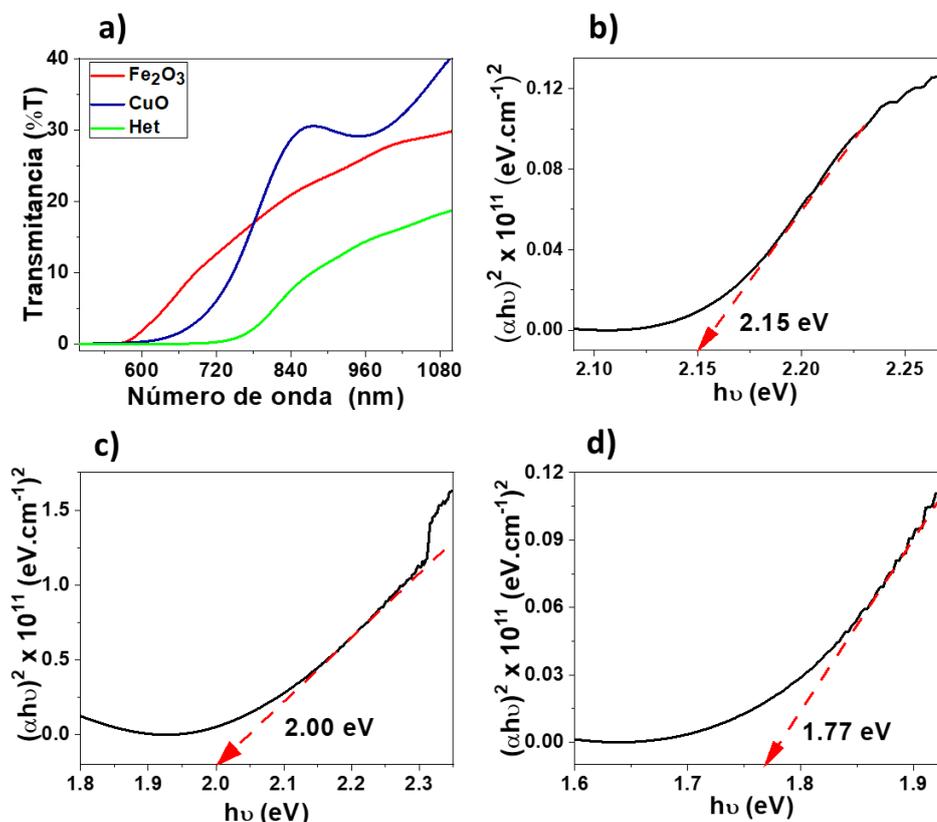


Figura 8.29. a) Espectro de transmitancia óptica de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y Het 16. Tauc plot de b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CuO y d) Het 16

### 8.3.2 Ingeniería de alineación de bandas

Para entender el mecanismo de separación de los portadores de carga fotogenerados entre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO, se determinaron las posiciones de los bordes de banda de la heteroestructura. Los potenciales bordes de la banda de conducción y valencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO fueron calculadas según M. A. Butler y D. S. Ginley [274] utilizando las siguientes ecuaciones en la escala de vacío absoluto:

$$E_{BC} = -X + 0.5E_g \dots (8.4)$$

$$E_{BV} = -X - 0.5E_g \dots (8.5)$$

Donde  $X$  es la electronegatividad del semiconductor,  $E_{BC}$  y  $E_{VC}$  son los potenciales de la banda de valencia y conducción respectivamente y  $E_g$  es el band gap del semiconductor [275]. Los valores de electronegatividad absoluta de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO son reportados como 5.88 eV y 5.81 eV respectivamente [276]. Finalmente, utilizando las ecuaciones (8.4) y (8.5) fueron calculados los valores bordes de las bandas de conducción y valencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO, ver la Tabla 8.11.

Tabla 8.11. Valores de electronegatividad, band gap y bandas bordes de valencia y conducción.

Semiconductores	$X$ (eV)	$E_g$ (eV)	$E_{BC}$ (eV)	$E_{BV}$ (eV)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.88	2.15	- 4.805	- 6.955
$\text{CuO}$	5.81	2.00	- 4.810	- 6.810

El valor del nivel de Fermi para el semiconductor *tipo-n* está por debajo de la parte inferior de la banda de conducción, análogamente para el semiconductor *tipo-p* este valor está por encima de la parte superior de la banda de valencia. Utilizando la aproximación de Joyce-Dixon este valor es de  $\sim 0.1$  V [277]. Por tanto, los valores del nivel de Fermi para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  son - 4.905 eV y -6.710 eV respectivamente. La función trabajo ( $\Phi$ ) se define como la energía requerida para tomar un electrón del nivel de Fermi hacia un nivel del espacio libre (vacío), por tanto, puede ser calculada según la ecuación:

$$\Phi = E_{VAC} - E_F \dots (8.6)$$

Donde  $E_F$  es el nivel de la energía de Fermi del semiconductor y  $E_{VAC}$  es el nivel de energía de un electrón con una energía cinética igual a cero con respecto a la superficie de la muestra, su valor es igual a 0 eV. Utilizando la ecuación (8.6), los valores de las funciones trabajo para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  son 4.905 eV y 6.710 eV respectivamente. Finalmente, las funciones trabajo, BC, BV y niveles de energía de Fermi de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ , antes del contacto, son representados en la Figura 8.30.

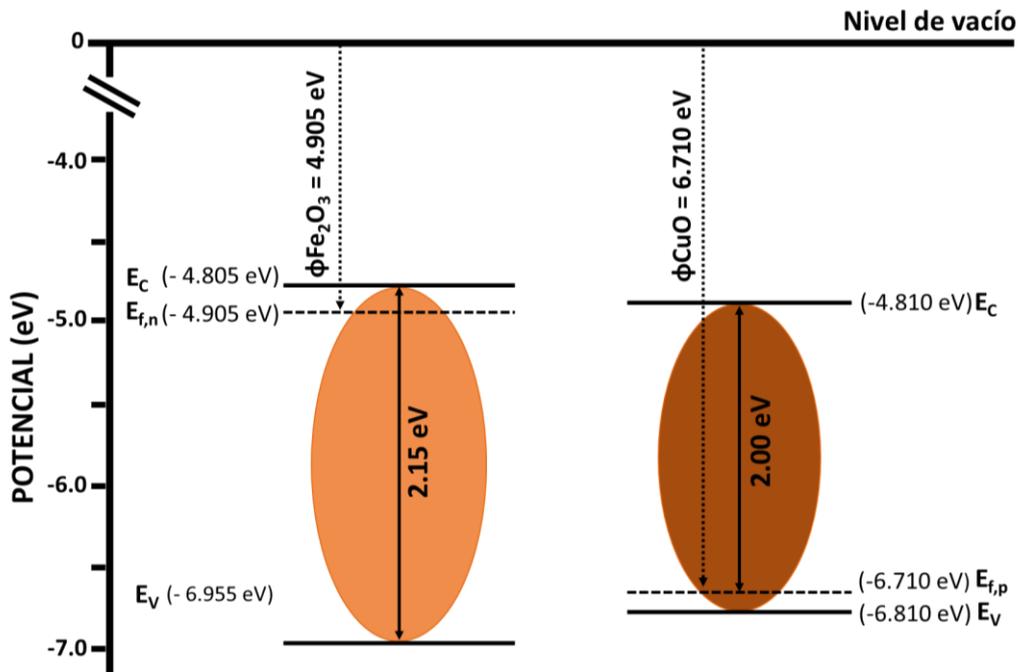
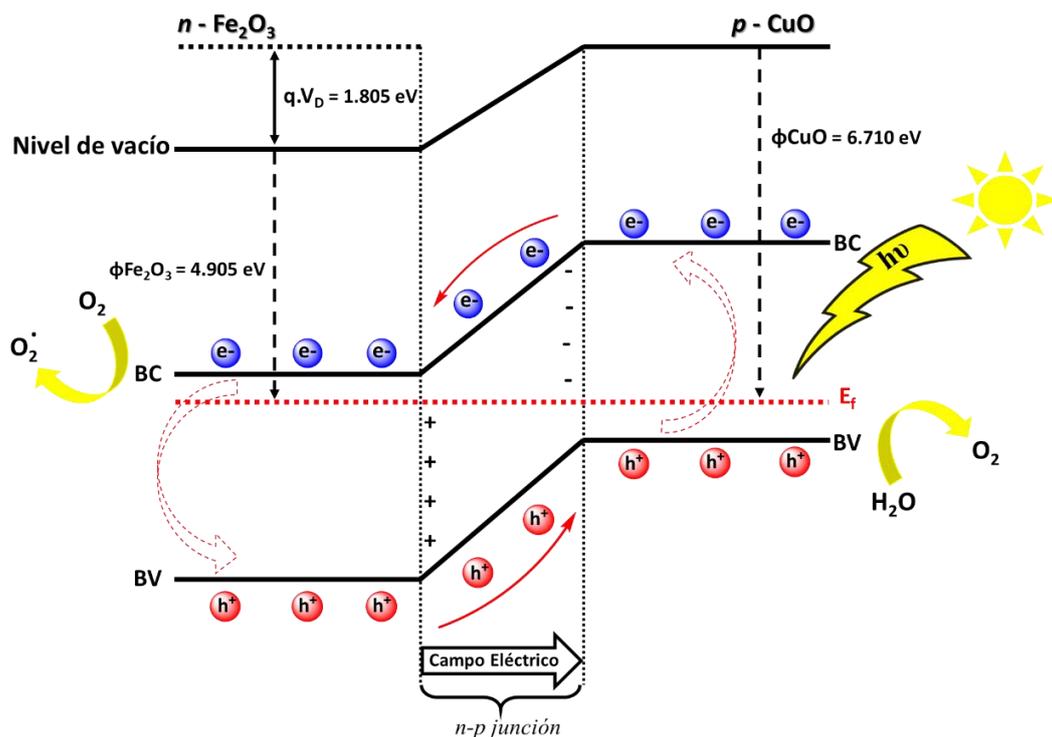


Figura 8.30. Diagrama de posición de bandas de energía de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$  antes del contacto.

Cuando los óxidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  *tipo-n* y  $\text{CuO}$  *tipo-p* son ensamblados, la unión n-p es formada

entre ellos y los electrones se mueven de  $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hacia  $p\text{-CuO}$ , haciendo negativa la región  $p\text{-CuO}$  cercana a la unión; los huecos se mueven  $p\text{-CuO}$  hacia  $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , generando una región positiva en  $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cercana a la unión. Este proceso continuará hasta alcanzar un estado de equilibrio. Así, un campo eléctrico cercano es creado en la interfase, orientado en dirección de  $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hacia  $p\text{-CuO}$ , que promueve la transferencia de carga en el espacio de interfase. Además, la función trabajo de  $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $p\text{-CuO}$  continuará manteniendo el mismo valor respecto al nivel de vacío luego de la formación de la unión  $n\text{-p}$ . Para mantener la condición anterior del proceso, las bandas de energía (BC y BV) de  $\text{CuO}$  no se doblarán y se mantendrán igual que antes del contacto; sólo las bandas de energía de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se doblan (bending) durante la flexión del nivel de energía del vacío. La cantidad de energía de la banda de flexión de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  comparada a la posición original en ese proceso fue determinado por la sustracción entre las funciones de trabajo de  $\text{CuO}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [278], obteniendo el valor de 1.805 eV. Consecuentemente, la BC y BV de  $\text{CuO}$  son posicionadas por encima de los valores de BC y BV de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  luego de la formación de la unión  $p\text{-n}$ , con un alineamiento de bandas tipo II (gap escalonado o staggered gap) entre  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ , como se muestra en la Figura 8.31.



**Figura 8.31.** Formación de la unión  $n\text{-p}$  y el mecanismo de separación de carga de Het 16 bajo irradiación de luz visible.

### 8.3.3 Espectrometría de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) fue llevada a cabo para investigar el proceso de separación del par electrón ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) en la heteroestructura. La emisión PL ocurre

principalmente debido a la recombinación del par  $e^-/h^+$  y su intensidad es directamente proporcional a razón de recombinación del par  $e^-/h^+$ . Fundamentalmente, valores altos de intensidad PL indican una recombinación rápida, así como, una baja intensidad PL expresa una razón de recombinación baja [279]. En la Figura 8.32 se presenta el espectro de fotoluminiscencia para las películas de los óxidos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , CuO y Het 16.

Para todas las películas se encontró una amplia banda centrada en 588 nm. Se presentan otras bandas de menor intensidad, siendo el más sobresaliente el de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a 688 nm debido principalmente a la presencia de defectos en la región de energía prohibida [280]. La aparición de las bandas puede deberse al confinamiento cuántico, influencia del tamaño de partícula que afectan el fenómeno de fotoluminiscencia significativamente. Las nanopartículas tienen una alta relación superficie-volumen, una gran superficie genera un gran número de enlaces “colgantes” de superficie están asociados con oxígenos vacantes. Estos defectos forman estados donantes por debajo de la banda de conducción en el nivel de energía prohibido [281].

Se observa que la intensidad PL de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es mucho mayor que la de Het 16. Las intensidades PL de Het 16 y CuO son muy próximas entre sí, indicando su lenta recombinación  $e^-/h^+$ . La reducción de la intensidad de PL de Het 16 puede ser atribuida a la formación de la unión p-n y el emparejamiento de los niveles de energía [282].

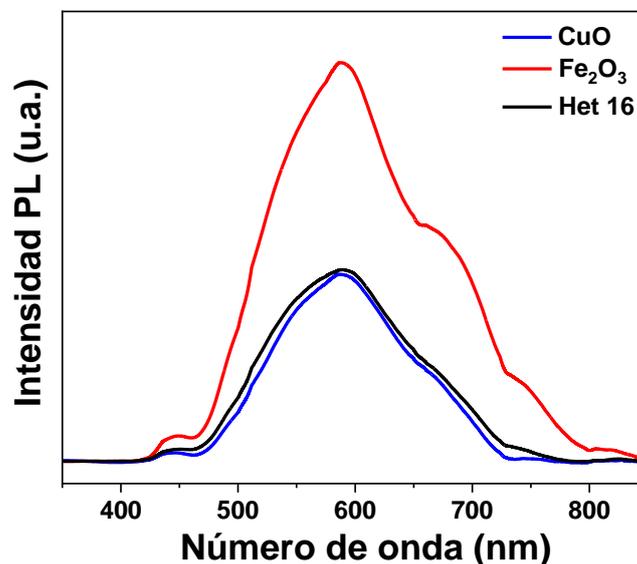


Figura 8.32. Espectro de fotoluminiscencia para las películas delgadas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , CuO y Het 16.

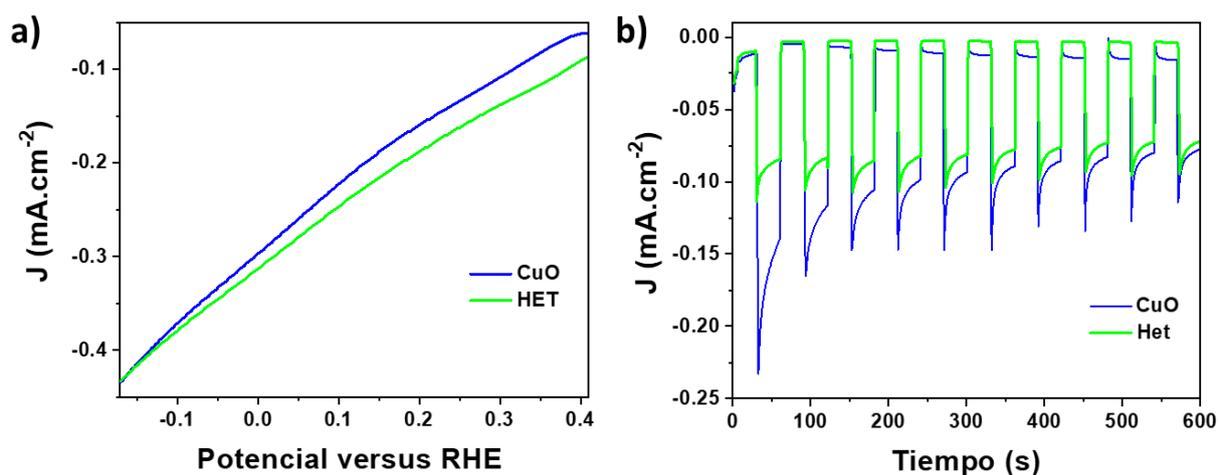
#### 8.3.4 Medición de la estabilidad de las propiedades fotoelectroquímicas

Para evaluar las propiedades fotoelectroquímicas de las películas de CuO y Het 16, se midió la fotocorriente bajo iluminación de luz, ver Figura 8.33. En la Figura 8.33a se muestran las curvas de fotocorriente-potencial para los fotoelectrodos CuO y Het 16.

Las respuestas negativas de fotocorriente de ambos fotoelectrodos a bajos potenciales indican

su conductividad como tipo-*p*. Se obtuvieron valores de densidades de fotocorriente de  $-0.17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $-0.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0.18 \text{ V}$  (vs. RHE) para CuO y Het 16, respectivamente, que muestran un valor de fotocorriente ligeramente creciente para la Het 16 (Figura 8.33a). La estabilidad de los fotoelectrodos se estudió midiendo sus cronoamperometrías a  $0.18 \text{ V}$  (vs RHE), ver Figura 8.33b. Los resultados en la Figura 8.33b muestran que las fotocorrientes transientes registradas para el electrodo de CuO comienza con una fotocorriente más alta, en comparación con Het 16, que luego disminuye de forma rápida y continua hasta el final de la medición, incluso hasta alcanzar el valor de fotocorriente transiente final para Het 16.

Por otro lado, la diferencia en el valor de la fotocorriente al principio y al final para la heteroestructura es mucho más pequeña a diferencia del CuO, siendo la variación porcentual igual a 17% y 51%, respectivamente. Además, a medida que aumenta el tiempo, el electrodo de CuO se vuelve más electroactivo, aumentando la corriente en la oscuridad, debido a la fotorreducción de Cu de acuerdo con sus características metálicas, mientras que en la heteroestructura esto no sucede de acuerdo con la Figura 8.33. El pico máximo de la fotocorriente catódica bajo irradiación de luz es inducido por la generación y separación de pares de electrón-hueco, mientras que el decaimiento de la fotocorriente es un indicativo del desarrollo de procesos de recombinación que ocurren en el electrodo [283, 284]. La decadencia de la fotocorriente para el electrodo de heteroestructura no es dramática como si lo es para el electrodo de CuO. Esto demuestra una estabilidad superior, en condiciones de medición idénticas, para la heteroestructura Het 16.



**Figura 8.33.** Mediciones de la estabilidad para CuO y Het 16 a  $\text{pH} = 5.7$ . a) Fotocorrientes para los electrodos medidos bajo irradiación y b) fotocorriente transiente para los electrodos medidos bajo irradiación.

## PARTE II

### 8.4 HETEROESTRUCTURA p-n (Het')

#### 8.4.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

##### a) Óxido de cobre (II)

Los espectros IR de la película de CuO con 12, 24 y 36 recubrimientos por dip-coating se muestra en la Figura 8.34. Se observan los picos característicos para la estructura cristalina tenorita.

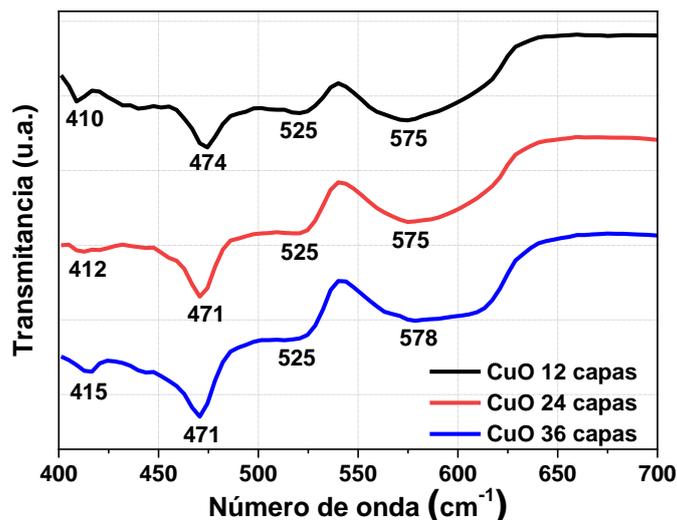


Figura 8.34. Espectro de infrarrojo de la película de CuO con 12, 24 y 36 capas soportados FTO.

Las principales bandas son listadas en la Tabla 8.12, seguidas de las atribuciones correspondientes. Se muestran las vibraciones de estiramiento características para la estructura tenorita para los átomos de Cu-O. Análogo a la Tabla 8.2 (para Het), en el presente espectro IR se presenta una banda adicional a  $\sim 412 \text{ cm}^{-1}$  característica a la vibración de estiramiento del metal-oxígeno de la nanoestructura CuO [285]. La presencia de estas señales características del óxido de cobre (II) confirman su presencia. Obsérvese que las bandas características de CuO, aumentan de intensidad conforme aumenta el número de recubrimiento debido a la mayor cantidad de muestra. Siguen el orden: CuO 12 < CuO 24 < CuO 36.

Tabla 8.12. Atribución de las bandas de infrarrojo para CuO.  $\nu$ : estiramiento

Banda	Valor en $\text{cm}^{-1}$	Referencia
$\nu$ Cu-O (Nps)	412	[285]
$\nu$ Cu-O monoclinico	474	[220]
$\nu$ Cu-O (Nps)	525	[222]
$\nu$ Cu-O	575	[223]

### b) Óxido de hierro (III)

El espectro IR de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con 20 recubrimientos por dip-coating se muestra en la Figura 8.35. Se observan tres picos bien definidos característicos que corresponden a la estructura cristalina hematita.

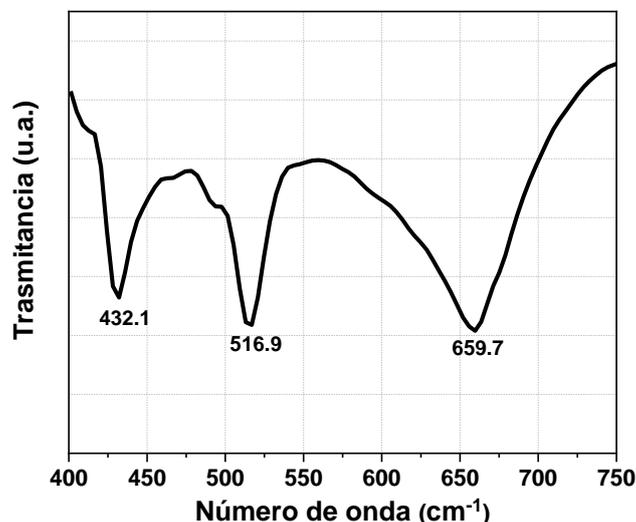


Figura 8.35. Espectro de infrarrojo de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  soportada en FTO.

Las principales bandas son listadas en la Tabla 8.13 seguidas de las atribuciones correspondientes. Se muestran las vibraciones de estiramiento características para la estructura hematita para los átomos de Fe-O. Análogo a la Tabla 8.1 (Parte I), en el presente espectro IR se presentan las tres bandas características a la vibración de estiramiento del metal-oxígeno de Fe-O. La presencia de estas señales características del óxido de hierro (III) confirman su presencia.

En los espectros IR  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , las bandas características de estiramiento han sufrido un corrimiento a un valor de número de onda un poco mayor. Este fenómeno en películas delgadas puede deberse a varias razones como por ejemplo la química de la superficie local, orden interno del material, tensiones inducidas en el proceso de crecimiento, cantidad de defectos, etc. La tensión (deformación) generalmente disminuye el número de onda, por tanto, la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  de 20 recubrimientos presentaría un mejor ordenamiento/acoplamiento [286].

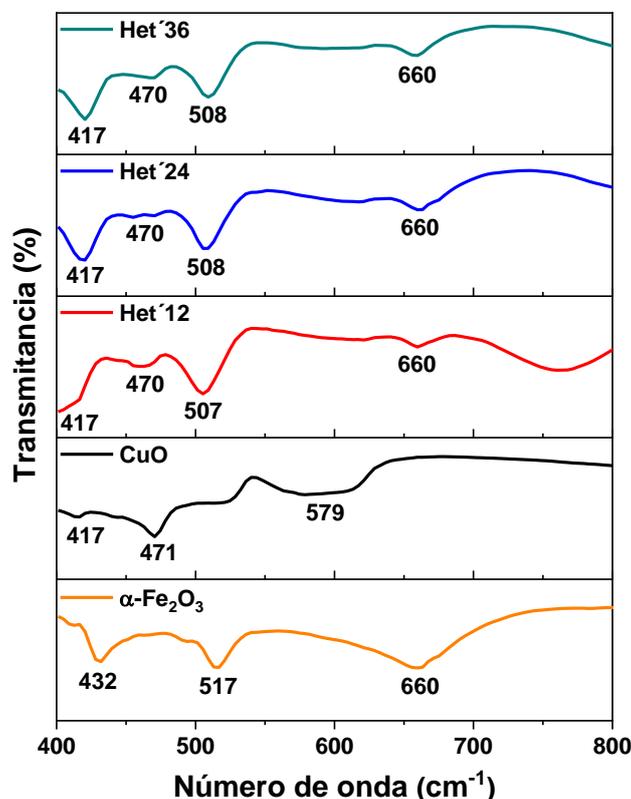
Tabla 8.13. Atribución de las bandas de infrarrojo para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  $\nu$ : estiramiento

Banda	Valor en $\text{cm}^{-1}$	Referencia
$\nu$ Fe-O	432	[218]
$\nu$ Fe-O mesocrystal*	517	[218]
$\nu$ Fe-O *	660	[219]

(\*) Estructura cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

**c) Heteroestructuras p-n (Het´)**

Los espectros IR de las películas de 20 recubrimientos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 12, 24 y 36 recubrimientos de CuO denominadas Het´ 12, Het´ 24 y Het´ 36 respectivamente son presentados en la Figura 8.36. Se observan los picos característicos para las estructuras cristalinas correspondientes al óxido de cobre (II) y óxido de hierro (III).



**Figura 8.36.** Espectro IR de la película heteroestructurada p-n soportados en FTO: Het´12, Het´24 y Het´36.

Las principales bandas son listadas en la Tabla 8.14, seguidas de las atribuciones correspondientes. Se muestra la presencia de las bandas de vibración características de las estructuras de ambos óxidos. El número de recubrimientos de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el CuO no inhiben la presencia de los picos característicos de tenorita. No aparecen señales ajenas a ambos óxidos, esto sugiere la presencia de unión en la interfase de ambos óxidos.

**Tabla 8.14.** Atribución de las bandas de infrarrojo para las heteroestructuras p-n. v: estiramiento

<b>Banda</b>	<b>Valor en cm<sup>-1</sup></b>	<b>Referencia</b>
v Cu-O (Nps)	417	[285]
v Cu-O	470	[220]
v Fe-O mesocristal*	517	[218]
v Cu-O	579	[223]
v Fe-O *	660	[219]

(\*) Estructura cristalina α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

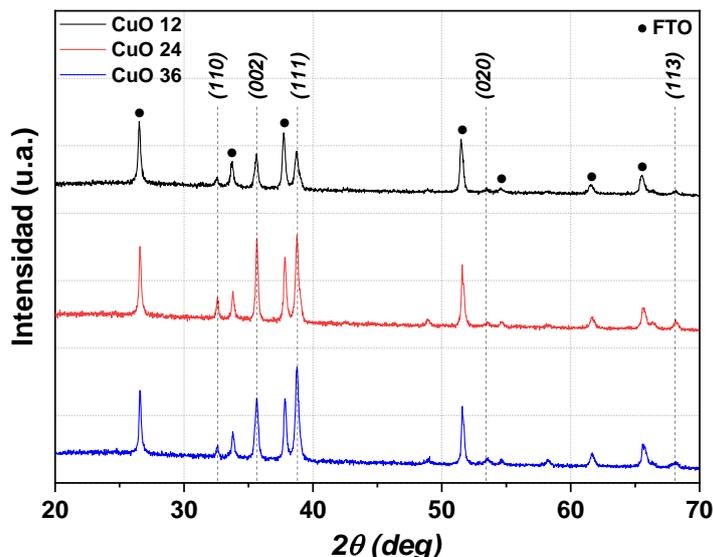
### 8.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se examinó la cristalinidad de las películas fabricadas:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO y de las heteroestructuras *p-n* con 12, 24 y 36 recubrimientos de CuO sobre 20 recubrimientos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### a) Óxido de cobre (II)

Los difractogramas de rayos X de las películas de CuO con 12, 24, y 36 recubrimientos por Dip-coating se muestra en la Figura 8.37. Se muestra que los picos de Difracción de Rayos X del CuO son los mismos para el CuO *bulk*, ya que, son consistentes con los reportados en la literatura y con la respectiva tarjeta N° 45-0937 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [231].

El difractograma de la Figura 8.37 confirma que el crecimiento del CuO ha seguido una estructura monoclinica *tenorita* con grupos espaciales *C2/c*. Así mismo, no hay presencia de picos de Difracción de Rayos X correspondientes a impurezas de Cu(OH)<sub>2</sub> y Cu<sub>2</sub>O debido principalmente al tratamiento térmico, lo que indica eficacia en la síntesis [232]. Finalmente se observan las señales correspondientes al sustrato FTO, debido a que las películas del óxido no fueron removidas del sustrato.



**Figura 8.37.** Difractograma de rayos X para las películas con 12, 24 y 36 recubrimientos de CuO soportadas en FTO. (•) Indica la posición del patrón de CuO (tarjeta 45-0937 JCPDS).

Se observa también que el número de picos característicos de CuO para la película de 36 recubrimientos presenta mayor intensidad en los picos característicos. Esto se debe al mayor grosor de la película, siendo la técnica DRX dependiente de la cantidad de muestra.

Se determinó el tamaño de cristalita o grano (*D*) usando la fórmula Debye-Scherrer's usando el plano cristalográfico más intenso (111) [287]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \dots (8.7)$$

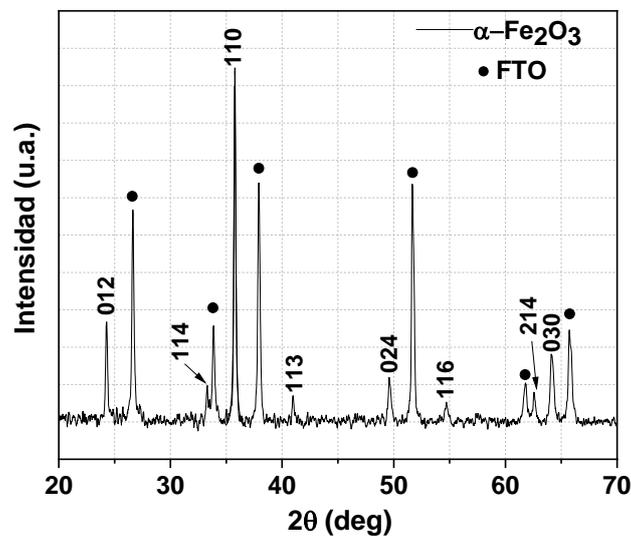
Donde  $k$  es el factor de forma (0.90),  $\lambda$  es el número de onda de la radiación CuK $\alpha$ ,  $\beta$  es la mitad del ancho del pico más intenso (FWHM) y  $\Theta$  es el ángulo de reflexión. En la Tabla 8.15 se muestran los parámetros y el tamaño de cristalita calculado. Como se observa, el tamaño de las cristalitas va aumentando conforme aumenta en número de recubrimientos, este aumento del tamaño de grano se puede atribuir a la mejora y recristalización de estas películas al aumentar el espesor que minimizan la energía superficial (para minimizar la energía de todo el sistema) [288, 289]. Sin embargo, el aumento de las películas de CuO de 24 a 36 recubrimientos es parecido entre sí.

**Tabla 8.15.** Cálculo del tamaño de cristalita CuO

Muestra	Diámetro (nm)	$k$	$\lambda$	$\beta$	$2\theta$
CuO 12	21	0.90	1.542	0.398	38.739
CuO 24	28	0.90	1.542	0.305	38.773
CuO 36	28	0.90	1.542	0.303	38.770

### b) Óxido de hierro (III)

El difractograma de rayos X de la película de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 20 recubrimientos por dip-coating se muestra en la Figura 8.38. Se muestran todos los picos de difracción de rayos X del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consistentes con los reportados en la literatura y con la respectiva tarjeta cristalográfica N° 33-664 del JCPDS[230]. Este difractograma confirma la presencia de la estructura cristalina *hematita* con las señales correspondientes a sus planos cristalográficos característicos insertos en la Figura 8.38 [230]. Además, son observadas las señales correspondientes al sustrato FTO (denotado como (•) ver Figura 8.38), debido a que se realizó la medición sobre este.



**Figura 8.38.** Difractograma de rayos X para la película fabricada de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportada en FTO. (•) Indica la posición del patrón de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tarjeta 33-664 JCPDS).

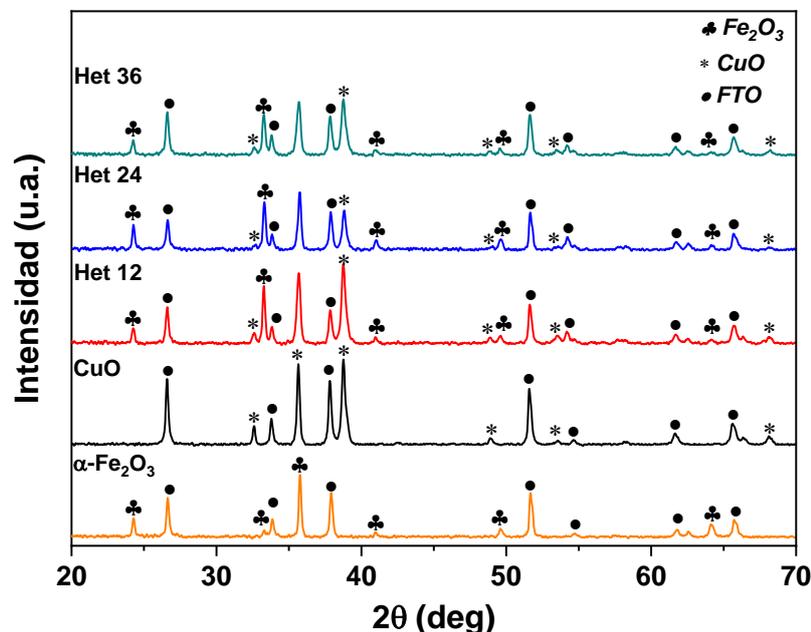
Se determinó el tamaño de cristalita o grano (D) usando la fórmula Debye-Scherrer's (ecuación 8.7), en la Tabla 8.16 se muestran los parámetros y el tamaño de cristalita calculado.

**Tabla 8.16.** Cálculo del tamaño de cristalita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Parámetros	D $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$k = 0.90$	45 nm
$\lambda = 1.542$	
$\beta = 0.186$	
$2\Theta = 35.769$	

### c) Heteroestructuras p-n (Het')

El difractograma de rayos X de las películas unión con 12, 24 y 36 recubrimientos de CuO y 20 recubrimientos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se muestran en la Figura 8.39. Se puede observar que todas las heteroestructuras presentan los mismos picos entre sí, aunque las intensidades pueden variar. Es importante notar que para todas las heteroestructuras se presentan los picos característicos de hematita y tenorita; y algunos picos se presentan solapados debido a la posición angular muy cercana entre ambos óxidos, ver Figura 8.37 y 8.38. Finalmente, los difractogramas de la Figura 8.39 no aparecen picos "extraños" a hematita o tenorita que sugieran la formación de un compuesto y otra conformación de Fe y/o Cu. Se ratificar la presencia, únicamente, de CuO y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en las heteroestructuras fabricadas.



**Figura 8.39.** Difractograma de rayos X para las películas Het4, Het'12, Het' 24 y Het'36.

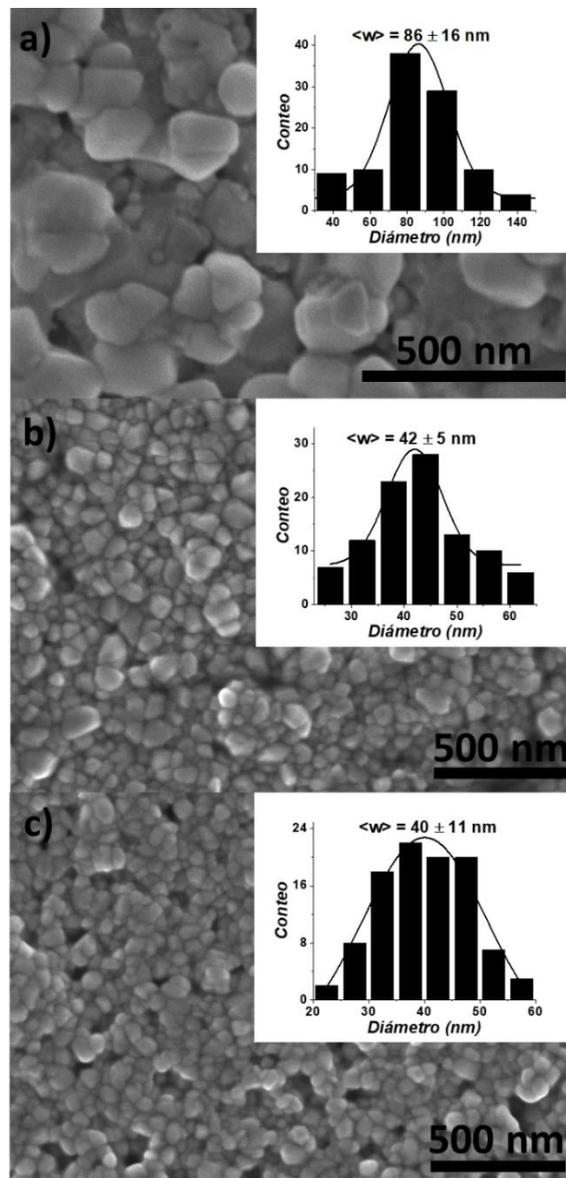
### 8.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (FE-SEM)

La morfología de todas las películas fueron investigadas usando la técnica FE-SEM. La morfología de CuO con números de recubrimientos igual a 12, 24 y 36 son mostrados a través

de micrografías en las Figuras 8.40a, 8.40b y 8.40c respectivamente.

Se observa que la forma de las partículas de CuO son cuasi-esféricas denotando un crecimiento homogéneo en todas las direcciones. El incremento del número de capas de CuO produce una disminución de diámetro promedio de Het´12 comparados con las partículas que conforman la Het´24 y Het´36 debido a la eliminación de los defectos y reducción del estrés residual durante el tratamiento térmico [275]. Se evidencia un crecimiento relativamente homogéneo para todas las películas de CuO, siendo el diámetro promedio de partículas igual a:  $86 \pm 16$  nm,  $42 \pm 5$  nm, and  $40 \pm 11$  nm para las 12, 24 y 36 capas de CuO depositadas respectivamente.

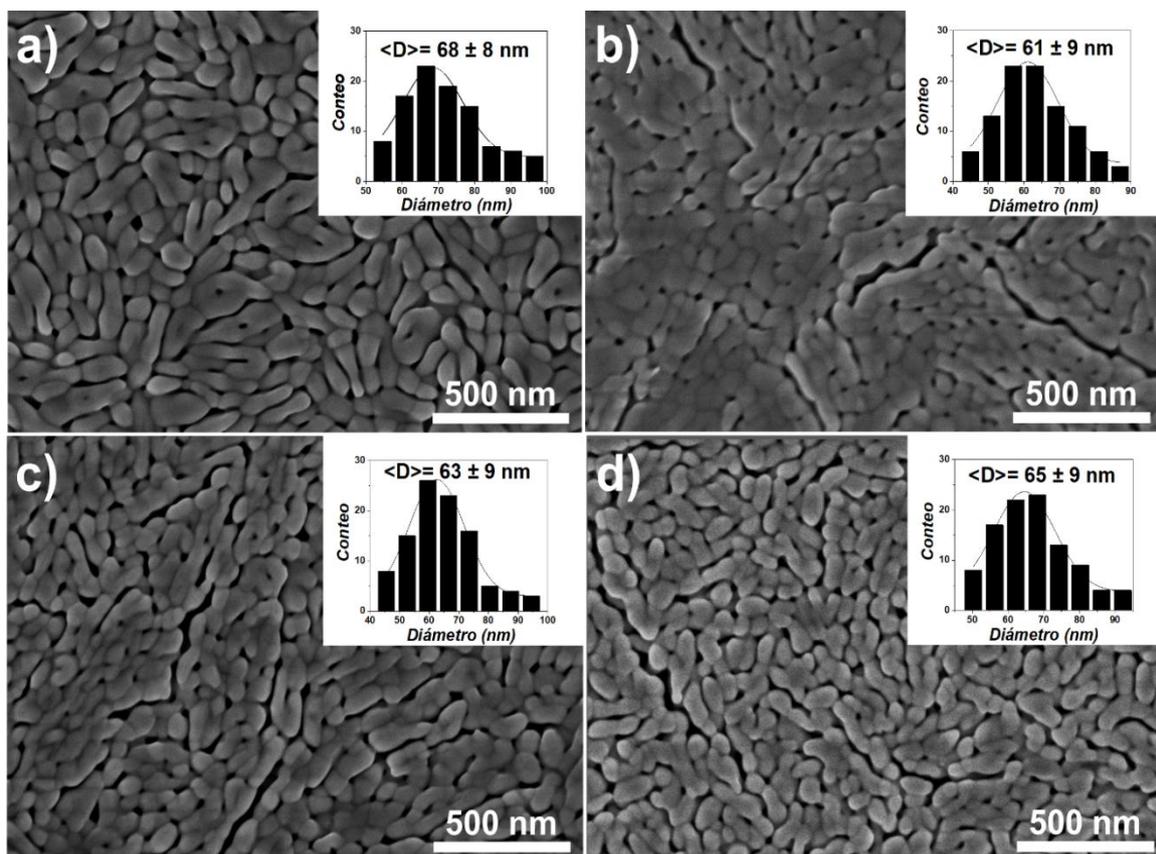
La distribución de tamaño promedio de partícula fue determinada a través del estudio de la relación de densidad de píxeles y la distancia (nm) de la escala en la micrografía usando el programa ImageJ (v.1.43u).



**Figura 8.40.** Imágenes FE-SEM de las películas de CuO fabricadas con diferente número de capas a) 12, b) 24 y c) 36. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar de las distribuciones están insertadas.

En la Figura 8.41a se muestra la micrografía de vista superior de la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Así mismo, las fotografías de las heteroestructuras fabricadas con diferente número de capas de CuO: Het'12, Het'24 y Het'36 en las Figuras 8.41b, 8.41c y 8.41d respectivamente.

Como se muestra en la Figura 8.41, la morfología de las partículas se asemeja a “gusanos”, morfología característica del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , debido a la presencia del solvente polimerizado en las paredes de la estructura (como se explicó en el apartado 8.1.4). Además, el incremento del número de capas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en las heteroestructuras produce un aumento progresivo del diámetro promedio comparados con el tamaño de diámetro promedio de la película solo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esto se debe a que, en las heteroestructuras, las partículas del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se forman y crecen encima de las partículas del CuO que tienen un tamaño mucho más pequeño [290]. El tratamiento térmico dirige la organización de sus morfologías. El promedio de diámetro de partículas para las películas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Het'12, Het'24 y Het'36 fueron:  $68 \pm 8$  nm,  $61 \pm 9$  nm,  $63 \pm 9$  nm y  $65 \pm 9$  nm respectivamente.



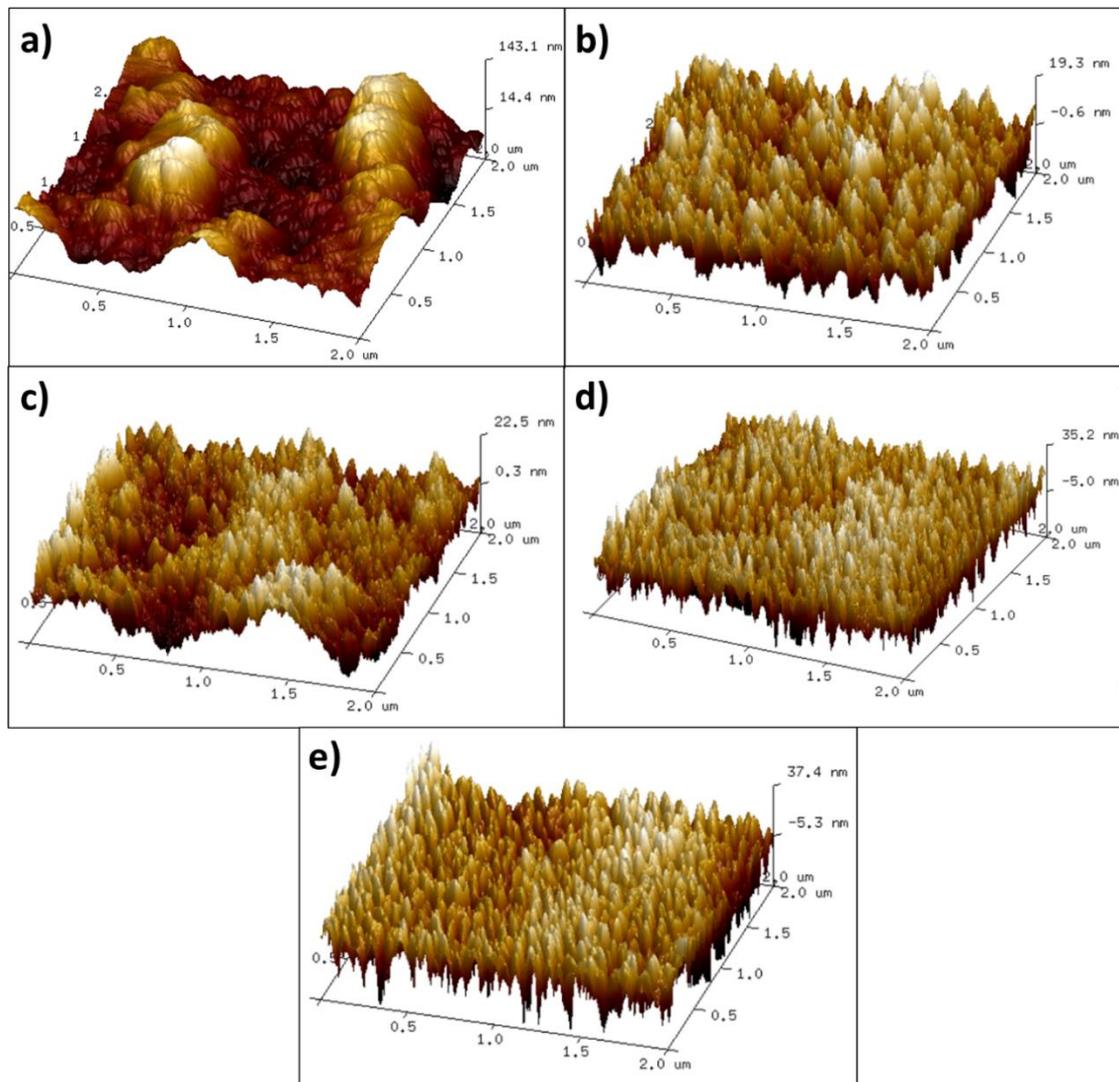
**Figura 8.41.** Imágenes FE-SEM de la vista frontal de las películas de a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y las heteroestructuras fabricadas con diferente número de capas de CuO b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36. La distribución del tamaño y las desviaciones estándar de las distribuciones están insertadas.

#### 8.4.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica fue usado para explorar la topografía de la superficie y la rugosidad de las películas formadas por los óxidos prístinos y heteroestructuras  $p\text{-}n$ , ver Figura

8.42. Se observa que la topografía de las películas, para todos los casos, están conformados por los picos (zonas preferenciales de crecimiento) y valles.

En el caso de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se puede distinguir claras diferencias entre sí. Mientras la forma de las puntas de los picos en la superficie de la película de CuO son redondeados, la del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son puntiagudos y mucho más separados entre sí, análogo a la Figura 8.15.



**Figura 8.42.** Imágenes por AFM de los óxidos de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las heteroestructuras p-n. a) CuO, b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) Het'12, d) Het'12 y c) Het'36.

La película delgada del óxido simple CuO (Figura 8.42a) muestra una topografía cónica redondeada, mientras que la del  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 8.42b) exhibe una topografía cónica puntiaguda del material alargado con morfología porosa muy característica en síntesis de hematita [40]. Las imágenes AFM de las diferentes heteroestructuras (Figura 8.42c-e) presentan topografías cónicas similares a las obtenidas para el óxido prístino  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque con conformaciones más alargadas (puntiagudas) y más finas.

Otra información importante que nos brinda las imágenes por AFM es el valor de la rugosidad

(*Ra*). El valor de *Ra* representa la altura aritmética media de cada pico en la superficie [236] y su cálculo está basado en la ecuación presentada en la Figura 8.16. Los valores de *Ra* para las imágenes de todas las películas son mostrados en la Tabla 8.17.

**Tabla 8.17.** Rugosidad de *CuO*,  $\alpha$ -*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* y las heteroestructuras *p-n*.

	<i>CuO</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Het'12</i>	<i>Het'24</i>	<i>Het'36</i>
<b><i>Ra</i> (nm)</b>	30.7	5.8	10.2	11.6	15.4

Como se observa, la tendencia de rugosidad sigue el orden de mayor a menor como sigue: *CuO* > *Het'36* > *Het'24* > *Het'12* >  $\alpha$ -*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Además, en la escala nanométrica, se tiene un aumento de la resistividad con el aumento de rugosidad [237]. Por lo tanto, la conductividad seguirá la tendencia en sentido inverso a la rugosidad como a continuación sigue:  $\alpha$ -*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* > *Het'12* > *Het'24* > *Het'36* > *CuO*. Por lo tanto, las películas  $\alpha$ -*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Het'12* y *Het'24* serán las películas que conducirán mejor la fotocorriente, mientras que las películas de *CuO* y *Het 36* serán las películas que conducirán de manera deficiente la fotocorriente.

En las heteroestructuras debe notarse que, las pequeñas “islas” de  $\alpha$ -*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* coalescen entre sí cambiando de topografía y formando rugosidades mayores. Esto se debe principalmente a la presencia de las películas de *CuO* por debajo que le infiere algunas de sus características topográficas [291].

#### **8.4.5 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)**

Con la técnica de XPS se analizó la superficie de todas las heteroestructuras sintetizadas a fin de conocer sus estados químicos y obtener información cuantitativa. En la Figura 8.43, se presentan el espectro general (survey) de *Het'12*, *Het'24* y *Het'36*.

La Figura 8.43 muestra espectros XPS con perfiles iguales para todas las heteroestructuras fabricadas. El perfil del espectro está conformado por señales a 55, 93, 284, 529, 784 y 971 eV que corresponden a *Cu 3p*, *Cu 3s*, *C 1s*, *O 1s*, *Fe 2p* y *Cu 2p* respectivamente.

No se observa mayor diferencia entre la intensidad de las señales de los picos fotoelectrónicos de todos los espectros. Para un estudio más detallado a continuación, se presentan los espectros detallados de alta resolución de XPS para los elementos de *Cu*, *Fe* y *O*.

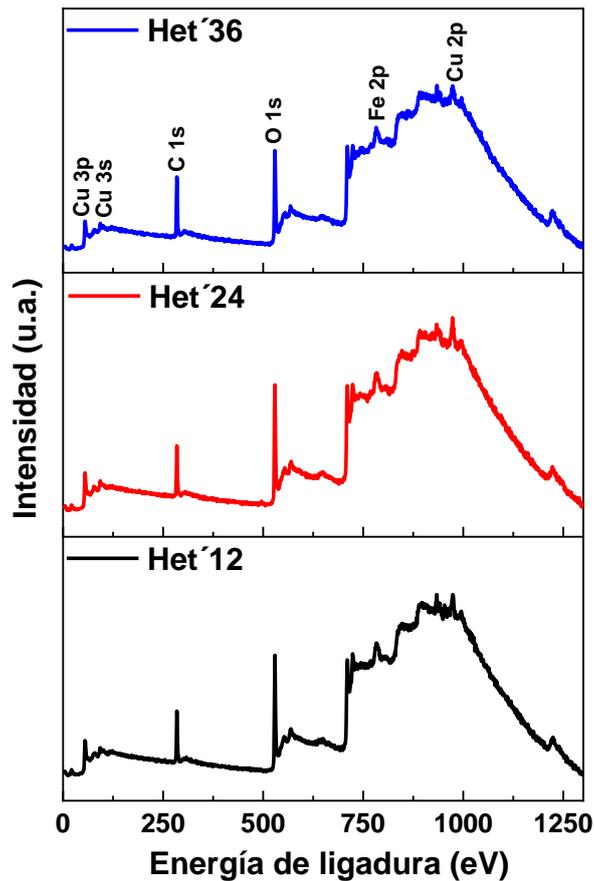


Figura 8.43. Espectro XPS survey de las heteroestructuras p-n sintetizadas.

#### a) Espectro detallado XPS para Cu2p

En la Figura 8.44 se presenta los espectros detallados de XPS de alta resolución del Cu2p que esta deconvulsionado en cuatro picos predominantes (933, 935, 941 y 943 eV) correspondientes al átomo de Cu. El pico principal en 933 eV corresponde a Cu 2p<sub>3/2</sub> confirmando la existencia de CuO en la heteroestructura; además el valor es muy cercano al pico Cu (2p) estándar en CuO [244]. El pico en 941 eV corresponde a un pico satélite “shake-up” de Cu<sup>2+</sup> que tienen enlaces de ligadura de mayor magnitud respecto del principal en ~8eV [292].

La señal en 935 eV, corresponde a un pico principal asignado a la energía de enlace de Cu 2p<sub>1/2</sub>, indicando nuevamente la presencia del Cu<sup>2+</sup> en la muestra [246]. La diferencia de ~20 eV entre estas señales es consistente con el espectro estándar de CuO [247]. Así mismo, el pico satélite a 943 eV tiene energía de ligadura mayor en comparación con los picos principales, lo que sugiere la presencia de una capa Cu 3d incompleta y por tanto se confirma la existencia de Cu<sup>2+</sup> en la muestra [246]. Del espectro de Cu2p presentado se demuestra que el estado de oxidación de Cu es +2, además debido a las fuertes intensidades de los picos satélites se descarta claramente la posibilidad de la presencia de la fase Cu<sub>2</sub>O [293] y se corresponde con las vibraciones de estiramiento FTIR presentadas en el apartado 8.1.1.

Finalmente, nótese que la deconvolución de los picos del espectro XPS para Cu2p de la Figura 8.44 en el rango de 930 eV – 947 eV, guarda semejanza con su homólogo para las heteroestructuras *n-p* (Figura 8.19). Por tanto, el valor de los enlaces de ligadura en eV y su significado químico son semejantes.

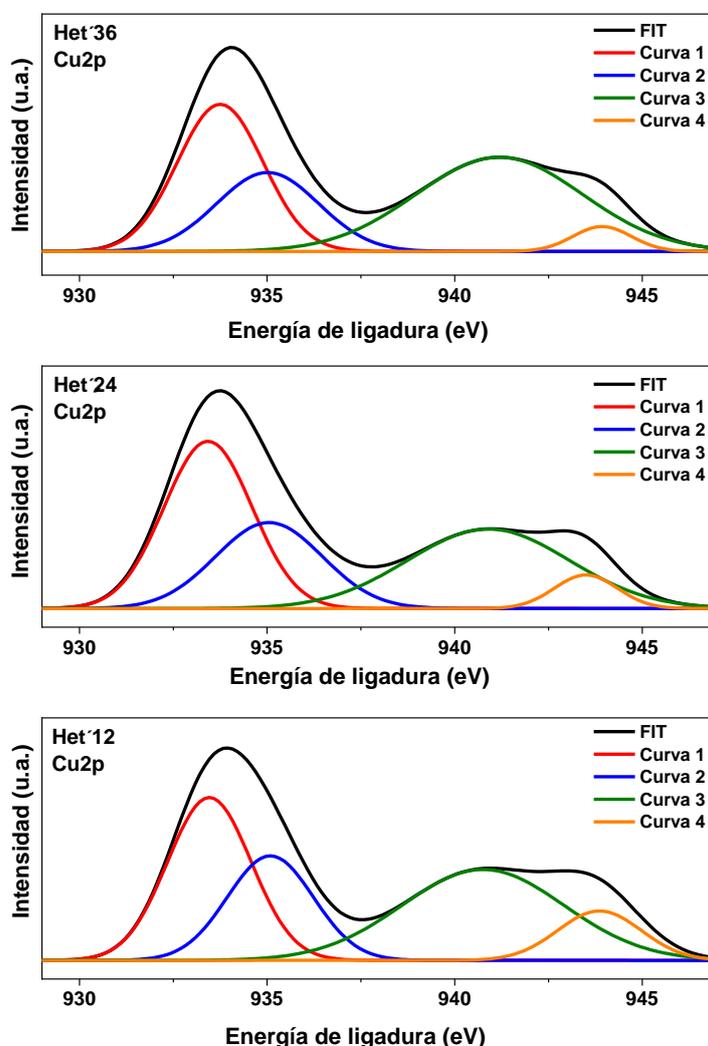


Figura 8.44. Espectro XPS detallado de Cu2p de las heteroestructuras sintetizadas.

### b) Espectro detallado XPS para Fe2p

En la Figura 8.45 se presentan los espectros XPS de Fe2p detallado de alta resolución que está deconvolucionado en cuatro picos predominantes (710, 713, 718 y 723 eV) correspondientes al átomo de Fe (III). Todos los valores de energía de ligadura se corresponden con los valores característicos de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los dos picos principales están presentes en 710 eV y 713 eV, que corresponden a energías de ligadura para Fe2p<sub>1/2</sub> [294] y Fe2p<sub>3/2</sub> [239], confirmando la existencia de Fe<sup>3+</sup>. El pico en 718 eV corresponde al pico satélite característico de Fe<sup>3+</sup> en la estructura hematita [295]. Finalmente, el espectro muestra la señal de un tercer pico principal en 723 eV característico de Fe2p<sub>3/2</sub> a ~725 eV [294, 296].

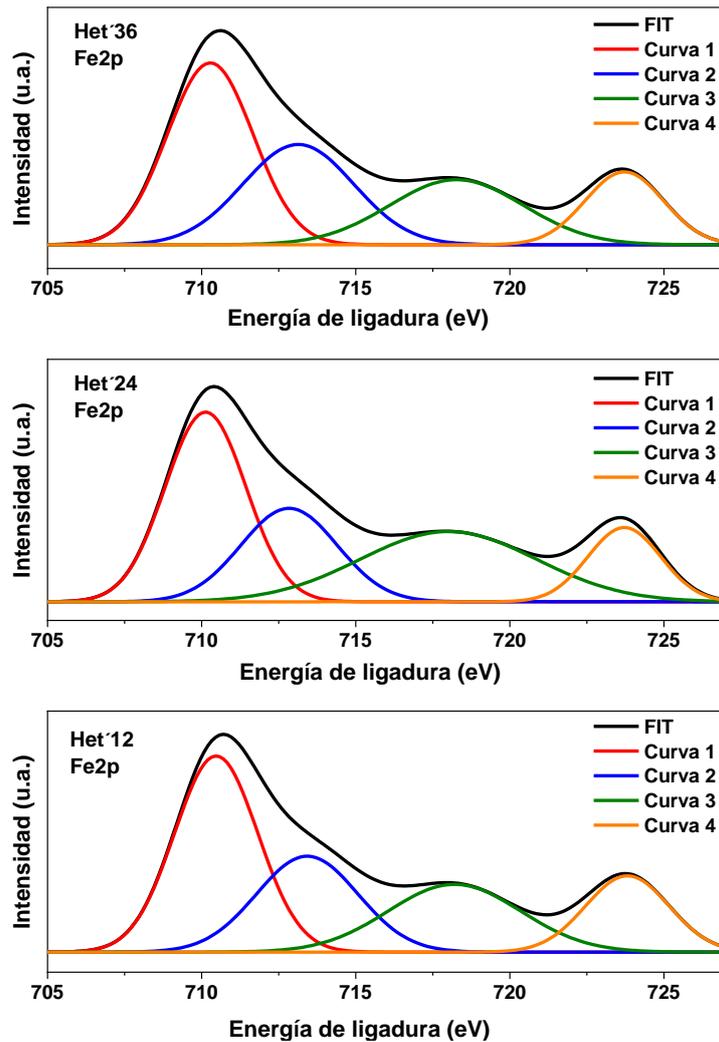
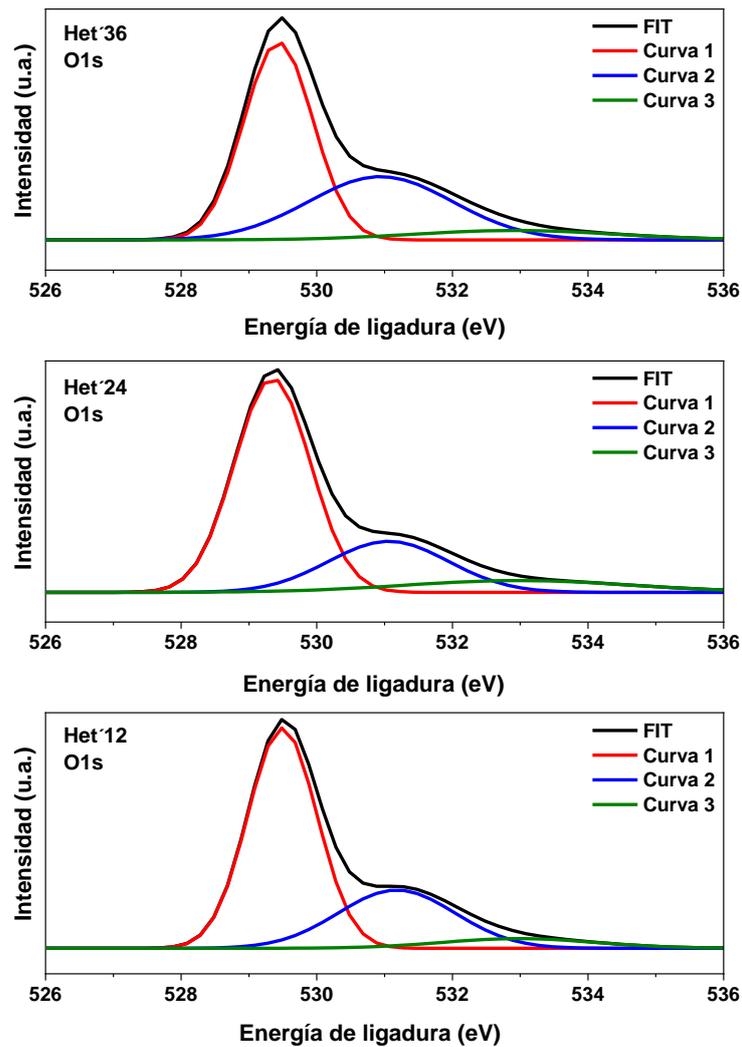


Figura 8.45. Espectro XPS detallado de Fe2p de las heteroestructuras sintetizadas.

### c) Espectro detallado XPS para O1s

En la Figura 8.46 se presenta los espectros de O1s detallado de alta resolución XPS que esta deconvulsionado en tres picos predominantes (529, 531 y 532 eV) correspondientes al átomo de O. La energía de ligadura a 529 eV se atribuye a la contribución del oxígeno en la red cristalina [248], este estado de energía se limita a los enlaces Fe-O-Cu de la heteroestructura. La energía de ligadura a 531 eV corresponde a un pico principal dominante M-O [249] como también a los defectos superficiales, deficiencia de oxígeno [250]. Finalmente, la energía de ligadura a 532 eV está asociada a los enlaces O-H y O-O adsorbidos sobre la superficie de Cu-O [251].



**Figura 8.46.** Espectro XPS detallado de O1s de las heteroestructuras sintetizadas.

De los espectros XPS mostrados en la Figura 8.46 se determinó el área encerrada de los picos deconvolucionados de O1s para las tres heteroestructuras fabricadas. A partir del área, se calculó el porcentaje del tipo de oxígeno que se obtuvo en cada heteroestructura y son presentadas en la Tabla 8.18. Se muestra el porcentaje de oxígeno de red cristalina, defectos o vacantes, quimiadsorbidos. El porcentaje de oxígeno presente en la red cristalina es el mayor de todos; de hecho, los valores porcentuales para Het 12 y Het 24 son muy cercanos entre sí. Por el contrario, el porcentaje de oxígeno quimiadsorbido es el menor de todos (no mayor al 11%) representando la menor contribución.

Particularmente el espectro detallado XPS de O1s, es importante en cuanto a la relación porcentual de tipos de oxígenos presentes en las heteroestructuras. La mayor diferencia porcentual entre las heteroestructuras se debió a la presencia del oxígeno por defecto o vacante. La vacancia del oxígeno afecta el estado de valencia de los iones metálicos y determina las variaciones en las propiedades de transporte. A mayor cantidad de vacancias de oxígeno, bajo

irradiación de luz, se mejora la capacidad de conducción de dispositivos debido a una separación y transporte más eficiente de los portadores fotogenerados [297, 298]. En ese sentido, la actividad fotoelectroquímica para la Het 36 debe ser superior a las otras.

**Tabla 8.18.** Valores porcentuales de los tipos de oxígeno en las heteroestructuras p-n.

<b>Heteroestructura</b>	<b>%O<sub>red</sub></b>	<b>%O<sub>vacantes</sub></b>	<b>%O<sub>quimiadsorbidos</sub></b>
Het 12	64.7	28.9	6.4
Het 24	64.8	24.5	10.7
Het 36	55.4	37.1	7.5

## **8.5 Mediciones ópticas y de estabilidad para Het 12, Het 24 y Het 36**

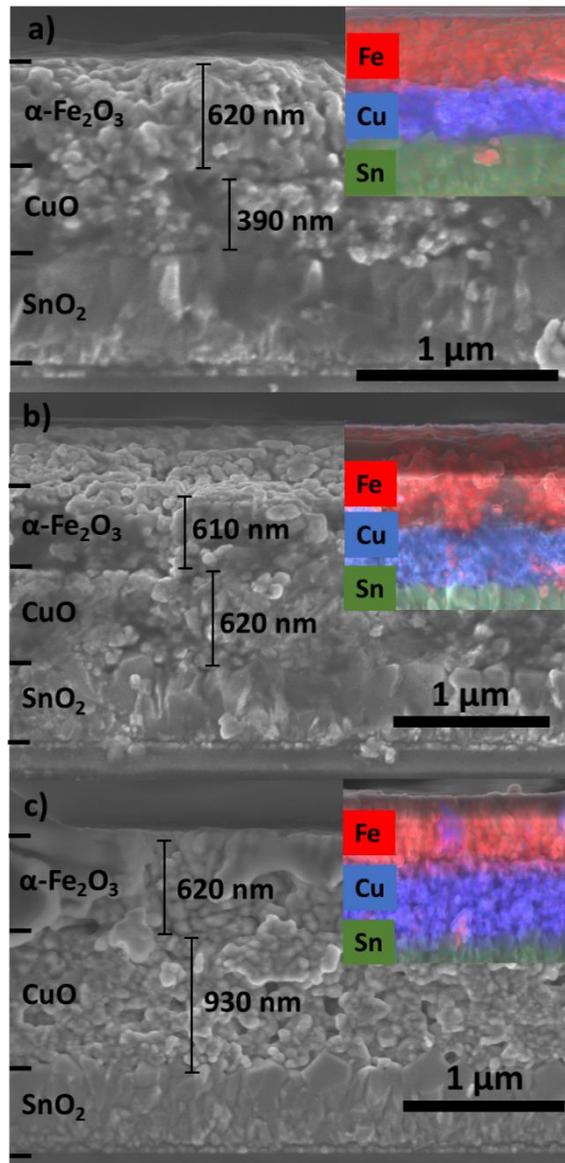
### **8.5.1 Determinación del band gap óptico**

Con la finalidad de calcular el band gap óptico de las heteroestructuras p-n, se analizó por FE-SEM el corte transversal de las películas para determinar su espesor (Figura 8.47). En la Tabla 8.19 se presentan los espesores calculados.

**Tabla 8.19.** Espesor de los óxidos simples en las películas heteroestructuradas p-n.

<b>Heteroestructura p-n</b>	<b>Espesor (nm)</b>	
	<b>CuO</b>	<b><math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Het 12</b>	390	620
<b>Het 24</b>	620	610
<b>Het 36</b>	930	620

En la Figura 8.47 se presenta la disposición de los elementos metálicos (Fe y Cu) a través de un mapeo de composición elemental por energía dispersa de rayos X (EDS). Con el mapeo se comprueba la disposición de los óxidos metálicos en el sustrato FTO (que contiene Sn) y su separación entre sí, es decir, se confirma la fabricación con éxito de la unión. El CuO se ubica por debajo de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme se fue recubriendo el sustrato, no habiendo una mezcla o difusión de átomos.



**Figura 8.47.** Imagen FE-SEM del corte transversal para a) Het'12, b) Het'24 y c) Het'36. El mapeo EDS para los elementos de Cu y Fe son mostrados en los insertos.

Con el corte transversal de las heteroestructuras  $p-n$  se determinó la energía del band gap óptico a través del gráfico Plot (Tauc's plot) empleando la ecuación Kubelka-Munk. En este modelo, los datos del espectro de la reflectancia difusa ( $R$ ) fueron relacionadas según la relación:

$$F(R)h\nu = A(h\nu - E_g)^\eta \dots (8.8)$$

Donde  $F(R)$  es la función Kubelka-Munk ( $F(R) = (1-R)^2/2R$ ),  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_g$  la energía de band gap óptico y  $A$  es conocida como el parámetro "cola de banda" (independiente de la energía del fotón) [299]. El exponente  $\eta$  es una constante dependiente de las reglas de selección cuántica para el material (para la banda de transición directa:  $\eta = 0.5$ ).

Con la aplicación de la ecuación (8.8) fueron determinados los valores de band gap ópticos para

todas las heteroestructuras sintetizadas *p-n* a partir del gráfico de Tauc. El intercepto de la línea recta sobre el eje de la energía del fotón,  $h\nu$ , corresponde al valor de la energía del band gap óptico. Los valores del band gap óptico determinado fueron: 1.51 eV, 1.41 eV y 1.47 eV para Het'12, Het'24 y Het'36 respectivamente, ver Figura 8.48.

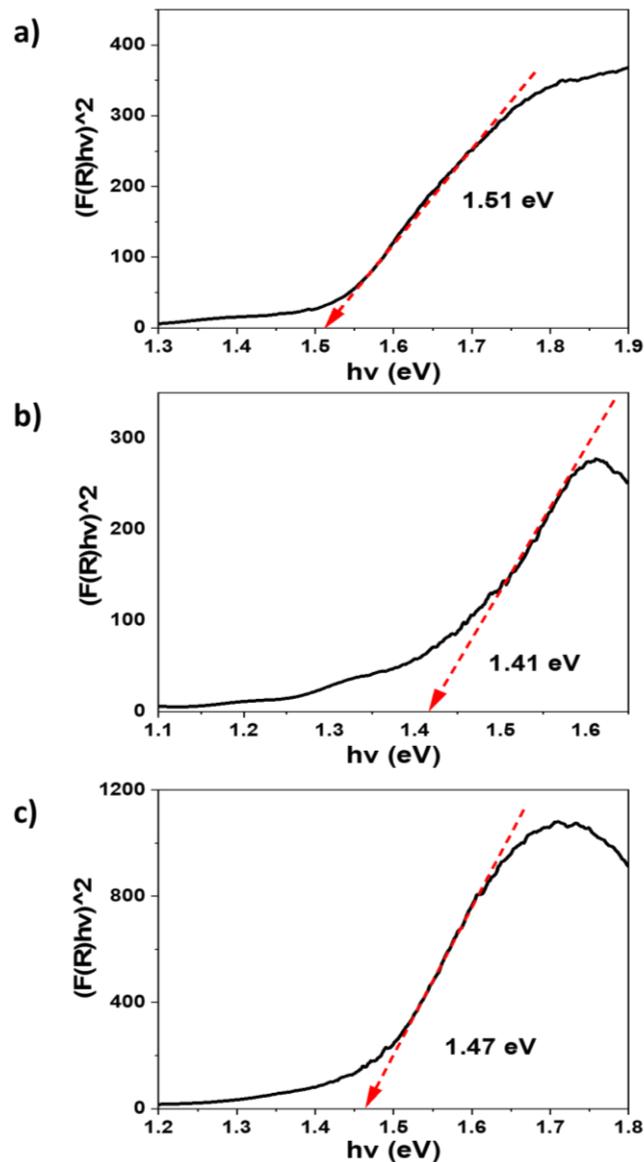


Figura 8.48. Gráficas Tauc's plot para a) Het'12, b) Het'24 y c) Het'36.

El gráfico de Tauc y la estimación del band gap óptico para CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también fueron determinados siendo 1.5 eV y 2.15 eV respectivamente, ver Figura 8.49. El valor de band gap óptico para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el mismo encontrado en la heteroestructura *n-p* y consistente con la literatura [272, 273]. El valor de band gap óptico para CuO está en concordancia con lo descrito en las investigaciones anteriores para películas delgadas tipo-*p* [299-301], donde la conductividad determinada por el Efecto-Hall demuestra que la mayoría de los portadores de

carga en las películas de CuO son positivos. Así mismo, la mayoría de las películas CuO tipo-p relaciona sus defectos intrínsecos con las vacancias de Cu debido a su alta volatilidad [301].

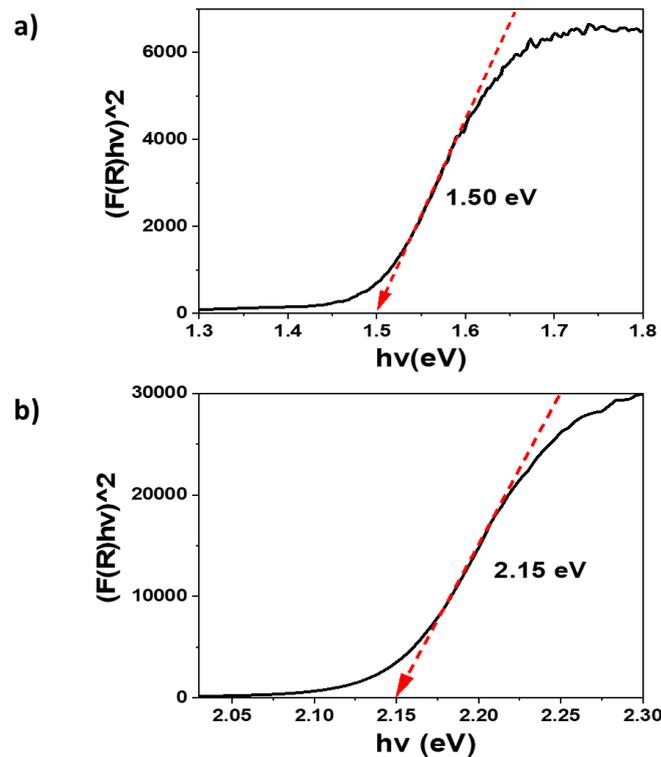


Figura 8.49. Gráficas Tauc's plot para a) CuO y b)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se observa la disminución del band gap óptico para las heteroestructuras. El valor de  $E_g$  para Het'12 disminuye de 1.51 eV a 1.41 eV para Het'24 y 1.47 eV para Het'36 debido principalmente al incremento del espesor [302]. Un incremento en el espesor disminuye los defectos que crean estados localizados en el band gap y, por tanto, disminuyen [303-305]. Sin embargo, el aumento del band gap de Het'24 hacia Het'36 es causado por la formación de un gran número de defectos en las películas, los cuales producen mayor cantidad de estados localizados en las mismas. El espesor de la película aumenta la cantidad de estados localizados en el band gap óptico, en consecuencia, aumentan el band gap [305, 307]. Basado en los trabajos antes realizados [303-307], se considera que el espesor de las películas es un factor determinante para el band gap óptico.

### 8.5.2 Ingeniería de alineación de bandas

Para entender el mecanismo de separación de portadores de carga fotogenerado entre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO se determinaron las posiciones de los bordes de las bandas de la heteroestructura *p-n*. Los potenciales bordes de la banda de conducción y valencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO fueron calculadas según M. A. Butler y D. S. Ginley [274] utilizando las siguientes ecuaciones en la escala de vacío absoluto:

$$E_{BC} = -X + 0.5E_g \dots(8.9)$$

$$E_{BV} = -X - 0.5E_g \dots(8.10)$$

Donde  $X$  es la electronegatividad del semiconductor,  $E_{BC}$  y  $E_{VC}$  son los potenciales de la banda de valencia y conducción respectivamente y  $E_g$  es el band gap del semiconductor [275]. Los valores de electronegatividad absoluta de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son reportados como 5.81 eV y 5.88 eV, respectivamente [276]. Finalmente, utilizando las ecuaciones (8.9) y (8.10) se calcularon los valores de los bordes de las bandas de conducción y valencia de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO, ver la Tabla 8.20.

**Tabla 8.20.** Valores de electronegatividad, band gap y bandas bordes de valencia y conducción.

<b><i>Semiconductores</i></b>	<b><i>X (eV)</i></b>	<b><i>E<sub>g</sub> (eV)</i></b>	<b><i>E<sub>BC</sub> (eV)</i></b>	<b><i>E<sub>BV</sub> (eV)</i></b>
<b><i>CuO</i></b>	5.81	1.50	- 5.060	- 6.560
<b><i><math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i></b>	5.88	2.15	- 4.805	- 6.955

El valor del nivel de Fermi para el semiconductor *tipo-n* está por debajo de la parte inferior de la banda de conducción, así mismo, el nivel de Fermi para el semiconductor *tipo-p* está por encima de la parte superior de la banda de valencia. Utilizando la aproximación de Joyce-Dixon este valor es de  $\sim 0.1$  V [277]. Por tanto, los valores del nivel de Fermi para CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son -6.460 eV y -4.905 eV respectivamente. La función trabajo ( $\Phi$ ) se define como la energía requerida para tomar un electrón del nivel de Fermi hacia un nivel del espacio libre (vacío), por tanto, puede ser calculada según la ecuación:

$$\Phi = E_{VAC} - E_F \dots (8.11)$$

Donde  $E_F$  es el nivel de la energía de Fermi del semiconductor y  $E_{VAC}$  es el nivel de energía de un electrón con una energía cinética igual a cero con respecto a la superficie de la muestra, su valor es igual a 0 eV. Utilizando la ecuación (8.11), los valores de las funciones trabajo para CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son 6.460 eV y 4.905 eV respectivamente. Finalmente, las funciones trabajo, BC, BV y niveles de energía de Fermi de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO, antes del contacto, son representados en la Figura 8.50.

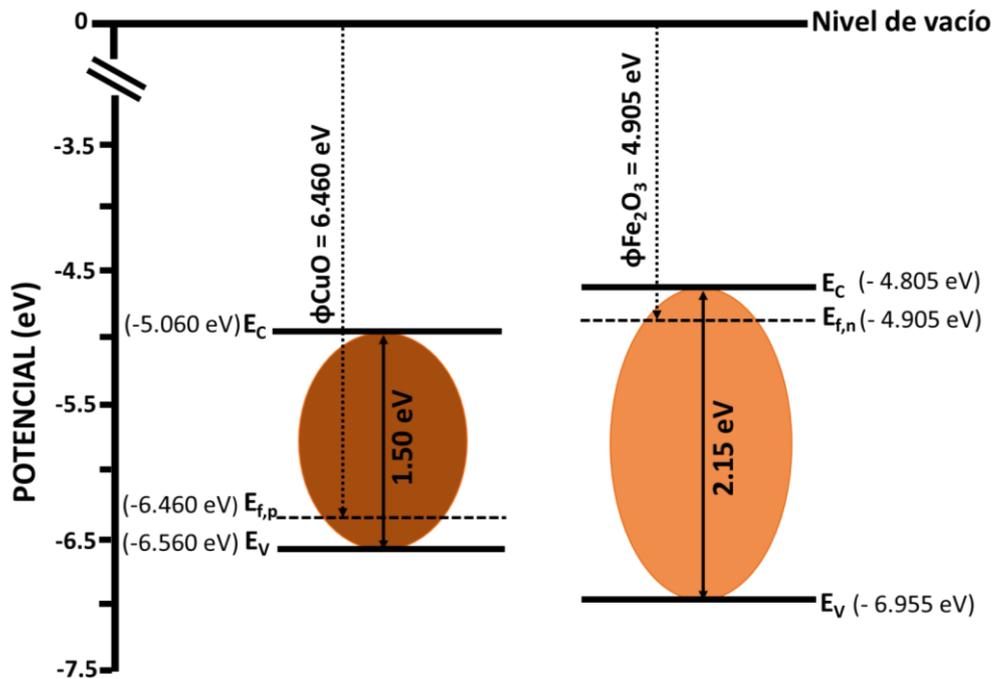


Figura 8.50. Diagrama de posición de bandas de energía de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes del contacto.

Cuando los óxidos CuO *tipo-p* y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *tipo-n* son ensamblados, la unión *p-n* es formada entre ellos y los electrones se mueven de *n*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia *p*-CuO, haciendo negativa la región *p*-CuO cercana a la unión; los huecos se mueven *p*-CuO hacia *n*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, generando una región positiva en *n*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cercana a la unión. Este proceso continuará hasta alcanzar un estado de equilibrio. Así, un campo eléctrico cercano es creado en la interfase, orientado en dirección de *n*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia *p*-CuO, que promueve la transferencia de carga en el espacio de la interfase. Además, la función trabajo de *p*-CuO y *n*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> continuará manteniendo el mismo valor respecto al nivel de vacío luego de la formación de la unión *p-n*. Para mantener la condición anterior del proceso, las bandas de energía (BC y BV) de CuO no se doblarán y se mantendrán igual que antes del contacto; sólo las bandas de energía de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se doblan (bending) durante la flexión del nivel de energía del vacío. La cantidad de energía de la banda de flexión de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparada a la posición original en ese proceso fue determinado por la sustracción entre las funciones de trabajo de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [278], obteniendo el valor de 1.555 eV. Consecuentemente, la BC y BV de CuO son posicionadas por encima de los valores de BC y BV de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luego de la formación de la unión *p-n*, con un alineamiento de bandas tipo II (gap escalonado o staggered gap) entre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO, como se muestra en la Figura 8.51.

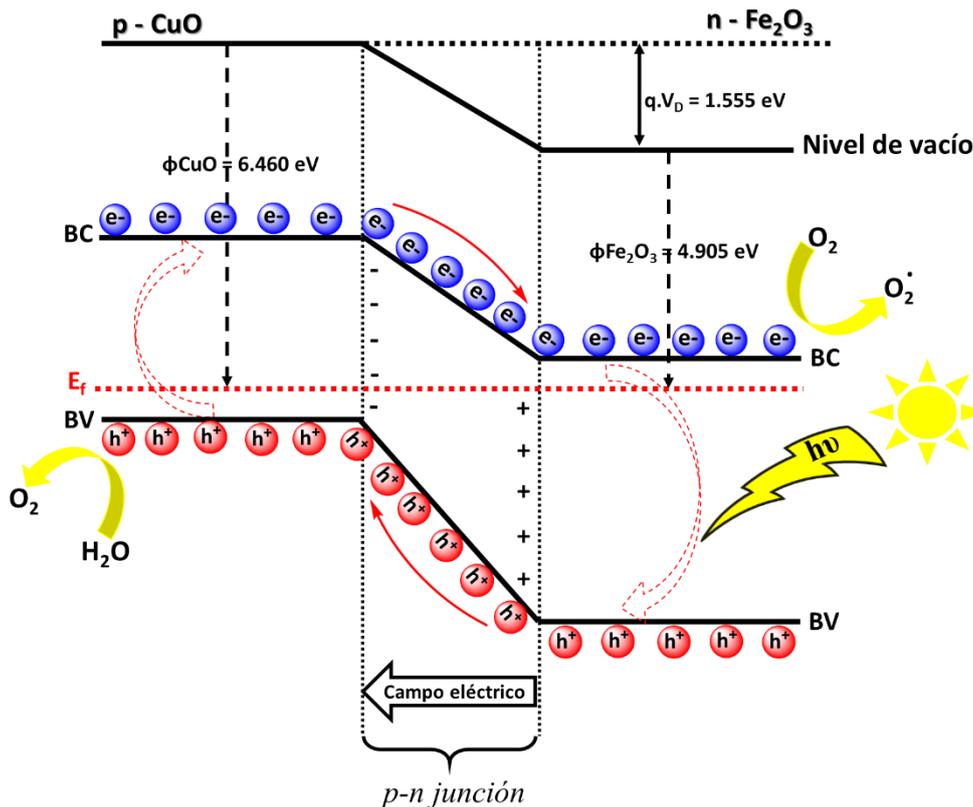


Figura 8.51. Formación de la unión  $p-n$  y el mecanismo de separación de carga bajo irradiación de luz visible.

### 8.5.3 Espectrometría de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) fue llevada a cabo para investigar el proceso de separación del par electrón ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ) en la heteroestructura  $p-n$ . La emisión PL ocurre principalmente debido a la recombinación del par  $e^-/h^+$  y su intensidad es directamente proporcional a la razón de recombinación del par  $e^-/h^+$ . Fundamentalmente, los valores altos de intensidad PL indican una recombinación rápida, así como, una baja intensidad PL expresa una razón de recombinación baja [279].

En la Figura 8.52 se presenta el espectro de fotoluminiscencia para las películas de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Het'24. Se encontró un pico de emisión alrededor de 517 nm. La intensidad del pico de la película de CuO es muy superior a la de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual a su vez es mayor a la Het'24 indicando una recombinación de huecos y electrones mucho más lenta en comparación con los óxidos prístinos.

La reducción en la intensidad PL de Het'24, Figura 8.52, se puede atribuir a la formación de la unión  $p-n$  con el emparejamiento coordinado ("matched") de niveles de energía [275]. Gao et.al. [308] explican que la mejora en la reacción de evolución de oxígeno en la heteroestructura  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO se debe a la interacción electrónica entre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO y calculan el valor de la energía de la banda de valencia y la energía de Fermi ( $E_F$ ) mediante espectroscopía de

fotodios ultravioleta. Los valores  $E_F$  calculados para CuO y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fueron  $-7.63\text{ eV}$  y  $-7.00\text{ eV}$  [308], respectivamente. El bajo valor de  $E_F$  para CuO respecto del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  promueve la transferencia de electrones de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hacia CuO hasta que el  $E_F$  de equilibrio sea alcanzado. En este trabajo, en la unión CuO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , los electrones son transferidos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hacia CuO hasta que el  $E_F$  de equilibrio sea logrado. En el equilibrio de CuO/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , el campo eléctrico interno hace que la región de CuO tipo- $p$  se cargue negativamente mientras que la región de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tipo- $n$  se cargue positivamente. Los huecos se mueven hacia el campo negativo y los electrones se dirigen hacia el campo positivo formando la unión  $p-n$ . Esta unión mejora la separación de excitones a medida que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  transporta los electrones y el CuO transporta los huecos, de manera muy similar a la unión ZnO/CuO demostrada en trabajos previos [309, 310]. Esto reducirá la recombinación de huecos y electrones y por tanto la intensidad PL. Este proceso puede expresarse como la separación eficiente de par hueco-electrón fotogenerados en la unión  $p-n$ .

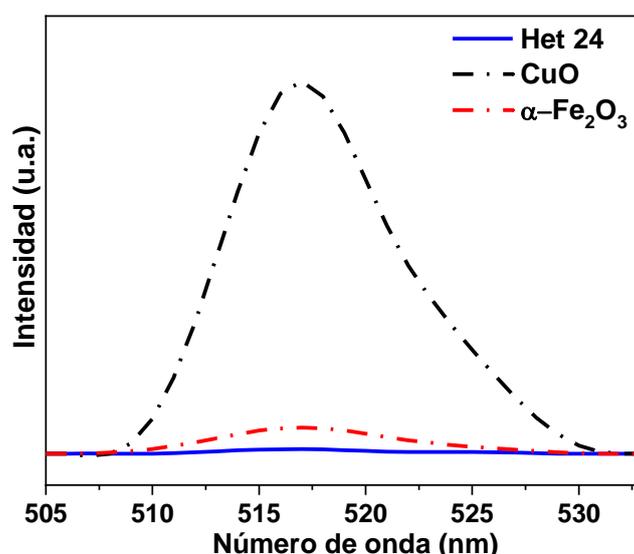


Figura 8.52. Espectro de fotoluminiscencia para las películas de CuO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y Het'24.

El espectro de PL de las heteroestructuras  $p-n$  con número de onda en el rango de 505-535 nm es mostrado en la Figura 8.53. Los resultados revelan que las intensidades de PL de las heteroestructuras  $p-n$ , primero disminuye y luego aumenta con el aumento del espesor de las capas de CuO, alcanzando un mínimo cuando el número de capas de CuO es 24. La disminución rápida de la intensidad con el incremento del espesor se debe al fenómeno de emisiones de CuO relacionados a las transiciones electrónicas, reportado en estudios similares para películas delgadas de CuO [311]. Mientras que, con el continuo incremento de capas de CuO destruye la cristalinidad de Het'36 debido al aumento del espesor de material, por tanto, la intensidad de PL se ve incrementada [312, 313].

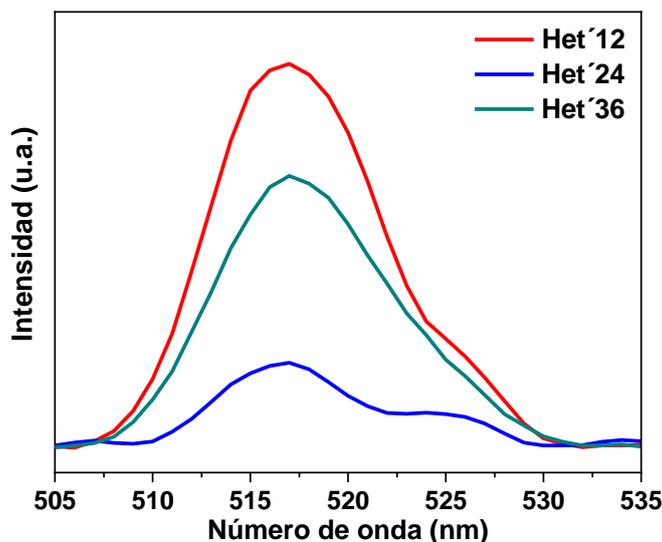


Figura 8.53. Espectro de fotoluminiscencia para las películas delgadas Het'12, Het'24 y Het'36.

#### 8.5.4 Medición de la estabilidad de las propiedades fotoelectroquímicas

Para evaluar las propiedades fotoelectroquímicas (PEC) de las películas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Het'24 y Het'36 se midió la corriente generada con y sin luz. En la Figura 8.54 se muestran las curvas de densidad de corriente vs potencial (J-V) para los fotoelectrodos CuO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y Het'24.

En la Figura 8.54, todas las películas presentan respuesta a la luz, sin embargo, la fotocorriente generada para la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fue muy pequeña (Figura 8.54b), evidenciando fundamentalmente un carácter electrocatalítico muy en concordancia con la literatura [314, 315]. En la Figura 8.54a se observa la voltamperometría cíclica de CuO bajo iluminación mostrando una forma ensanchada en la parte media, indicando un comportamiento pseudocapacitivo [316]. Los pseudocapacitores almacenan carga principalmente debido a la transferencia de carga (reacciones redox) que ocurren en la superficie del electrodo y el mecanismo de la doble capa eléctrica [317]. Debido al estado múltiple de valencia del cobre, se pueden desarrollar superficialmente reacciones redox rápidas y reversibles [318]. El almacenamiento de carga a través de las reacciones redox superficiales entre los estados de oxidación +2 y +1 de Cu se muestra a continuación [319]:



En la reacción del mecanismo, el símbolo "A" representa un catión metálico alcalino ( $\text{Na}^+$ ). Las propiedades pseudocapacitivas del Cu-óxido son estrechamente dependientes de su cristalinidad y su estructura cristalográfica [320]. De hecho, sus características electroquímicas pueden atribuirse a la relación entre el potencial y la cantidad de cargas desarrolladas en la interfaz electrodo/electrolito [316].

En la Figura 8.54c, se observa la voltamperometría cíclica de la Het'24 con y sin luz. Se puede

observar que la voltamperometría sigue la forma de CuO. Los valores de fotocorriente generada en la zona catódica como anódica son mayores en relación a los de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De este modo, podemos afirmar que la película Het'24 evidencia un comportamiento fotoelectroquímico similar a la de CuO.

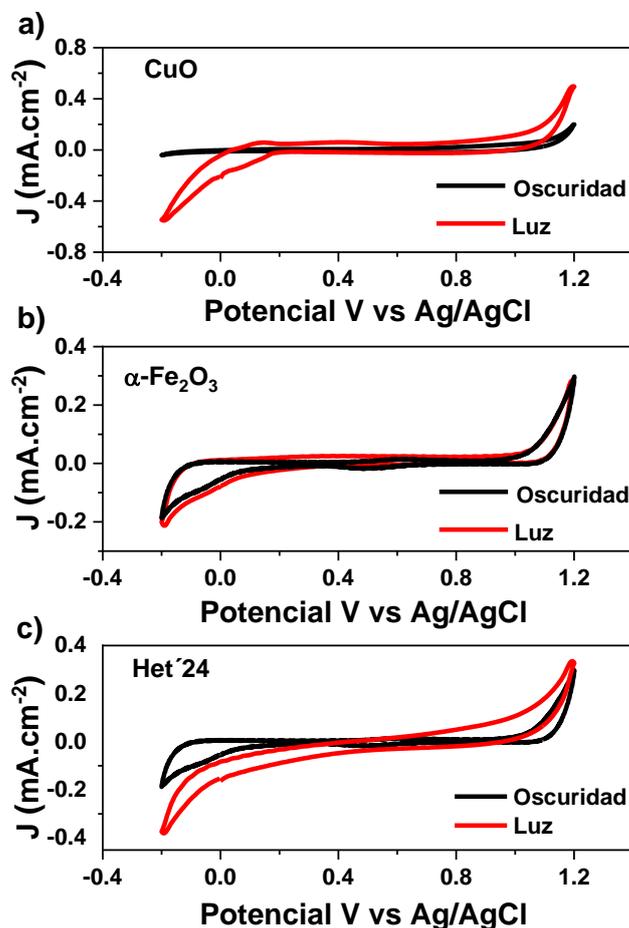


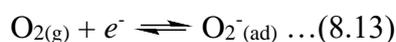
Figura 8.54. Curva  $J$ - $V$  para las películas de CuO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y Het'24 con luz y sin luz.

La estabilidad de los fotoelectrodos  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Het'24 y Het'36 se estudió midiendo sus cronoamperometrías bajo irradiación de luz pausada a 1.2 V (vs Ag/AgCl) y un pH = 6.6, ver Figura 8.55. La fotocorriente generada aumenta con el aumento del potencial a medida que el potencial se dirige hacia una dirección más anódica en concordancia con estudios previos [321, 322]. Esta es la razón por la que se utiliza un potencial elevado (1.2 V) a fin de observar mejor las señales generadas. Los resultados en la Figura 8.55 muestran que las fotocorrientes transientes registradas para las heteroestructuras  $p$ - $n$  tienen valores mayores en comparación con  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $I(\text{Het}'24) > I(\text{Het}'36) > I(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ), manteniéndose sin variación significativa hasta el final de la medición. Esto se debe principalmente a la mejor separación de huecos y electrones de las heteroestructuras que origina una mayor fotocorriente.

Se observa también, las diferentes formas de las transientes para las heteroestructuras  $p$ - $n$  y  $\alpha$ -

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se muestra en la Figura 8.55, las transientes de las heteroestructuras *p-n* aparecen con un fuerte aumento y caída de la fotocorriente de manera regular y oscilatoria en los periodos con y sin luz respectivamente. Sin embargo, este aumento y caída es lenta en comparación con la película de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que le toma microsegundos y le confiere una forma muy distinta de Het'24 y Het'36. La forma de puntiaguda está relacionada al proceso de adsorción-desorción de oxígeno en la estructura tipo-*n* de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [323]. En la oscuridad, las moléculas de O<sub>2</sub> presentes en el medio son quimisorbidas superficialmente capturando los electrones libres de la banda de conducción (formando O<sub>2</sub><sup>-</sup>), esto genera una capa de “depleción” en el material (cerca a la superficie). Cuando se irradia luz se generan los pares  $e^-/h^+$  haciendo que los huecos libres se recombinen con los electrones atrapados. En consecuencia, las especies O<sub>2</sub><sup>-</sup> son neutralizadas y pueden ser separadas de la superficie.

La adsorción puede ser descrita por las reacciones (8.13) y (8.14) a continuación [323]:



El proceso reversible requiere la fotogeneración del hueco:



Esta capa de depleción genera una caída abrupta (muy rápida) de corriente cuando deja de irradiarse con la luz a medida que los materiales tengan mayor capacidad de reaccionar con O<sub>2</sub>. Materiales con alta área superficial presentan mayor reacción con oxígeno y por tanto la caída de su fotocorriente sin luz es muy rápida [324]. En este trabajo, las heteroestructuras *p-n* presentan menor reacción con el O<sub>2</sub> del medio, por tanto, la caída de densidad de corriente no es muy rápida sino más bien gradual, formando los picos característicos que se observan en la Figura 8.55.

Por otro lado, la fotocorriente generada por Het'24 es mayor en  $\sim 0.7$  veces respecto de la Het'36, como se observa en la Figura 8.55. Si bien un número mayor de capas de CuO favorece el carácter electrocatalítico con un aumento de corriente, un exceso de capas de CuO (por encima de un espesor óptimo) va en detrimento de la separación de cargas en presencia de la luz para las heteroestructuras *p-n*. Así, Het'24 tiene una capacidad fotoelectrocatalítica ligeramente mayor que Het'36, de modo que genera una mayor concentración de portadores de carga en la superficie (huecos superficiales) y, por tanto, corrientes positivas en la zona anódica. Esto último, va en concordancia con lo encontrado en el análisis de la espectroscopía de fotoluminiscencia explicados en el apartado 8.5.3, donde se demostró la mejor inhibición de los procesos recombinatorios para la Het'24.

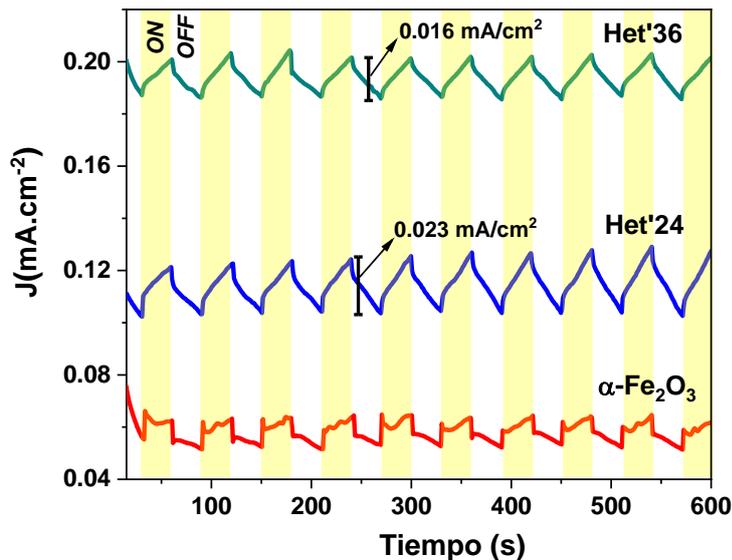


Figura 8.55. Fotocorriente transiente para las películas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Het'24 y Het'36 medidos bajo irradiación.

## 8.6 Remoción de arsénico: Heteroestructura p-n (Het')

### 8.6.1 Adsorción de Arsénico

Para investigar la eficiencia de adsorción de arsenito As (III) con las películas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y heteroestructuras p-n, se realizaron los experimentos durante 2 h a  $20^\circ\text{C}$  y con un  $\text{pH} = 3.1$  siguiendo el protocolo Kedar Nath et.al [325]. El estudio se realizó con luz y en oscuridad. La concentración final de arsénico remanente fue medida a través de la espectrometría de fluorescencia atómica usando un equipo acoplado de cromatografía líquida de alta eficacia. La concentración inicial de As (III) fue de 1000 ppb y la gráfica de la eficiencia de eliminación de As (III) se representa en la Figura 8.56.

Como se muestra en la Figura 8.56a, la eliminación de As (III) bajo luz ocurrió dentro de los primeros 20 min de irradiación, después de lo cual la eficiencia de eliminación de arsenito permanece relativamente constante para las muestras obtenidas. Las razones de esta rápida adsorción están relacionadas con los numerosos sitios de adsorción activos en la superficie de los nanomateriales [326], la formación de grupos hidroxilo y la formación del enlace Fe-O-As constituyendo complejos de superficie adsorbidos [327]. Esto implica un mecanismo de sorción específico, que incluye modelos de complejación de acuerdo a investigaciones espectroscópicas [327, 328]. La mejor eficiencia en la remoción de arsénico, bajo iluminación, sigue el siguiente orden: Het'36 > Het'12 > Het'24 >  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Se determinó la eficiencia de eliminación de As (III) siendo igual a 80%, 79% y 85% para Het'12, Het'24 y Het'36 respectivamente. El perfil de curva para Het'12 y Het'24 parece ser la misma debido al porcentaje de eficiencia de eliminación de As (III) muy cercano entre sí. Mientras que el perfil de la curva Het'36 es notablemente diferente a los demás siendo su eficiencia de eliminación de As (III) mayor. La

razón de la mayor eficiencia de eliminación de As (III) para Het'36 es su alta rugosidad en comparación con la rugosidad de las muestras Het'12 y Het'24, como se discutió en la sección del AFM (8.4.4). La rugosidad puede conducir a una mayor fotoactividad debido al aumento en el área de superficie catalítica general, lo que favorece el aumento en el número de defectos superficiales [329]. Además, muchos investigadores afirman que el aumento de la rugosidad de la superficie puede favorecer la adsorción de moléculas en la superficie de las películas [330]. Debe tenerse en cuenta que la eliminación de As (III) para las heteroestructuras *p-n* en la oscuridad fue menor en comparación con los experimentos con luz. Estos valores fueron medidos siendo estando por debajo del 10% de la eficiencia de remoción, ver Figura 8.56b. Por tanto, se corrobora que la remoción fue efectivamente mejorada debido a la fotoactividad de las heteroestructuras *p-n* bajo iluminación.

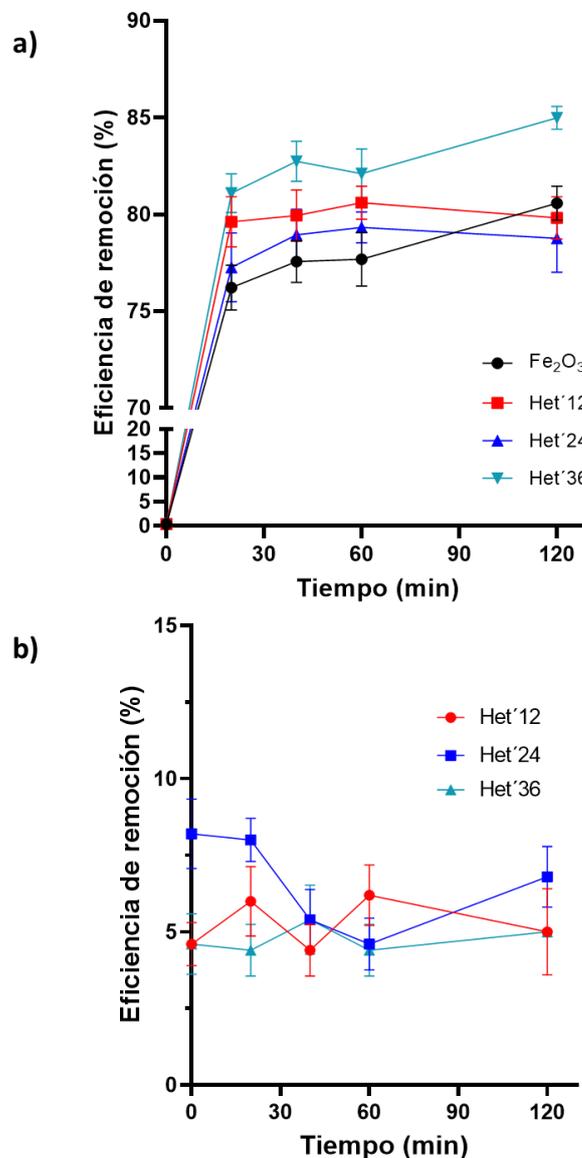
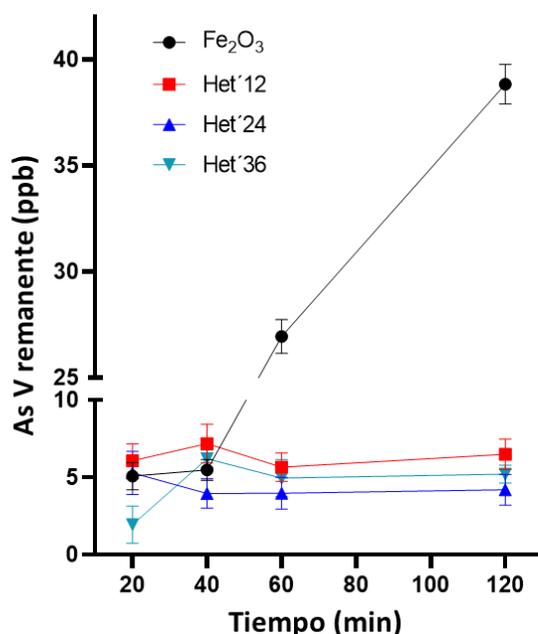


Figura 8.56. Efecto del tiempo de contacto en la eficiencia de remoción del As (III) sobre las películas Het'12, Het'24 y Het'36 en a) iluminación y b) oscuridad.

En el estudio de eliminación de As (III) bajo irradiación de luz usando las heteroestructuras y las películas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , fueron medidas las concentraciones de As (V) en el tiempo (ver Figura 8.57). Así, el proceso de fotooxidación de As (III) fue investigado.

En la Figura 8.57 se observa que la concentración de As (V) se mantuvo por debajo de 8ppb para todas las heteroestructuras *p-n*. Además, el As (V) producido alcanzó un equilibrio entre la oxidación/adsorción de especies de arsénico a un pH = 3.1 (denotado por la estabilidad de las curvas en los últimos 40 min). Al principio, es posible adsorber As (III) directamente y As (V) producido por la fotooxidación. Además, se sabe que a estas condiciones el As (V) existe como un oxianión ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), mientras que el As (III) está presente como una especie neutra ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) que es más difícil de inmovilizar en comparación con los oxianiones portadores de As(V) [331]. Por lo tanto, el proceso de fotooxidación de As (III) a As (V) es un camino de adsorción que también debe ser considerado.

En la Figura 8.57, se observa que la concentración de As(V) obtenida para el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aumenta de forma no lineal al aumentar el tiempo de contacto, siendo 38 ppb en el tiempo de 120 min. La hematita deja al menos cinco veces más la concentración de As (V) al final de los experimentos en comparación con las heteroestructuras *p-n*. Además, trabajos previos [314, 315] revelan un rendimiento cuantitativo similar para la adsorción de arsénico por hematita en la oscuridad o bajo irradiación de luz visible. Por lo tanto, es posible que la fotooxidación de As (III) a As (V) produzca grandes cantidades de As (V) en el sistema de modo que la hematita no pueda eliminar de manera eficiente. Esto se ilustra en la Figura 8.57, donde se muestra la menor eficiencia cuántica para la película de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prístina.



**Figura 8.57.** Concentración de As(V) producido durante el proceso de adsorción usando las películas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Het'12, Het'24 y Het'36.

### 8.6.2. Mecanismo de remoción

Debido a la complejidad de la adsorción de arsénico, se propone un mecanismo de adsorción que se corresponda con una comprensión del proceso. En este punto, el mecanismo exacto de eliminación de As (III) para las heteroestructuras obtenidas es inespecífico. Sin embargo, hay dos procesos notables involucrados, la fotooxidación y la adsorción (del As (III) o As (V) fotoproducido), que perfectamente pueden presentarse en simultáneo, como se muestra en la Figura 8.58.

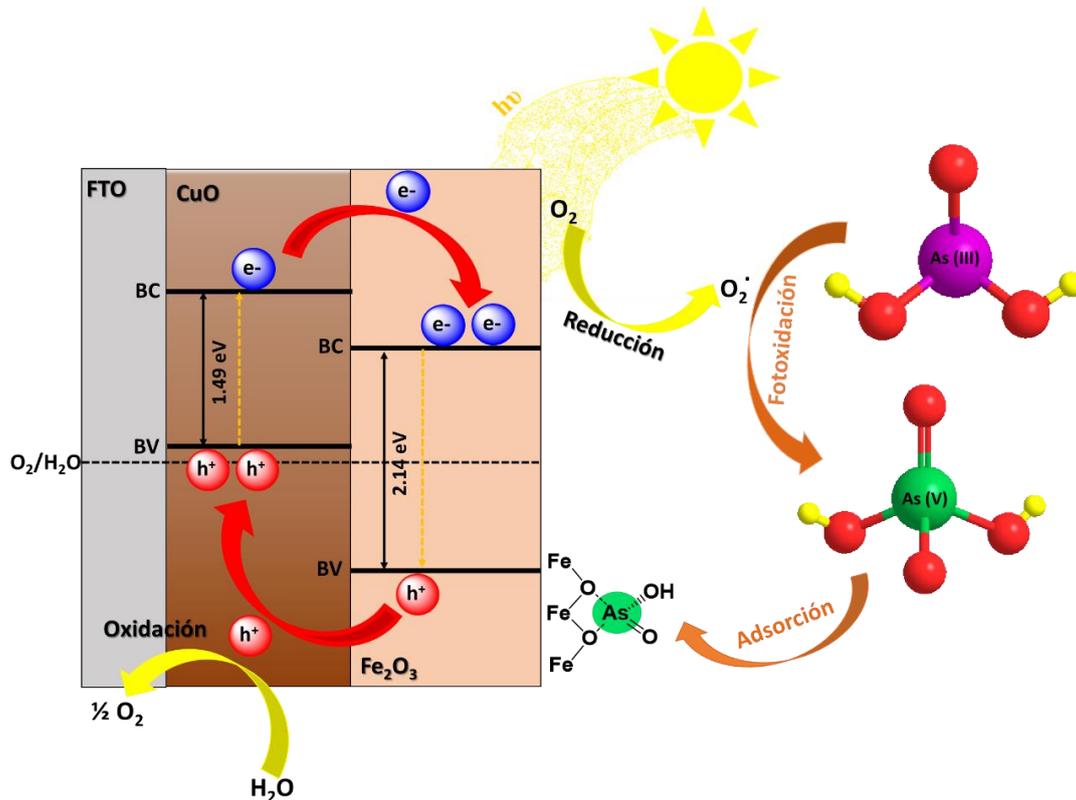


Figura 8.58. Mecanismo propuesto para la remoción de As (III) usando la heteroestructura p-n.

Al inicio, cuando la heteroestructura p-n es irradiada con luz visible, ambos semiconductores (CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son excitados y producen electrones en la banda de conducción ( $e_{CB}^-$ ) y el mismo número de huecos en la banda de valencia ( $h_{VB}^+$ ). Dado que las posiciones BC y BV del CuO es más alta que  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 8.58), la transferencia de electrones ocurre desde la BC de CuO hacia la BC de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado por luz y, de manera inversa, la transferencia de huecos tiene lugar desde el BV de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacia la BV de CuO, lo que prolonga el tiempo de vida de los portadores de carga y evita la recombinación.

Precisamente para el proceso de fotooxidación, las moléculas de As (III) se movilizan por convección o difusión hacia la superficie de la heteroestructura n-p. Así, los  $e_{CB}^-$  y  $h_{VB}^+$  fotogenerados pueden migrar a la superficie donde reaccionan con las moléculas de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>,

absorbidas en la superficie de la película, para producir especies de reactivas de oxígeno (ROS) así como radical hidroxilo, anión superóxido y oxígeno singlete [332]. El ROS actúa como especie intermediaria para oxidar As (III) a As (V) en la interfase sólido/líquido [331, 332], así se conseguiría una eficiente inmovilización de As.

En el caso de la adsorción, que es un proceso simple, el As (V) formado en la solución acuosa puede transportarse hacia la interfase líquido/sólido, siendo adsorbido en la superficie de la heteroestructura *p-n* por sustitución del grupo hidroxilo o por el As (III) previamente adsorbido que constituyen los complejos de la esfera interna en la superficie de la heteroestructura *p-n* [331].

### 8.6.3. Estudio de la cinética de adsorción de As (III)

La determinación de la tasa de adsorción de contaminantes durante el proceso de adsorción (bajo iluminación) es una consideración importante en el diseño de sistemas de adsorción. Con la finalidad de investigar la cinética de adsorción de As (III) por la heteroestructura *n-p*, los tres modelos cinéticos más utilizados fueron evaluados. Estos incluyen el modelo de pseudo-primero orden, pseudo-segundo orden y el de difusión intraparticular.

#### a) Modelo de pseudo-primero orden

El modelo de pseudo-primero orden sigue la cinética de Lagergren [333] y describe el proceso de adsorción como un proceso de fisisorción [334]. Este modelo está basado en el supuesto que la velocidad de cambio de la absorción del soluto es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de saturación y la cantidad de adsorción con el tiempo, que generalmente se aplica durante la etapa inicial de un proceso de adsorción.

El modelo cinético del pseudo-primero orden puede ser descrito por la forma lineal como sigue en la ecuación (8.15) [333]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots (8.15)$$

Donde  $q_e$  (mg/g) y  $q_t$  (mg/g) son las cantidades de As (III) adsorbidas en el equilibrio y al tiempo de contacto  $t$  (min).  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad del pseudo-primero orden.

Integramos la ecuación (8.15) desde un tiempo  $t = 0$  hasta un  $t \neq 0$  y un  $q_t = 0$  hasta un  $q_t \neq 0$ .

Integrando:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_1 \int_0^t dt \dots (8.16)$$

Haciendo cambio de variable:  $q_e - q_t = x \rightarrow dx = -dq_t$

Luego, las condiciones serán:

$$q_t = 0 \rightarrow x = q_e$$

$$q_t > 0 \rightarrow x = q_e - q_t$$

Entonces:

$$\int_{q_e}^{q_e - q_t} \frac{dx}{x} = -k_1 \int_0^t dt \dots (8.17)$$

$$\rightarrow \ln(q_e - q_t) - \ln(q_e) = -k_1 t$$

Por tanto la ecuación empleada para el ajuste (8.18) es:

$$q_e = q_t + q_t e^{k_1 t} \dots (8.18)$$

Aplicamos la ecuación (8.18) a los datos de adsorción obtenidos y graficamos el  $q_t$  en función del tiempo para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y todas las heteroestructuras  $p\text{-}n$ , ver Figura 8.59. Se muestra lo datos de adsorción ajustados al modelo de pseudo primer orden con el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) inserto. Se puede observar que los valores se ajustan muy bien a la curva exponencial, siendo el valor  $R^2$  alto ( $>0.9$ ) en todas las películas. Esto indica principalmente que, el proceso de adsorción de As (III) puede ser validamente descrito por este modelo cinético y por tanto, las películas  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Het'12, Het'24 y Het'36 desarrollan procesos de fisisorción.

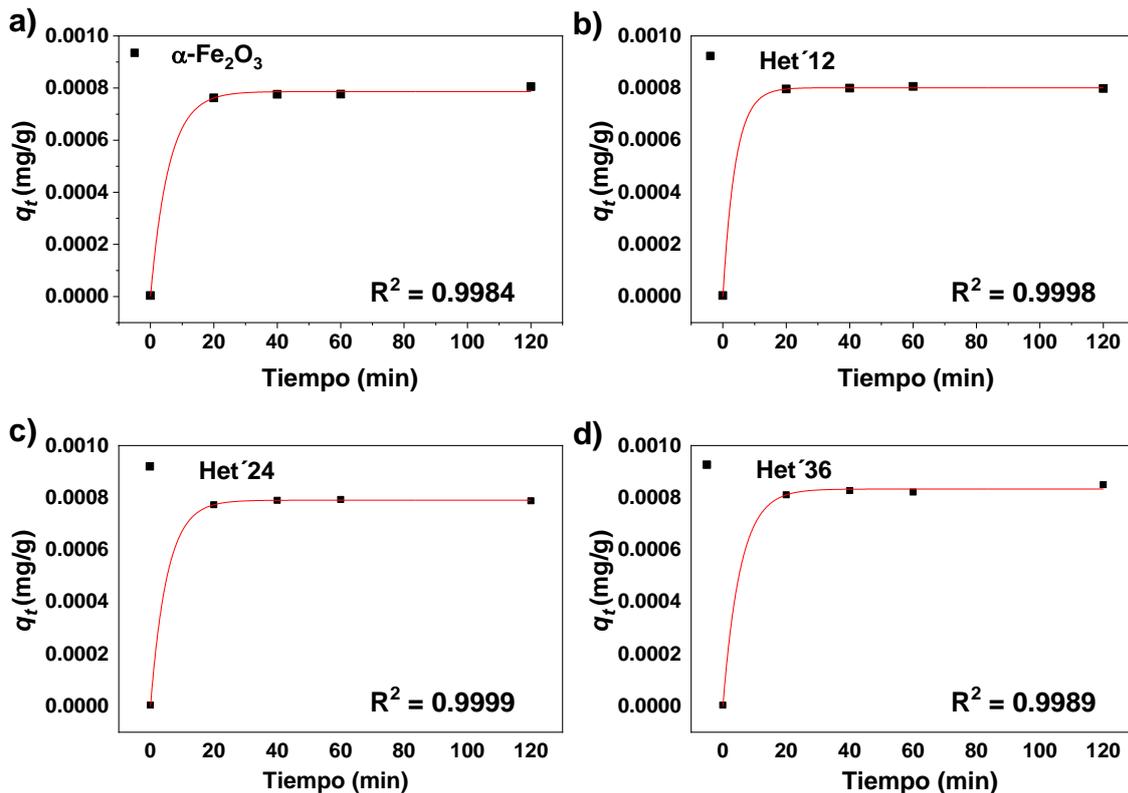


Figura 8.59. Modelo cinético para la adsorción de As (III) de pseudo-primer orden para a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36.

### b) Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden describe el proceso de adsorción como un proceso de quimisorción [335]. Este modelo está basado en el supuesto que el paso limitante de la

velocidad es la adsorción química (quimisorción) que predice el comportamiento en todo el rango de adsorción. En esta condición, la velocidad de adsorción es dependiente de la capacidad de adsorción y no sobre la concentración del adsorbato [336, 337]. Una ventaja de este modelo sobre el de Lagergren de primer orden es que la capacidad de adsorción en el equilibrio se puede calcular a partir de este modelo; por lo tanto, teóricamente no hay necesidad de evaluar la capacidad de adsorción en el equilibrio a partir del experimento.

El modelo cinético de pseudo-segundo orden puede ser descrito con la ecuación (8.19):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots (8.19)$$

Donde  $q_e$  (mg/g) y  $q_t$  (mg/g) son las cantidades de As (III) adsorbidas en el equilibrio y al tiempo de contacto  $t$  (min).  $k_2$  (g/mg.min) es la constante de velocidad del pseudo-segundo orden.

Integramos la ecuación (8.20) desde un tiempo  $t = 0$  hasta un  $t \neq 0$  y un  $q_t = 0$  hasta un  $q_t \neq 0$ .

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \int_0^t dt \dots (8.20)$$

Haciendo cambio de variable:  $q_e - q_t = x \rightarrow dx = -dq_t$

Luego, las condiciones serán:

$$q_t = 0 \rightarrow x = q_e$$

$$q_t > 0 \rightarrow x = q_e - q_t$$

Entonces:

$$\int_{q_e}^{q_e - q_t} \frac{dx}{x^2} = -k_2 \int_0^t dt \dots (8.21)$$

$$\rightarrow q_t + q_e \cdot q_t \cdot k_2 t = q_e^2 \cdot k_2 \cdot t$$

Dividiendo entre  $q_e^2 \cdot k_2 \cdot t$ . Por tanto, la ecuación empleada para el ajuste (8.22) es:

$$\frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{t}{q_e} = \frac{t}{q_t} \dots (8.22)$$

Aplicamos la ecuación (8.22) a los datos de adsorción obtenidos y graficamos el  $t/q_t$  en función del tiempo para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y todas las heteroestructuras  $p$ - $n$ , ver Figura 8.60. Se muestran los datos de adsorción ajustados al modelo de pseudo segundo orden con el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) inserto. Los valores obtenidos se ajustan muy bien a una línea recta, obteniéndose un valor muy alto de  $R^2$  ( $\sim 1$ ), al igual que con el modelo de pseudo-primer orden. Esto confirma que, el proceso de adsorción de As (III) puede ser correctamente descrito por el modelo cinético de pseudo-segundo orden y por tanto, las películas  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Het'12, Het'24 y Het'36 desarrollarían procesos de quimisorción.

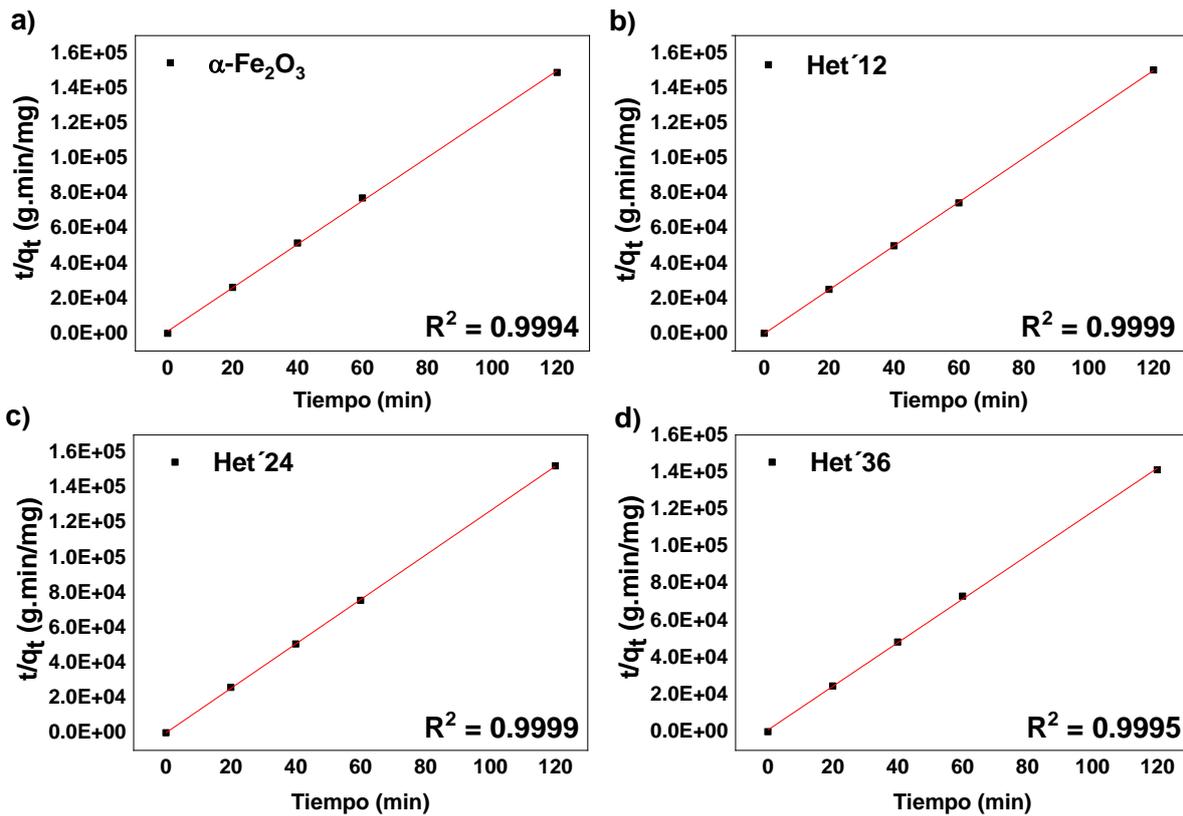


Figura 8.60. Modelo cinético para la adsorción de As (III) de pseudo-segundo orden para a)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36.

### c) Modelo de difusión intraparticular

El modelo de difusión intraparticular sigue el modelo de Weber-Morris y describe la difusión de poros en los procesos de adsorción [338]. Este modelo se basa en la hipótesis del transporte del adsorbato a través de la estructura interna de los poros, lo que conlleva a que el adsorbente presente una estructura porosa homogénea. En 1963, Weber y Morris concluyeron que la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del adsorbato en un proceso controlado por la adsorción en los poros [339].

El modelo cinético de difusión intraparticular puede ser descrito como sigue en la ecuación (8.23) [339]:

$$q_e = k_i \cdot t^{1/2} + C \dots(8.23)$$

Donde  $q_e$  (mg/g) es la cantidad de As (III) adsorbido en el equilibrio.  $k_i$  (mg/g.min<sup>1/2</sup>) es el coeficiente de la velocidad de la difusión intraparticular. La constante C describe el grosor de la capa de contorno (“boundary layer”).

Aplicamos la ecuación (8.23) a los datos de adsorción obtenidos y graficamos el  $q_t$  en función de la raíz cuadrada del tiempo para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y todas las heteroestructuras  $p\text{-}n$ , ver Figura 8.61.

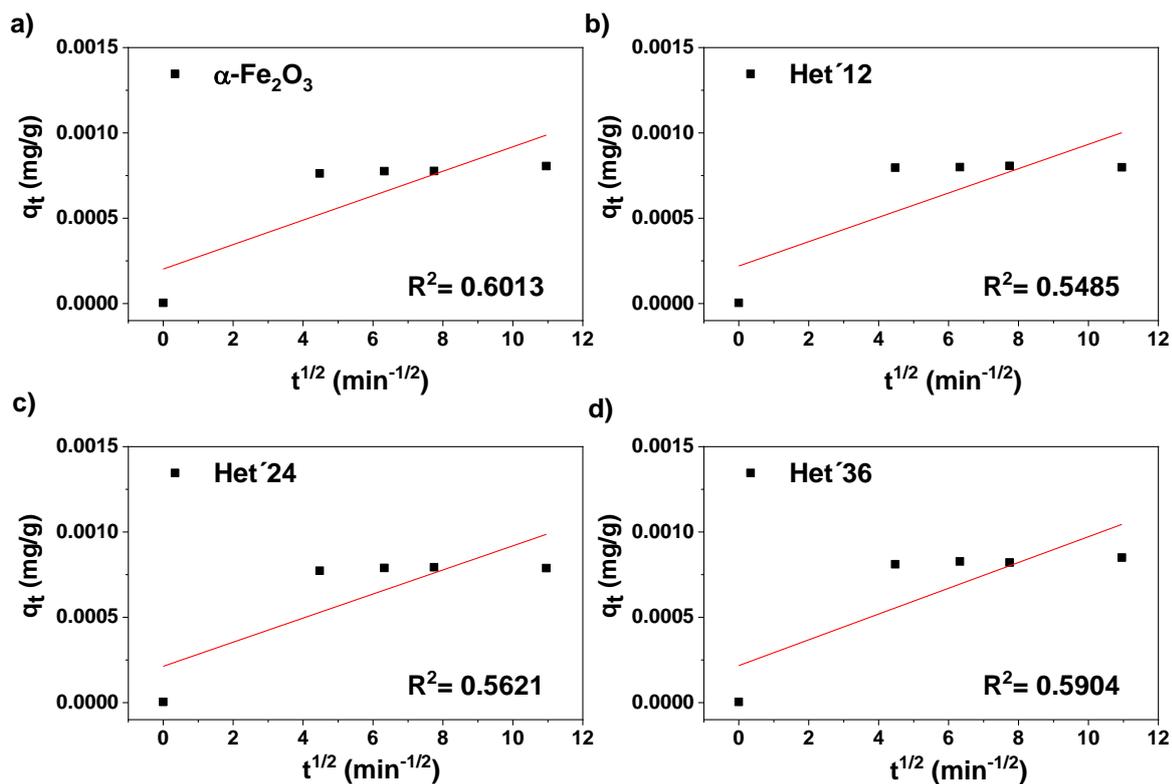


Figura 8.61. Modelo cinético para la adsorción de As (III) de difusión intraparticular para a)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Het'12, c) Het'24 y d) Het'36.

Si la difusión intraparticular está involucrada en el proceso de adsorción, las gráficas de  $q_t$  en función de  $t^{1/2}$  debería representarse en una línea recta. Sin embargo, como se observa en la Figura 8.61, la no linealidad observada con el cálculo del coeficiente de correlación ( $R^2$ ) muy lejano a 1, significaría que múltiples procesos están limitando la velocidad de adsorción general, es decir, más de un proceso se está desarrollando [340] y la difusión de poros no es un proceso que se garantice.

En la Tabla 8.21 se muestran los valores determinados para  $q_e$ , constantes de velocidad y  $R^2$  para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Het'12, Het'24 y Het'36. Las constantes de velocidad y  $R^2$  (muy bajo) para el modelo de difusión intramolecular indican que este proceso de adsorción de As (III) no se desarrolla. Por tanto, es muy poco probable la difusión de poros en el proceso de adsorción.

Del mismo modo, se puede ver en la Tabla 8.21 las constantes de velocidad y  $R^2$  alto ( $> 0.9$ ) para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Estos valores indican que el proceso de adsorción puede ser descrito por estos modelos cinéticos. Sin embargo, el  $R^2$  para el modelo de pseudo-segundo orden es ligeramente mayor al del pseudo-primer orden, por tanto, el proceso de adsorción de As (III) puede ser mejor descrito por el modelo cinético de pseudo-segundo orden. Esto implica un proceso de quimisorción que involucra la formación de un enlace químico, muy fuerte comparado con las fuerzas de enlace en la fisisorción, que

involucra fuerzas físicas como las de Van Der Waal que son débiles, no direccionales, ni específicas [335]. De acuerdo con los datos obtenidos la fisisorción y quimisorción ocurren en el proceso de adsorción. Sin embargo, podemos afirmar que la quimisorción es el proceso dominante. Estos resultados están en concordancia con estudios previos de adsorción de As (III), donde reportaron que el modelo cinético de pseudo-segundo orden es el más apropiado para describir la adsorción de arsénico [341-343].

**Tabla 8.21.** Parámetros cinéticos de adsorción de As (III) para  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las heteroestructuras p-n.

<b>Modelo cinético de pseudo-primer orden</b>			
<b>Película</b>	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	<b><math>k</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.87x10 <sup>-4</sup>	0.1724	0.9984
Het'12	8.01x10 <sup>-4</sup>	0.2536	0.9998
Het'24	7.90x10 <sup>-4</sup>	0.1900	0.9999
Het'36	8.33x10 <sup>-4</sup>	0.1809	0.9989
<b>Modelo cinético de pseudo-segundo orden</b>			
<b>Película</b>	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	<b><math>k</math> (g/mg.min)</b>	<b><math>R^2</math></b>
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.07x10 <sup>-4</sup>	1.14x10 <sup>-3</sup>	0.9994
Het'12	7.99x10 <sup>-4</sup>	17.57x10 <sup>-3</sup>	0.9999
Het'24	7.89x10 <sup>-4</sup>	20.93x10 <sup>-3</sup>	0.9999
Het'36	8.51x10 <sup>-4</sup>	1.32x10 <sup>-3</sup>	0.9995
<b>Modelo de difusión intramolecular</b>			
<b>Película</b>	<b><math>q_e</math> (mg/g)</b>	<b><math>k</math> (mg/g.min<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	7.16x10 <sup>-5</sup>	0.6013
Het'12	-	7.13x10 <sup>-5</sup>	0.5485
Het'24	-	7.06x10 <sup>-5</sup>	0.5621
Het'36	-	7.55x10 <sup>-5</sup>	0.5904

## 9. CONCLUSIONES

- Se desarrolló la síntesis de las películas delgadas de semiconductores tipo *p* (CuO), tipo *n* ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), heteroestructuras tipo *n-p* ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO) y *p-n* (CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con diferente espesor sobre el sustrato conductor FTO de manera reproducible y sencilla usando la técnica de Dip-coating.
- Se caracterizaron las películas delgadas de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y heteroestructuras *n-p* y *p-n*. Las técnicas espectroscópicas como FTIR y Raman, así como el DRX confirmaron la presencia única de las fases tenorita y hematita para CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. El XPS muestra las vecindades químicas de Cu (II), Fe (III) y O.
- Las imágenes FE-SEM muestran una morfología cuasi esférica y “gusano” para las nps de CuO y  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. El mapeo por EDS del corte transversal de las heteroestructuras demostraron que los óxidos simples que la conforman están dispuestos como materiales separados, apenas unidos por una fase “junción” entre sí. Se determinó el espesor de cada óxido en las diferentes heteroestructuras.
- El band gap fue calculado a partir de gráfico Tauc para las películas de CuO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y heteroestructuras *n-p* y *p-n*. Los valores de las heteroestructuras Het 16, Het 12, Het 24 y Het 36 fueron 1.77 eV, 1.51 eV, 1.41 eV y 1.47 eV respectivamente.
- Las curvas J-V con luz y en oscuridad muestran un incremento de la fotocorriente para las heteroestructuras. Las mediciones por PL confirman la lenta recombinación entre los pares electrón-hueco para las heteroestructuras *n-p* y *p-n*. La estabilidad fotoelectroquímica también fue estudiada y demostró un comportamiento fotoelectroquímico superior para las heteroestructuras *n-p* y *p-n*.
- Se estudió la actividad de adsorción de As (III) para los óxidos puros y las heteroestructuras sintetizadas. La heteroestructura *p-n* presentó una mejor capacidad de adsorción de As (III) (85% de eficiencia de remoción y mantuvo la concentración de As (V) por debajo de 8 ppb) en comparación con la heteroestructura *n-p*. Se demostró la afectación del espesor de las películas sintetizadas con su composición estructural, propiedades electroquímicas y ópticas; responsables de su comportamiento en la remoción de As (III) en presencia de la luz.
- Se desarrollaron los diagramas de ingeniería de bandas para las heteroestructuras *n-p* y *p-n*. Así mismo, se propone un mecanismo de adsorción de As (III), basados en procesos de fotooxidación y adsorción en simultáneo, en concordancia con los resultados obtenidos.

- Se realizó el estudio de la cinética de adsorción de As (III) con la evaluación de tres modelos cinéticos: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intraparticular. Se demuestra que la cinética de adsorción se ajusta mejor a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden con un  $R^2$  mayor a 0.9. De este modo, se confirma que el principal mecanismo de adsorción de As (III) es la quimisorción seguido de la fisisorción.

## 10. TRABAJOS FUTUROS

En este trabajo, la síntesis y caracterización fueron bien estudiadas, sin embargo, consideramos que la aplicación puede ser mucho más explorada. A continuación, proponemos algunos trabajos a futuro que contribuirán con el trabajo presentado.

- Estudio de la variación de condiciones del sistema de adsorción de arsénico como la temperatura, pH de la solución y concentración del analito. La finalidad será conocer los parámetros óptimos de adsorción de las heteroestructuras.
- Estudio de las heteroestructuras en la adsorción del arsénico trazal en aguas de grifo. Estas muestras de agua deberán ser tomadas en poblados donde se reportan concentraciones altas de este elemento (sur de Perú). La finalidad de este estudio será conocer la realidad de la eficiencia de las heteroestructuras.
- Estudio del uso del potencial eléctrico, fotoelectrocatalisis, para mejorar la eficiencia de adsorción de arsénico en el sistema.
- Estudio del impacto ambiental del uso de las heteroestructuras fabricadas en sistemas acuáticos biológicos (uso de bioindicadores). Si bien es cierto, las películas están conformados por dos óxidos comunes y abundantes en la naturaleza (CuO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pero eso no significa que como sistema heteroestructurado no pueda tener un efecto tóxico con el medio ambiente. Por tanto, es importante conocer el impacto de su uso sobre ecosistemas y su desarrollo.

El método de síntesis utilizado en este trabajo (dip-coating) es versátil y muy conveniente para la fabricación de películas homogéneas con características comparables a otros métodos de fabricación mucho más caros. La fabricación de nuevas heteroestructuras es un tema de gran interés, en ese sentido, su fabricación a partir de la búsqueda de soluciones precursoras adecuadas usando el dip-coating es una buena alternativa. Se sugiere el uso de este método de síntesis para la fabricación de películas heteroestructuradas con buenas características fotoactivas.

## 11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5234–5244.
- [2] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V.K. Pareek, S. Wang, A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 537–559.
- [3] J. Liu, Z. Wu, Q. Tian, W. Wu, X. Xiao, Shape-controlled iron oxide nanocrystals: synthesis, magnetic properties and energy conversion applications, *CrystEngComm* 18 (2016) 6303–6326.
- [4] J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: achievements, challenges, and opportunities, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704649.
- [5] O. Wee-Jun, T. Lling-Lling, C. Siang-Piao, Y. Siek-Ting, M.A. Rahman, Facet-dependent photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-based composites for energy conversion and environmental remediation, *ChemSusChem* 7 (2014) 690–719.
- [6] W. Wu, J. Changzhong, V.A.L. Roy, Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts, *Nanoscale* 7 (2015) 38–58.
- [7] M.-K. Tsang, G. Bai, J. Hao, Stimuli responsive upconversion luminescence nanomaterials and films for various applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1585–1607.
- [8] C. Clavero, Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices, *Nature Photon.* 8 (2014) 95–103.
- [9] Hasija, V., Kumar, A., Sudhaik, A., Raizada, P., Singh, P., Van Le, Q., ... & Nguyen, V. H. (2021). Step-scheme heterojunction photocatalysts for solar energy, water splitting, CO<sub>2</sub> conversion, and bacterial inactivation: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-26.
- [10] D. Barreca, E. Comini, A.P. Ferrucci, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, G. Sberveglieri, E. Tondello, First Example of ZnO–TiO<sub>2</sub> Nanocomposites by Chemical Vapor Deposition: Structure, Morphology, Composition, and Gas Sensing Performances, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5642–5649.
- [11] W.J. Moon, J.H. Yu, G.M. Choi, The CO and H<sub>2</sub> gas selectivity of CuO-doped SnO<sub>2</sub>–ZnO composite gas sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 87 (2002) 464–470.
- [12] P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4920–4935.
- [13] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, “Heavy metal removal from

water/wastewater by nanosized metal oxides: a review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol.211212, pp. 317–331, 2012.

[14] S. Shen, S. A. Lindley, X. Chen and J. Z. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 2744-2775.

[15] D. Dickson, G. Liu, Y. Cai, Adsorption kinetics and isotherms of arsenite and arsenate on hematite nanoparticles and aggregates, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 261–267.

[16] A.Y. Oral, E. Menşur, M.H. Aslan, E. Başaran, The preparation of copper(II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties, *Mater. Chem. Phys.* 83 (2004) 140–144.

[17] Y. Yechezkel, I. Dror, and B. Berkowitz, “Catalytic degradation of brominated flame retardants by copper oxide nanoparticles,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 1, pp. 172–177, 2013.

[18] A. Aslani and V. Oroojpour, “CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 2, pp. 144–149, 2011.

[19] V. Kumar, S. Masudy-Panah, C. C. Tan, T. K. S. Wong, D. Z. Chi, and G. K. Dalapati, “Copper oxide based low cost thin film solar cells,” in *Proceedings of the IEEE 5th International Nanoelectronics Conference (INEC '13)*, pp. 443–445, January 2013.

[20] Y.H. Navale, S.T. Navale, F.J. Stadler, N.S. Ramgir, V.B. Patil, Enhanced NO<sub>2</sub> sensing aptness of ZnO nanowire/CuO nanoparticle heterostructure-based gas sensors, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1513–1522.

[21] W. Z. Wang, X. W. Huang, S. Wu, Y. X. Zhou, L. J. Wang, H. L. Shi, et al, *Appl. Catal., B.* 134-135 (2013) 293-301.

[22] Z. M. Yang, S. C. Hou, G. F. Huang, H. G. Duan, W. Q. Huang, *Mater. Lett.* 133 (2014) 109-112.

[23] Ceratti DR, Louis B, Paquez X, Faustini M, Grosso D (2015) A new dip coating method to obtain large-surface coatings with a minimum of solution. *Adv Mater* 27(34): 4958–4962.

[24] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes, “Science and technology for water purification in the coming decades”, *Nature*, vol.452, no.7185, pp.301–310, 2008.

[25] B. Jia, W. Jia, F. Qu, and X. Wu, “General strategy for selfassembly of mesoporous SnO<sub>2</sub> nanospheres and their applications in water purification,” *RSC Advances*, vol.3, no.30, pp.12140 – 12148, 2013.

[26] J. Wang, F. Qu, and X. Wu, “Photocatalytic degradation of organic dyes with hierarchical

Ag<sub>2</sub>O/ZnO heterostructures,” *Science of Advanced Materials*, vol. 5, no. 10, pp. 1364–1371, 2013.

[27] M. C. F. Magalhães, “Arsenic. An environmental problem limited by solubility,” *Pure and Applied Chemistry*, vol.74, no.10, pp. 1843–1850, 2002.

[28] J. QU, “Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, no.1, pp.1–13,2008.

[29] Wasserman GA, Liu X, Parvez F, Ahsan H, Factor-Litvak P, Kline J, et al. Water arsenic exposure and intellectual function in 6-year-old children in Araihasar, Bangladesh. *Environ Health Perspect.* 2007;115(2):285–9.

[30] C. Sullivan, M. Tyrer, C. R. Cheeseman, and N. J. D. Graham, “Disposal of water treatment wastes containing arsenic—a review,” *Science of the Total Environment*, vol. 408, no.8, pp. 1770–1778, 2010.

[31] D. E. Giles, M. Mohapatra, T. B. Issa, S. Anand, and P. Singh, “Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water,” *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 12, pp. 3011–3022, 2011.

[32] Serpone, N.; Borgarello, E.; Grätzel, M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 342.

[33] Nurdiwijayanto, L.; Wu, J.; Sakai, N.; Ma, R.; Ebina, Y.; Sasaki, T.; *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 6912.

[34] Chalker, P. R. (2016). Photochemical atomic layer deposition and etching. *Surface and Coatings Technology*, 291, 258-263.

[35] Peeters, D., Reyes, O. M., Mai, L., Sadlo, A., Cwik, S., Rogalla, D., Becker, H. -W., Schütz, H. M., Hirst, J., Müller, S., Friedrich, D., Mitoraj, D., Nagli, M., Toroker, M. C., Eichberger, R., Beranek, R., & Devi, A. (2018). CVD-grown copper tungstate thin films for solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(22), 10206-10216.

[36] Koziarskyi, I. P., Maistruk, E. V., Orletsky, I. G., Ilashchuk, M. I., Koziarskyi, D. P., Marianchuk, P. D., Solovan, M. M., & Ulyanytsky, K. S. (2020). Influence of properties of hematite films on electrical characteristics of isotype heterojunctions Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdTe. *Semiconductor Science and Technology*, 35(2), 025018.

[37] Ma, Y., Xie, X. Y., Chen, H. Y., Zhang, T. H., & Debela, T. T. (2021). The growth mode of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 194, 110625.

[38] Badillo-Ávila, M. A., Castanedo-Pérez, R., Torres-Delgado, G., Márquez-Marín, J., & Zelaya-Ángel, O. (2018). Cu<sub>2</sub>O thin films obtained from sol-gel cuo films using a simple argon/dry-air microwave plasma. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, 203-209.

- [39] Zapata Gavilanes, R. S. (2021). Manufacture of thin film memcapacitor aluminum oxide nanopores filled with copper oxide by electrochemical self-organizing template (Bachelor's thesis, Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay).
- [40] Pastrana, E. C., Zamora, V., Wang, D., & Alarcón, H. (2019). Fabrication and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 10(3), 035012.
- [41] Wang, Z., Nayak, P. K., Caraveo-Frescas, J. A., & Alshareef, H. N. (2016). Recent developments in p-Type oxide semiconductor materials and devices. *Advanced Materials*, 28(20), 3831-3892.
- [42] Mahana, D., Mauraya, A. K., Pal, P., Singh, P., & Muthusamy, S. K. (2022). Comparative study on surface states and CO gas sensing characteristics of CuO thin films synthesised by vacuum evaporation and sputtering processes. *Materials Research Bulletin*, 145, 111567.
- [43] Menazea, A. A., Mostafa, A. M., & Al-Ashkar, E. A. (2020). Impact of CuO doping on the properties of CdO thin films on the catalytic degradation by using pulsed-Laser deposition technique. *Optical Materials*, 100, 109663.
- [44] Sahu, K., Choudhary, S., Khan, S. A., Pandey, A., & Mohapatra, S. (2019). Thermal evolution of morphological, structural, optical and photocatalytic properties of CuO thin films. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 17, 92-102.
- [45] Moumen, A., Hartiti, B., Comini, E., Arachchige, H. M. M., Fadili, S., & Thevenin, P. (2019). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures*, 127, 2-10.
- [46] Bayansal, F., Şahin, O., & Çetinkara, H. A. (2020). Mechanical and structural properties of Li-doped CuO thin films deposited by the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction method. *Thin Solid Films*, 697, 137839.
- [47] Zhang, Z., Chen, S., Li, P., Li, H., Wu, J., Hu, P., & Wang, J. (2018). Aerosol-assisted chemical vapor deposition of ultra-thin CuOx films as hole transport material for planar perovskite solar cells. *Functional Materials Letters*, 11(02), 1850035.
- [48] Menazea, A. A., & Mostafa, A. M. (2020). Ag doped CuO thin film prepared via pulsed laser deposition for 4-nitrophenol degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104104.
- [49] Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2017). Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering technique for photovoltaic application.

Journal of Alloys and Compounds, 724, 456-464.

[50] Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C. & Yang, S. (2014). CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208-337.

[51] Yang, M., He, J., Hu, X., Yan, C., & Cheng, Z. (2011). CuO nanostructures as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of trace hydrogen cyanide gas. *Environmental science & technology*, 45(14), 6088-6094.

[52] Du, Y., Gao, X., Zhang, X., & Meng, X. (2018). Characterization of the microstructure and the optical and electrical properties of the direct-current magnetron sputtered CuO films at different substrate temperatures. *Physica B: Condensed Matter*, 546, 28-32.

[53] Raizada, P., Sudhaik, A., Patial, S., Hasija, V., Khan, A. A. P., Singh, P., Gautam, S., Kaur, M., & Nguyen, V. H. (2020). Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8424-8457.

[54] Rzaïj, J. M., & Habubi, N. F. (2020). Room temperature gas sensor based on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped CuO thin films. *Applied Physics A*, 126(7), 1-10.

[55] Lan, W., Zhang, X., Zhai, A., Meng, W., Sheng, H., Dou, W., Zhang, C., Su, Q., Zhou, J., & Xie, E. (2019). Flexible CuO nanotube arrays composite electrodes for wire-shaped supercapacitors with robust electrochemical stability. *Chemical Engineering Journal*, 374, 181-188.

[56] Sodeifian, G., & Behnood, R. (2017). Application of microwave irradiation in preparation and characterization of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for removing MB dye from aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 342, 25-34.

[57] Reddy, K. R. (2017). Green synthesis, morphological and optical studies of CuO nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 553-557.

[58] Mallakpour, S., & Mansourzadeh, S. (2017). Application of CuO nanoparticles modified with vitamin B1 for the production of poly (vinyl alcohol)/CuO nanocomposite films with enhanced optical, thermal and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(12), 1823-1830.

[59] Moghadami, M., Massoudi, A., & Hesari, F. A. (2017). Facile Synthesis of CuO Nanosheets as Anode Material for Rechargeable Lithium-ion Batteries. In *The Name of God*, 146.

[60] Arunkumar, B., Jeyakumar, S. J., & Jothibas, M. (2019). A sol-gel approach to the

synthesis of CuO nanoparticles using *Lantana camara* leaf extract and their photo catalytic activity. *Optik*, 183, 698-705.

[61] Fiaz, M., Athar, M., Rani, S., Najam-ul-Haq, M., & Farid, M. A. (2020). One pot solvothermal synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ UiO-66 and CuO@ UiO-66 for improved current density towards hydrogen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics*, 239, 122320.

[62] Silva, N., Ramírez, S., Díaz, I., Garcia, A., & Hassan, N. (2019). Easy, quick, and reproducible sonochemical synthesis of CuO nanoparticles. *Materials*, 12(5), 804.

[63] Vinoth, V., Shergilin, T. D., Asiri, A. M., Wu, J. J., & Anandan, S. (2018). Facile synthesis of copper oxide microflowers for nonenzymatic glucose sensor applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 82, 31-38.

[64] Ahmadian, Y., Bakravi, A., Hashemi, H., & Namazi, H. (2019). Synthesis of polyvinyl alcohol/CuO nanocomposite hydrogel and its application as drug delivery agent. *Polymer Bulletin*, 76(4), 1967-1983.

[65] Bhise, S. C., Awale, D. V., Vadiyar, M. M., Patil, S. K., Kokare, B. N., & Kolekar, S. S. (2017). Facile synthesis of CuO nanosheets as electrode for supercapacitor with long cyclic stability in novel methyl imidazole-based ionic liquid electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(9), 2585-2591.

[66] Janene, F., Dhaouadi, H., Arfaoui, L., Etteyeb, N., & Touati, F. (2016). Nanoplate-like CuO: hydrothermal synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Ionics*, 22(8), 1395-1403.

[67] Ranjbar-Azad, M., & Behpour, M. (2021). Facile in situ co-precipitation synthesis of CuO–NiO/rGO nanocomposite for lithium-ion battery anodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-14.

[68] Lu, Z., Ma, Z., Song, P., & Wang, Q. (2021). Facile synthesis of CuO nanoribbons/rGO nanocomposites for high-performance formaldehyde gas sensor at low temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(14), 19297-19308.

[69] Dandia, A., Bansal, S., Sharma, R., Rathore, K. S., & Parewa, V. (2018). Microwave-assisted nanocatalysis: a CuO NPs/rGO composite as an efficient and recyclable catalyst for the Petasis-borono–Mannich reaction. *RSC advances*, 8(53), 30280-30288.

[70] Tamirat, A. G., Rick, J., Dubale, A. A., Su, W. N., & Hwang, B. J. (2016). Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons*, 1(4), 243-267.

[71] Ahmad, W. R. W., Mamat, M. H., Zoolfakar, A. S., Khusaimi, Z., & Rusop, M. (2016,

December). A review on hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> focusing on nanostructures, synthesis methods and applications. In 2016 IEEE Student Conference on Research and Development (SCORED) (pp. 1-6). IEEE.

[72] Rashid, N. M. A., Haw, C., Chiu, W., Khanis, N. H., Rohaizad, A., Khiew, P., & Rahman, S. A. (2016). Structural-and optical-properties analysis of single crystalline hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocubes prepared by one-pot hydrothermal approach. *CrystEngComm*, 18(25), 4720-4732.

[73] Segev, G., Dotan, H., Malviya, K. D., Kay, A., Mayer, M. T., Grätzel, M., & Rothschild, A. (2016). High solar flux concentration water splitting with hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoanodes. *Advanced Energy Materials*, 6(1), 1500817.

[74] Mishra, M., & Chun, D. M. (2015).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126-141.

[75] Korotcenkov, G. (2017). *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*. Elsevier.

[76] Zong, X., & Li, C. (2018). Photocatalytic water splitting on metal oxide-based semiconductor photocatalysts. In *Metal oxides in heterogeneous catalysis* (pp. 355-399). Elsevier.

[77] Chen, C., Duan, F., Zhao, S., Wang, W., Yang, F., Nuansing, W., ... & Knez, M. (2019). Porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes with  $\alpha$ - $\gamma$  phase junction for enhanced charge separation and photocatalytic property produced by molecular layer deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248, 218-225.

[78] Liu, H., Tong, M., Zhu, K., Liu, H., & Chen, R. (2020). Preparation and photo-fenton degradation activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorings obtained by adding H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and citric acid. *Chemical Engineering Journal*, 382, 123010.

[79] Paulson, E., & Jothibas, M. (2021). Significance of thermal interfacing in hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized by sol-gel method and its characteristics properties. *Surfaces and Interfaces*, 26, 101432.

[80] Gu, C., Song, X., Zhang, S., Ryu, S. O., & Huang, J. (2017). Synthesis of hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 6-12.

[81] Panda, R., Rahut, S., & Basu, J. K. (2016). Preparation of a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MIL-53 (Fe) composite by partial thermal decomposition of MIL-53 (Fe) nanorods and their photocatalytic activity. *RSC advances*, 6(84), 80981-80985.

[82] Xie, A., Tao, Y., Jin, X., Gu, P., Huang, X., Zhou, X., LuO, S., Yao, C., & Li, X. (2019).

A  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified nanoflower-MnO<sub>2</sub>/attapulgite catalyst for low temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *New Journal of Chemistry*, 43(6), 2490-2500.

[83] Kusior, A., Michalec, K., Jelen, P., & Radecka, M. (2019). Shaped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles—synthesis and enhanced photocatalytic degradation towards RhB. *Applied Surface Science*, 476, 342-352.

[84] Mirzaei, A., Janghorban, K., Hashemi, B., Hosseini, S. R., Bonyani, M., Leonardi, S. G., Bonavita, A., & Neri, G. (2016). Synthesis and characterization of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and investigation of electrical properties of fabricated thick films. *Processing and Application of Ceramics*, 10(4), 209-217.

[85] Lassoued, A., Dkhil, B., Gadri, A., & Ammar, S. (2017). Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in physics*, 7, 3007-3015.

[86] Bogdanović, G., Kovač, T., Džunuzović, E., Spirkova, M., Ahrenkiel, S. P., & Nedeljković, J. (2017). Influence of hematite nanorods on the mechanical properties of epoxy resin. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(4), 437-447.

[87] Lucas-Granados, B., Sánchez-Tovar, R., Fernández-Domene, R. M., & García-Antón, J. (2017). Controlled hydrodynamic conditions on the formation of iron oxide nanostructures synthesized by electrochemical anodization: Effect of the electrode rotation speed. *Applied Surface Science*, 392, 503-513.

[88] Meng, Q., Wang, Z., Chai, X., Weng, Z., Ding, R., & Dong, L. (2016). Fabrication of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles using electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 368, 303-308.

[89] Narsimulu, D., Nagaraju, G., Sekhar, S. C., Ramulu, B., Hussain, S. K., & Yu, J. S. (2020). Unveiling multi-channelled 3D porous iron oxide nanostructures with exalted capacity towards high-performance Li-ion battery applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 846, 156385.

[90] Hu, X., Han, S., & Zhu, Y. (2018). Facet-controlled synthesis of polyhedral hematite/carbon composites with enhanced photoactivity. *Applied Surface Science*, 443, 227-235.

[91] Yu, Z., Moussa, H., Liu, M., Schneider, R., Moliere, M., & Liao, H. (2019). Heterostructured metal oxides-ZnO nanorods films prepared by SPPS route for photodegradation applications. *Surface and Coatings Technology*, 375, 670-680.

[92] Zangeneh, H., Farhadian, M., & Zinatizadeh, A. A. (2020). N (Urea) and CN (L-Asparagine) doped TiO<sub>2</sub>-CuO nanocomposites: fabrication, characterization and

photodegradation of direct red 16. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103639.

[93] Dasineh Khiavi, N., Katal, R., Kholghi Eshkalak, S., Masudy-Panah, S., Ramakrishna, S., & Jiangyong, H. (2019). Visible light driven heterojunction photocatalyst of CuO–Cu<sub>2</sub>O thin films for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanomaterials*, 9(7), 1011.

[94] Xie, Z., Xu, Y., Li, D., Chen, L., Meng, S., Jiang, D., & Chen, M. (2021). Construction of CuO quantum Dots/WO<sub>3</sub> nanosheets 0D/2D Z-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity under visible-light. *Journal of Alloys and Compounds*, 858, 157668.

[95] Mohamed, R. M., & Ismail, A. A. (2021). Photocatalytic reduction and removal of mercury ions over mesoporous CuO/ZnO S-scheme heterojunction photocatalyst. *Ceramics International*, 47(7), 9659-9667.

[96] Septina, W., Prabhakar, R. R., Wick, R., Moehl, T., & Tilley, S. D. (2017). Stabilized solar hydrogen production with CuO/CdS heterojunction thin film photocathodes. *Chemistry of Materials*, 29(4), 1735-1743.

[97] Ha, J. W., Ryu, H., Lee, W. J., & Bae, J. S. (2017). Efficient photoelectrochemical water splitting using CuO nanorod/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure photoelectrodes with different Al layer thicknesses. *Physica B: Condensed Matter*, 519, 95-101.

[98] De Brito, J. F., Tavella, F., Genovese, C., Ampelli, C., Zanoni, M. V. B., Centi, G., & Perathoner, S. (2018). Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO<sub>2</sub> nanotube thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 136-145.

[99] Müller, A., Kondofersky, I., Folger, A., Fattakhova-Rohlfing, D., Bein, T., & Scheu, C. (2017). Dual absorber Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> host-guest architectures for improved charge generation and transfer in photoelectrochemical applications. *Materials Research Express*, 4(1), 016409.

[100] Li, Y., Wei, X., Zhu, B., Wang, H., Tang, Y., Sum, T. C., & Chen, X. (2016). Hierarchically branched Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for photoelectrochemical water splitting: facile synthesis and enhanced photoelectrochemical performance. *Nanoscale*, 8(21), 11284-11290.

[101] Bai, S., Chu, H., Xiang, X., Luo, R., He, J., & Chen, A. (2018). Fabricating of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction based photoanode modified with NiFe-LDH nanosheets for efficient solar water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 350, 148-156.

[102] Natarajan, K., Saraf, M., & Mobin, S. M. (2017). Visible-light-induced water splitting based on a novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS heterostructure. *ACS omega*, 2(7), 3447-3456.

- [103] Wang, Y., Wang, S., Wu, Y., Wang, Z., Zhang, H., Cao, Z., He, J., Li, W., Yang, Z., Zheng, L., Feng, D., Pan, P., Bi, J., Li, H., Zhao, J., & Zhang, K. (2021). A  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO magnetic photocatalyst: Enhanced photocatalytic performance regulated by magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds*, 851, 156733.
- [104] Lei, R., Ni, H., Chen, R., Zhang, B., Zhan, W., & Li, Y. (2017). Growth of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> nanobelt arrays on iron foil for efficient photocatalytic degradation of methylene blue. *Chemical Physics Letters*, 673, 1-6.
- [105] Zhang, D., Chen, M., Zou, H., Zhang, Y., Hu, J., Wang, H., Zi, B., Zhang, J., Zhu, Z., Duan, L., & Liu, Q. (2020). Microwave-assisted synthesis of porous and hollow  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaFeO<sub>3</sub> nanostructures for acetone gas sensing as well as photocatalytic degradation of methylene blue. *Nanotechnology*, 31(21), 215601.
- [106] Mohamed, R. M., & Ismail, A. A. (2021). Mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO heterojunction with a synergistic effect for rapid and efficient reduction of mercury ions. *Separation and Purification Technology*, 266, 118360.
- [107] Tang, P. Y., Han, L. J., Genc, A., He, Y. M., Zhang, X., Zhang, L., Ramón Galán-Mascarós, J., Morante J. R., & Arbiol, J. (2016). Synergistic effects in 3D honeycomb-like hematite nanoflakes/branched polypyrrole nanoleaves heterostructures as high-performance negative electrodes for asymmetric supercapacitors. *Nano Energy*, 22, 189-201.
- [108] Hussain, S., Hussain, S., Waleed, A., Tavakoli, M. M., Yang, S., Rauf, M. K., Fan, Z., & Nadeem, M. A. (2017). Spray pyrolysis deposition of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite thin films on hierarchical 3-D nanospikes for efficient photoelectrochemical oxidation of water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(34), 18360-18368.
- [109] Kadi, M. W., Mohamed, R. M., Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2020). Performance of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for photoreduction of Hg (II) under visible light illumination. *Ceramics International*, 46(14), 23098-23106.
- [110] Cheng, L., Liu, L., Li, R., & Zhang, J. (2017). Liquid phase deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO heterojunction film with enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity for pollutant removal. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(12), H726.
- [111] Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 112, 247-270.
- [112] Arsenic, fact sheet No 372 [Internet]. Geneva: World Health Organization; 2012. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/> [citado el 15 de marzo]

del 2021].

- [113] Mohan, D., & Pittman Jr, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of hazardous materials*, 142(1-2), 1-53.
- [114] Van Geen, A., Bravo, C., Gil, V., Sherpa, S., & Jack, D. (2012). Lead exposure from soil in Peruvian mining towns: a national assessment supported by two contrasting examples. *Bulletin of the World Health Organization*, 90, 878-886.
- [115] Méndez, W. (2005). Contamination of Rímac river basin Peru, due to mining tailings (Doctoral dissertation, MSc Thesis. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden).
- [116] Reuer, M. K., Bower, N. W., Koball, J. H., Hinostroza, E., De la Torre Marcas, M. E., Surichaqui, J. A. H., & Echevarria, S. (2012). Lead, arsenic, and cadmium contamination and its impact on children's health in La Oroya, Peru. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [117] George, C. M., Sima, L., Arias, M., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., Danz, D., Checkley, W., & Gilman, R. H. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bulletin of the World Health Organization*, 92, 565-572.
- [118] Li, Y., Yang, X. Y., Feng, Y., Yuan, Z. Y., & Su, B. L. (2012). One-dimensional metal oxide nanotubes, nanowires, nanoribbons, and nanorods: synthesis, characterizations, properties and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 37(1), 1-74.
- [119] Li, J., & Chu, D. (2018). Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, 49-78.
- [120] Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167-176.
- [121] Jang, J. S., Kim, H. G., & Lee, J. S. (2012). Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis today*, 185(1), 270-277.
- [122] Li, Y., Zhao, J., Shang, E., Xia, X., Niu, J., & Crittenden, J. (2017). Effects of chloride ions on dissolution, ROS generation, and toxicity of silver nanoparticles under UV irradiation. *Environmental science & technology*, 52(8), 4842-4849.
- [123] Kittel, C.; *Introdução a Física Do Estado Sólido*, 5<sup>o</sup> ed.; Guanabara Dois: Rio de Janeiro: 1978, cap. 8.
- [124] Yang, X.; Wang, D.; *ACS Appl. Energy Mater.* 2018, 1, 6657.
- [125] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*, 3<sup>a</sup> ed., Bookman; Porto Alegre: 2003,

cap. 3.

- [126] Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R.; Quim. Nova 2018, 41, 326.
- [127] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Chem. Rev. 1995, 95, 69.
- [128] Rogers, B.; Pennathur, S.; Adams, J.; Nanotechnology: Understanding Small Systems, 3rd ed., 2014.
- [129] Dimitrijević, S.; Principles of semiconductor devices, 2nd ed., University, O.: New York, 2012.
- [130] Willian D. Callister, J.; Rethwisch, D. G.; Ciência e Engenharia dos Materiais – uma Introdução, 8a ed.; LTC, 2012, cap. 18.
- [131] Weng, B., Qi, M. Y., Han, C., Tang, Z. R., & Xu, Y. J. (2019). Photocorrosion inhibition of semiconductor-based photocatalysts: basic principle, current development, and future perspective. *Acs Catalysis*, 9(5), 4642-4687.
- [132] Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J.; Energy Environ. Sci. 2015, 8, 731.
- [133] Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X.; Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5234.
- [134] D. Yang, G. Meng, S. Zhang, Y. Hao, X. An, Q. Wei, M. Yea, L. Zhang, Electrochemical synthesis of metal and semimetal nanotube–nanowire heterojunctions and their electronic transport properties, *Chem. Commun.* 7 (2007) 1733–1735.
- [135] De Mendonça, V. R., Lopes, O. F., Fregonesi, R. P., Giraldo, T. R., & Ribeiro, C. (2014). TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. *Applied surface science*, 298, 182-191.
- [136] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials*, 29(20), 1601694.
- [137] Bueno, R. T., Lopes, O. F., Carvalho, K. T., Ribeiro, C., & Mourão, H. A. (2019). Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, 42(6), 661-675.
- [138] Chen, H., Chen, S., Quan, X., & Zhang, Y. (2010). Structuring a TiO<sub>2</sub>-based photonic crystal photocatalyst with Schottky junction for efficient photocatalysis. *Environmental science & technology*, 44(1), 451-455.
- [139] Bard, A. J. (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, 10(1), 59-75.

- [140] Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T., & Tanaka, K. (2006). All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO<sub>2</sub> three-component nanojunction system. *Nature materials*, 5(10), 782-786.
- [141] M. R. Sergio, Física de materiais e Dispositivos Eletrônicos, volume 1, Universidade Federal de Pernambuco, 2da edição 2004.
- [142] Neamen, D. A. (2012). *Semiconductor physics and devices: basic principles*. New York, NY: McGraw-Hill.
- [143] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [144] Zhang, Z., & Yates Jr, J. T. (2012). Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical reviews*, 112(10), 5520-5551.
- [145] Bott, A. W. (1998). *Electrochemistry of semiconductors*. *Current Separations*, 17, 87-92.
- [146] Gratzel, M. (1989). *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer* CRC. Boca Raton, FL.
- [147] Zhang, Z., & Yates Jr, J. T. (2010). Effect of adsorbed donor and acceptor molecules on electron stimulated desorption: O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (110). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14), 2185-2188.
- [148] Martin, P. M. (2009). *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew.
- [149] Saridakis, E., & Chayen, N. E. (2009). Towards a ‘universal’ nucleant for protein crystallization. *Trends in biotechnology*, 27(2), 99-106.
- [150] Smeets, P. J., Finney, A. R., Habraken, W. J., Nudelman, F., Friedrich, H., Laven, J., ... & Sommerdijk, N. A. (2017). A classical view on nonclassical nucleation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(38), E7882-E7890.
- [151] Lin, H. X., Lei, Z. C., Jiang, Z. Y., Hou, C. P., Liu, D. Y., Xu, M. M., ... & Xie, Z. X. (2013). Supersaturation-dependent surface structure evolution: from ionic, molecular to metallic micro/nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 135(25), 9311-9314.
- [152] Zhang, W., Qiao, X., Qiu, X., Chen, Q., Cai, Y., & Chen, H. (2013). Controllable synthesis and ostwald ripening of silver nanoparticles. *Current Nanoscience*, 9(6), 753-758.
- [153] Caliebe, M., Han, Y., Hocker, M., Meisch, T., Humphreys, C., Thonke, K., & Scholz, F. (2016). Growth and coalescence studies of oriented GaN on pre-structured sapphire substrates using marker layers. *physica status solidi (b)*, 253(1), 46-53.
- [154] Nasilowski, M., Mahler, B., Lhuillier, E., Ithurria, S., & Dubertret, B. (2016). Two-

dimensional colloidal nanocrystals. *Chemical reviews*, 116(18), 10934-10982.

[155] Kim, D., & Lee, D. C. (2020). Surface ligands as permeation barrier in the growth and assembly of anisotropic semiconductor nanocrystals. *The journal of physical chemistry letters*, 11(7), 2647-2657.

[156] Martin, T. E. (2015). *Dynamic Atomic Scale Sintering of Nanoparticle Catalysts* (Doctoral dissertation, University of York).

[157] Kim, Y. H., Heo, J. S., Kim, T. H., Park, S., Yoon, M. H., Kim, J., Oh, M. S., Yi, G. R., Noh, Y. Y., & Park, S. K. (2012). Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films. *Nature*, 489(7414), 128-132.

[158] Wu, J., Hui, K. S., Hui, K. N., Li, L., Chun, H. H., & Cho, Y. R. (2016). Characterization of Sn-doped CuO thin films prepared by a sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(2), 1719-1724.

[159] Livage, J., & Ganguli, D. (2001). Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(3-4), 365-381.

[160] Znaidi, L. (2010). Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 18-30.

[161] Niederberger, M., & Garnweitner, G. (2006). Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chemistry—A European Journal*, 12(28), 7282-7302.

[162] Niederberger, M., & Pinna, N. (2009). *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*. Springer Science & Business Media.

[163] Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1985). Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70(3), 301-322.

[164] Bretos, I., Jiménez, R., Ricote, J., & Calzada, M. L. (2018). Low-temperature crystallization of solution-derived metal oxide thin films assisted by chemical processes. *Chemical Society Reviews*, 47(2), 291-308.

[165] Akhavan, O. (2010). The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. *Carbon*, 48(2), 509-519.

[166] Kirmani, A. R., Chen, H., Stafford, C. M., Bittle, E. G., & Richter, L. J. (2020). Coating Thickness Controls Crystallinity and Enables Homoepitaxial Growth of Ultra-Thin-Channel Blade-Coated In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transistors. *Advanced Electronic Materials*, 6(11), 2000354.

[167] Znaidi, L., Illia, G. S., Benyahia, S., Sanchez, C., & Kanaev, A. V. (2003). Oriented ZnO thin films synthesis by sol-gel process for laser application. *Thin Solid Films*, 428(1-2), 257-

262.

[168] Bazli, L., Siavashi, M., & Shiravi, A. (2019). A review of carbon nanotube/TiO<sub>2</sub> composite prepared via sol-gel method. *Journal of Composites and Compounds*, 1(1), 1-9.

[169] Debecker, D. P., Hulea, V., & Mutin, P. H. (2013). Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: a review. *Applied Catalysis A: General*, 451, 192-206.

[170] Lang, D., Xiang, Q., Qiu, G., Feng, X., & Liu, F. (2014). Effects of crystalline phase and morphology on the visible light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of CdS nanocrystals. *Dalton Transactions*, 43(19), 7245-7253.

[171] Dey, M., Doumenc, F., & Guerrier, B. (2016). Numerical simulation of dip-coating in the evaporative regime. *The European Physical Journal E*, 39(2), 1-9.

[172] Tang, X., & Yan, X. (2017). Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81(2), 378-404.

[173] Hynek, J., Kalousek, V., Žouželka, R., Bezdička, P., Dzik, P., Rathouský, J., Demel, J., & Lang, K. (2014). High photocatalytic activity of transparent films composed of ZnO nanosheets. *Langmuir*, 30(1), 380-386.

[174] Guglielmi, M., & Zenezini, S. (1990). The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121(1-3), 303-309.

[175] Jittavanich, K., Clemons, C. B., Kreider, K. L., Aljarrah, M., Evans, E., & Young, G. W. (2010). Modeling, simulation and fabrication of coated structures using the dip coating technique. *Chemical engineering science*, 65(23), 6169-6180.

[176] Roland, S., Pellerin, C., Bazuin, C. G., & Prud'homme, R. E. (2012). Evolution of small molecule content and morphology with dip-coating rate in supramolecular PS-P4VP thin films. *Macromolecules*, 45(19), 7964-7972.

[177] Faustini, M., Louis, B., Albouy, P. A., Kuemmel, M., & Grosso, D. (2010). Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7637-7645.

[178] Lee, C. H., Lu, Y., & Shen, A. Q. (2006). Evaporation induced self assembly and rheology change during sol-gel coating. *Physics of fluids*, 18(5), 052105.

[179] Zhang, H., Wang, X., Chen, C., An, C., Xu, Y., Dong, Y., Zhang, Q., Wang, Y., Jiao, L., & Yuan, H. (2016). Facile synthesis of diverse transition metal oxide nanoparticles and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(8), 1048-1057.

[180] Pan, J., Xu, Y. Y., Yang, H., Dong, Z., Liu, H., & Xia, B. Y. (2018). Advanced architectures and relatives of air electrodes in Zn-air batteries. *Advanced Science*, 5(4),

1700691.

[181] Menon, A., Slominskii, Y. L., Joseph, J., Dimitriev, O. P., & Guldi, D. M. (2020). Reversible Charge Transfer with Single-Walled Carbon Nanotubes Upon Harvesting the Low Energy Part of the Solar Spectrum. *Small*, 16(8), 1906745.

[182] Meng, Z., Stolz, R. M., Mendecki, L., & Mirica, K. A. (2019). Electrically-transduced chemical sensors based on two-dimensional nanomaterials. *Chemical reviews*, 119(1), 478-598.

[183] George, J. M., Antony, A., & Mathew, B. (2018). Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review. *Microchimica Acta*, 185(7), 1-26.

[184] Ali, N., Teixeira, J. A., & Addali, A. (2018). A review on nanofluids: fabrication, stability, and thermophysical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2018.

[185] Teng, F., Hu, K., Ouyang, W., & Fang, X. (2018). Photoelectric detectors based on inorganic p-type semiconductor materials. *Advanced Materials*, 30(35), 1706262.

[186] Sundaram, D., Yang, V., & Yetter, R. A. (2017). Metal-based nanoenergetic materials: synthesis, properties, and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 293-365.

[187] Kaur, G., Saini, K., Tripathi, A. K., Jain, V., Deva, D., & Lahiri, I. (2017). Room temperature growth and field emission characteristics of CuO nanostructures. *Vacuum*, 139, 136-142.

[188] Palchoudhury, S., Ramasamy, K., Gupta, R. K., & Gupta, A. (2019). Flexible supercapacitors: a materials perspective. *Frontiers in Materials*, 5, 83.

[189] Das, R., Vecitis, C. D., Schulze, A., Cao, B., Ismail, A. F., Lu, X., Chen, J., & Ramakrishna, S. (2017). Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring. *Chemical Society Reviews*, 46(22), 6946-7020.

[190] Kumar, R. V., Diamant, Y., & Gedanken, A. (2000). Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chemistry of Materials*, 12(8), 2301-2305.

[191] Tran, T. H., & Nguyen, V. T. (2014). Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review. *International scholarly research notices*, 2014.

[192] Chen, S., Lu, W., Han, J., Zhong, H., Xu, T., Wang, G., & Chen, W. (2019). Robust three-dimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@cellulose aerogel enhanced by cross-linked polyester fibers for simultaneous removal of hexavalent chromium and antibiotics. *Chemical Engineering Journal*, 359, 119-129.

- [193] Wang, B., Chen, J. S., Wu, H. B., Wang, Z., & Lou, X. W. (2011). Quasiemulsion-templated formation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres with enhanced lithium storage properties. *Journal of the American Chemical Society*, 133(43), 17146-17148.
- [194] Yu, Q., Zhu, J., Xu, Z., & Huang, X. (2015). Facile synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell heterostructure nanotubes for high performance gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 27-34.
- [195] Balaure, P. C., Gudovan, D., & Gudovan, I. A. (2017). Nanotechnology depollution of heavy metals present in potable water. In *Water purification* (pp. 551-586). Academic Press.
- [196] Tang, P., & Arbiol, J. (2019). Engineering surface states of hematite based photoanodes for boosting photoelectrochemical water splitting. *Nanoscale Horizons*, 4(6), 1256-1276.
- [197] Shen, S., Lindley, S. A., Chen, X., & Zhang, J. Z. (2016). Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: rational materials design and charge carrier dynamics. *Energy & Environmental Science*, 9(9), 2744-2775.
- [198] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- [199] Combes, J. M., Manceau, A., & Calas, G. (1990). Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4), 1083-1091.
- [200] Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- [201] Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for advanced oxidation processes. *Journal of environmental management*, 195, 93-99.
- [202] Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Sidhu, G. P. S., Bali, A. S., Karaouzas, I., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., Gyasi-Agyei, Y., & Rodrigo-Comino, J. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 236, 124364.
- [203] George, C.M., Sima, L., Jahuiria Arias, H., Mihalic, J., Cabrera, L., Danz, D., Checkley, W. & Gilman, R. (2014). Exposición al arsénico en el agua potable: una gran amenaza inadvertida para la salud en Perú. *Boletín de la Organización Mundial de la Salud*, 92(8), 545-620.
- [204] Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K. V., Prakash, P., Deepchand, V., & Divya, B. V. (2020). Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*.

- [205] Arabnezhad, M., Afarani, M. S., & Jafari, A. (2019). Co-precipitation synthesis of ZnO–TiO<sub>2</sub> nanostructure composites for arsenic photodegradation from industrial wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 463-468.
- [206] Wu, L. K., Wu, H., Zhang, H. B., Cao, H. Z., Hou, G. Y., Tang, Y. P., & Zheng, G. Q. (2018). Graphene oxide/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1808-1819.
- [207] Chen, L., Xin, H., Fang, Y., Zhang, C., Zhang, F., Cao, X., Zhang, C., & Li, X. (2014). Application of metal oxide heterostructures in arsenic removal from contaminated water. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- [208] Zhang, G., Ren, Z., Zhang, X., & Chen, J. (2013). Nanostructured iron (III)-copper (II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. *Water Research*, 47(12), 4022-4031.
- [209] Wang, S., & Mulligan, C. N. (2008). Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International*, 34(6), 867-879.
- [210] Ahmadi, A., Shoushtari, M. Z., & Farbod, M. (2019). Photoelectrochemical application of WS<sub>2</sub> nanosheets prepared via a low-temperature CVD method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(7), 6342-6349.
- [211] Karakuscu, A., & Ozenbas, M. (2008). Characterization of Iron Oxide Thin Films Prepared by Sol–Gel Processing. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(2), 901-906.
- [212] Shariffudin, S. S., Khalid, S. S., Sahat, N. M., Sarah, M. S. P., & Hashim, H. (2015, November). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using sol-gel dip coating. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 99, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
- [213] David A. Castillo-Vilcatoma, Steven J. Loarte, Arturo A. Fernandez-Chillcce, Elizabeth C. Pastrana and Roxana Y. Pastrana. A. (2021). Designing and fabrication of a low-cost dip-coater for rapid production of uniform thin films. *Química Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-4, 200.
- [214] Agrawal, O., Sunita, G., & Gupta, V. K. (1999). A sensitive colorimetric method for the determination of arsenic in environmental and biological samples. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 46(4), 641-645.
- [215] Li, F., Li, J., Gao, L., Hu, Y., Long, X., Wei, S., Wang, C., Jin, J., & Ma, J. (2018). Construction of an efficient hole migration pathway on hematite for efficient photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(46), 23478-23485.
- [216] John, S., Vadla, S. S., & Roy, S. C. (2019). High photoelectrochemical activity of CuO

nanoflakes grown on Cu foil. *Electrochimica Acta*, 319, 390-399.

[217] Siavash Moakhar, R., Hosseini-Hosseinabad, S. M., Masudy-Panah, S., Seza, A., Jalali, M., Fallah-Arani, H., Dabir, F., Gholipur, S., Abdi, Y., Bagheri-Hariri, M., Riahi-Noori, N., Lim, Y. F., Hagfeldt, A., & Saliba, M. (2021). Photoelectrochemical Water-Splitting Using CuO-Based Electrodes for Hydrogen Production: A Review. *Advanced Materials*, 2007285.

[218] Yao, R., & Cao, C. (2012). Self-assembly of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesocrystals with high coercivity. *RSC Advances*, 2(5), 1979-1985.

[219] Bandgar, D. K., Navale, S. T., Navale, Y. H., Ingole, S. M., Stadler, F. J., Ramgir, N., Aswal D. K., Gupta, S. K., Mane, R. S., & Patil, V. B. (2017). Flexible camphor sulfonic acid-doped PANi/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films and their room temperature ammonia sensing activity. *Materials Chemistry and Physics*, 189, 191-197.

[220] Gopinath, V., Priyadarshini, S., Al-Maleki, A. R., Alagiri, M., Yahya, R., Saravanan, S., & Vadivelu, J. (2016). In vitro toxicity, apoptosis and antimicrobial effects of phyto-mediated copper oxide nanoparticles. *RSC advances*, 6(112), 110986-110995.

[221] Cantero-Tubilla, B., & Walker, L. P. (2018). Transformations to reduce the effect of particle size in mid-infrared spectra of biomass. *Analyst*, 143(21), 5191-5201.

[222] Jacob, A. A., Balakrishnan, L., Meher, S. R., Sivacoumar, R., Shambavi, K., & Alex, Z. C. (2018, September). Ammonia, acetone and ethanol gas sensing characteristics of CuO thin films grown by sputtering. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 360, No. 1, p. 012062). IOP Publishing.

[223] Papadimitropoulos, G., Vourdas, N., Vamvakas, V. E., & Davazoglou, D. (2005). Deposition and characterization of copper oxide thin films. In *journal of physics: conference series* (Vol. 10, No. 1, p. 045). IOP Publishing.

[224] Cortés-Llanos, B., Serrano, A., Muñoz-Noval, A., Urones-Garrote, E., del Campo, A., Marco, J. F., Ayuso-Sacido, A., & Pérez, L. (2017). Thermal route for the synthesis of maghemite/hematite core/shell nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(41), 23158-23165.

[225] Wang, L., Lu, X., Han, C., Lu, R., Yang, S., & Song, X. (2014). Electrospun hollow cage-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres: synthesis, formation mechanism, and morphology-preserved conversion to Fe nanostructures. *CrystEngComm*, 16(46), 10618-10623.

[226] Shim, S. H., & Duffy, T. S. (2002). Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa. *American Mineralogist*, 87(2-3), 318-326.

[227] Durai, G., Kuppusami, P., & Viswanathan, K. (2018). Investigation on microstructure

and improved supercapacitive performance of Mn doped CuO thin films prepared by reactive radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(3), 2051-2058.

[228] Tran, T. H., Nguyen, M. H., Nguyen, T. H. T., Dao, V. P. T., Nguyen, Q. H., Sai, C. D., Pham, N. H., Bach, T. C., Ngac, A. B., Nguyen, T. T., Ho, K. H., Cheong, H., & Nguyen, V. T. (2020). Facile fabrication of sensitive surface enhanced Raman scattering substrate based on CuO/Ag core/shell nanowires. *Applied Surface Science*, 509, 145325.

[229] Dolai, S., Sarangi, S. N., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2019). Magnetic properties of nanocrystalline nickel incorporated CuO thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 479, 59-66.

[230] Granados-Oliveros, G., Torres, E., Zambrano, M., Nieto-Camacho, A., & Gómez-Vidales, V. (2018). Formation of hydroxyl radicals by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals and its role in photodegradation of 2, 4-dinitrophenol and lipid peroxidation. *Research on Chemical Intermediates*, 44(5), 3407-3424.

[231] Wojcieszak, D., Obstarczyk, A., Domaradzki, J., Kaczmarek, D., Zakrzewska, K., & Pastuszek, R. (2019). Investigations of structure and electrical properties of TiO<sub>2</sub>/CuO thin film heterostructures. *Thin Solid Films*, 690, 137538.

[232] Lim, Y. F., Chua, C. S., Lee, C. J. J., & Chi, D. (2014). Sol-gel deposited Cu<sub>2</sub>O and CuO thin films for photocatalytic water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47), 25928-25934.

[233] Sun, B., Horvat, J., Kim, H. S., Kim, W. S., Ahn, J., & Wang, G. (2010). Synthesis of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(44), 18753-18761.

[234] Welegergs, G. G., Gebretnisae, H. G., Tsegay, M. G., Nuru, Z. Y., Dube, S., & Maaza, M. (2021). Thickness dependent morphological, structural and optical properties of SS/CuO nanocoatings as selective solar absorber. *Infrared Physics & Technology*, 113, 103619.

[235] Lin, Z., et al. (2016). 2D materials advances: from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications. *2D Materials*, 3(4), 042001.

[236] Costa, G. D. F. A. D., Fernandes, A. C. B. D. C. J., Carvalho, L. A. D. O., de Andrade, A. C., de Assunção, I. V., & Borges, B. C. D. (2018). Effect of additional polishing methods on the physical surface properties of different nanocomposites: SEM and AFM study. *Microscopy research and technique*, 81(12), 1467-1473.

- [237] Song, H., Xia, K., & Xiao, J. (2018). Surface roughness modulated resistivity in copper thin films. *SCIENCE CHINA Physics, Mechanics & Astronomy*, 61(10), 1-8.
- [238] Favaro, M., Abdi, F. F., Crumlin, E. J., Liu, Z., van de Krol, R., & Starr, D. E. (2019). Interface science using ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Surfaces*, 2(1), 78-99.
- [239] Shen, S., Zhou, J., Dong, C. L., Hu, Y., Tseng, E. N., Guo, P., Guo, L., & Mao, S. S. (2014). Surface engineered doping of hematite nanorod arrays for improved photoelectrochemical water splitting. *Scientific reports*, 4(1), 1-9.
- [240] Demirci, S., Yurddaskal, M., Dikici, T., & Sarıoğlu, C. (2018). Fabrication and characterization of novel iodine doped hollow and mesoporous hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) particles derived from sol-gel method and their photocatalytic performances. *Journal of hazardous materials*, 345, 27-37.
- [241] Flak, D., Chen, Q., Mun, B. S., Liu, Z., Rekas, M., & Braun, A. (2018). In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Applied Surface Science*, 455, 1019-1028.
- [242] Arrigo, R., & Schuster, M. E. (2019). On the high structural heterogeneity of Fe-impregnated graphitic-carbon catalysts from Fe nitrate precursor. *Catalysts*, 9(4), 303.
- [243] Fujii, T., De Groot, F. M. F., Sawatzky, G. A., Voogt, F. C., Hibma, T., & Okada, K. (1999). In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by  $\text{NO}_2$ -assisted molecular-beam epitaxy. *Physical review B*, 59(4), 3195.
- [244] Oruç, Ç., & Altındal, A. (2017). Structural and dielectric properties of CuO nanoparticles. *Ceramics International*, 43(14), 10708-10714.
- [245] Palomares, A. E., Márquez, F., Valencia, S., & Corma, A. (2000). On the researching of a new zeolite structure for the selective catalytic reduction of NO: The possibilities of Cu-exchanged IM5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162(1-2), 175-189.
- [246] Bu, I. Y., & Huang, R. (2017). Fabrication of CuO-decorated reduced graphene oxide nanosheets for supercapacitor applications. *Ceramics International*, 43(1), 45-50.
- [247] Subalakshmi, P., & Sivashanmugam, A. (2017). CuO nano hexagons, an efficient energy storage material for Li-ion battery application. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 523-531.
- [248] Al-Namshah, K. S. (2021). Impact of CuO incorporation on the photocatalytic enhancement of the mesostructured  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocomposite. *Applied Nanoscience*, 11(2), 467-476.

- [249] Nisika, Kaur, K., Yadav, M. K., Bag, A., & Kumar, M. (2021). Suppression of interfacial oxygen vacancies for efficient charge extraction at CZTS/TiO<sub>2</sub> heterojunction. *Applied Physics Letters*, 118(4), 041601.
- [250] Cui, Z., Yang, H., & Zhao, X. (2018). Enhanced photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> heterojunction nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, 229, 160-172.
- [251] Rabani, I., Bathula, C., Zafar, R., Rabani, G. Z., Hussain, S., Patil, S. A., & Seo, Y. S. (2021). Morphologically engineered metal oxides for the enhanced removal of multiple pollutants from water with degradation mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104852.
- [252] Viter, R., Iatsunskyi, I., Fedorenko, V., Tumenas, S., Balevicius, Z., Ramanavicius, A., Balme, S., Kempinski, M., Nowaczyk, G., Jurga, S., & Bechelany, M. (2016). Enhancement of electronic and optical properties of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminate coated electrospun nanofibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(9), 5124-5132.
- [253] Iatsunskyi, I., Kempinski, M., Nowaczyk, G., Jancelewicz, M., Pavlenko, M., Załęski, K., & Jurga, S. (2015). Structural and XPS studies of PSi/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by ALD and Ag-assisted chemical etching. *Applied Surface Science*, 347, 777-783.
- [254] Zhang, Y. C., Li, Z., Zhang, L., Pan, L., Zhang, X., Wang, L., & Zou, J. J. (2018). Role of oxygen vacancies in photocatalytic water oxidation on ceria oxide: experiment and DFT studies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 101-108.
- [255] Jia, J., Li, D., Wan, J., & Yu, X. (2016). Characterization and mechanism analysis of graphite/C-doped TiO<sub>2</sub> composite for enhanced photocatalytic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 162-169.
- [256] Li, Y., Wang, C., Zheng, H., Wan, F., Yu, F., Zhang, X., & Liu, Y. (2017). Surface oxygen vacancies on WO<sub>3</sub> contributed to enhanced photothermo-synergistic effect. *Applied Surface Science*, 391, 654-661.
- [257] Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Stuart-Williams, H., Yang, H., Cao, J., Luo, W., Li, Z., Liu, Y., & Withers, R. L. (2010). An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature materials*, 9(7), 559-564.
- [258] Celante, V. G., & Freitas, M. B. J. G. (2010). Electrodeposition of copper from spent Li-ion batteries by electrochemical quartz crystal microbalance and impedance spectroscopy techniques. *Journal of applied electrochemistry*, 40(2), 233-239.
- [259] Zheng, J. Y., Song, G., Kim, C. W., & Kang, Y. S. (2012). Facile preparation of p-CuO

and p-CuO/n-CuWO<sub>4</sub> junction thin films and their photoelectrochemical properties. *Electrochimica acta*, 69, 340-344.

[260] Babić, R., Metikoš-Huković, M., & Jukić, A. (2001). A study of copper passivity by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(4), B146.

[261] Metikoš-Huković, M., Babić, R., & Paić, I. (2000). Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor. *Journal of applied Electrochemistry*, 30(5), 617-624.

[262] Arai, T., Yanagida, M., Konishi, Y., Sugihara, H., & Sayama, K. (2008). Utilization of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox for the photodegradation of organic substances over WO<sub>3</sub> photocatalyst and for H<sub>2</sub> production from the electrolysis of water. *Electrochemistry*, 76(2), 128-131.

[263] Liu, C., Meng, F., Zhang, L., Zhang, D., Wei, S., Qi, K., Fan, J., Zhang, H., & Cui, X. (2019). CuO/ZnO heterojunction nanoarrays for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Applied Surface Science*, 469, 276-282.

[264] Xu, Q., Zhang, Z., Song, X., Yuan, S., Qiu, Z., Xu, H., & Cao, B. (2017). Improving the triethylamine sensing performance based on debye length: A case study on α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ NiO (CuO) core-shell nanorods sensor working at near room-temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 245, 375-385.

[265] Park, S., Kheel, H., Sun, G. J., Ko, T., Lee, W. I., & Lee, C. (2015). Acetone gas sensing properties of a multiple-networked Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-functionalized CuO nanorod sensor. *Journal of Nanomaterials*, 2015.

[266] Agrawal, O., Sunita, G., & Gupta, V. K. (1999). A sensitive colorimetric method for the determination of arsenic in environmental and biological samples. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 46(4), 641-645.

[267] Aredes, S., Klein, B., & Pawlik, M. (2013). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 60, 71-76.

[268] Tabelin, C. B., Corpuz, R. D., Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2019). Hematite-catalysed scorodite formation as a novel arsenic immobilisation strategy under ambient conditions. *Chemosphere*, 233, 946-953.

[269] Reddy, K. J., & Roth, T. R. (2013). Arsenic removal from natural groundwater using cupric oxide. *Groundwater*, 51(1), 83-91.

[270] Rivera-Reyna, N., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Cai, Y., O'Shea, K., & Hernández-Ramírez, A. (2013). Photocatalytical removal of inorganic and organic arsenic species from aqueous solution using zinc oxide semiconductor. *Photochemical &*

Photobiological Sciences, 12(4), 653-659.

[271] Zhao, Y. F., Yang, Z. Y., Zhang, Y. X., Jing, L., Guo, X., Ke, Z., Hu, P., Wang, G., Yan, Y. M., & Sun, K. N. (2014). Cu<sub>2</sub>O decorated with cocatalyst MoS<sub>2</sub> for solar hydrogen production with enhanced efficiency under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(26), 14238-14245.

[272] Zhang, X., Niu, Y., Meng, X., Li, Y., & Zhao, J. (2013). Structural evolution and characteristics of the phase transformations between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles under reducing and oxidizing atmospheres. *CrystEngComm*, 15(40), 8166-8172.

[273] Mugwang'a, F. K., Karimi, P. K., Njoroge, W. K., Omayio, O., & Waita, S. (2012). Optical characterization of Copper Oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering for solar cell applications. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 2, 15-24.

[274] Butler, M. A., & Ginley, D. S. (1978). Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(2), 228.

[275] Lakhera, S. K., Watts, A., Hafeez, H. Y., & Neppolian, B. (2018). Interparticle double charge transfer mechanism of heterojunction  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O mixed oxide catalysts and its visible light photocatalytic activity. *Catalysis Today*, 300, 58-70.

[276] Xu, Y., & Schoonen, M. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3-4), 543-556.

[277] Joyce, W. B., & Dixon, R. W. (1977). Analytic approximations for the Fermi energy of an ideal Fermi gas. *Applied Physics Letters*, 31(5), 354-356.

[278] Reddy, K. H., Parida, K., & Satapathy, P. K. (2017). CuO/PbTiO<sub>3</sub>: A new-fangled p-n junction designed for the efficient absorption of visible light with augmented interfacial charge transfer, photoelectrochemical and photocatalytic activities. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(38), 20359-20373.

[279] Kumar, P. S., Selvakumar, M., Babu, S. G., Induja, S., & Karuthapandian, S. (2017). CuO/ZnO nanorods: an affordable efficient pn heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 562-573.

[280] Thomas, P., Sreekanth, P., & Abraham, K. E. (2015). Nanosecond and ultrafast optical power limiting in luminescent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hexagonal nanomorphotype. *Journal of Applied Physics*, 117(5), 053103.

- [281] Sadat, M. E., Kaveh Baghbador, M., Dunn, A. W., Wagner, H. P., Ewing, R. C., Zhang, J., Xu, H., Pauletti, G. M., Mast, D. B., & Shi, D. (2014). Photoluminescence and photothermal effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for medical imaging and therapy. *Applied Physics Letters*, 105(9), 091903.
- [282] Obaidulla, S. M., Habib, M. R., Khan, Y., Kong, Y., Liang, T., & Xu, M. (2020). MoS<sub>2</sub> and Perylene Derivative Based Type-II Heterostructure: Bandgap Engineering and Giant Photoluminescence Enhancement. *Advanced Materials Interfaces*, 7(3), 1901197.
- [283] Chen, D., Liu, Z., Zhou, M., Wu, P., & Wei, J. (2018). Enhanced photoelectrochemical water splitting performance of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures modified with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and cobalt phosphate. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 918-927.
- [284] Gomis-Berenguer, A., Celorrio, V., Iniesta, J., Fermin, D. J., & Ania, C. O. (2016). Nanoporous carbon/WO<sub>3</sub> anodes for an enhanced water photooxidation. *Carbon*, 108, 471-479.
- [285] Dobrucka, R. (2018). Antioxidant and catalytic activity of biosynthesized CuO nanoparticles using extract of *Galeopsis herba*. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28(3), 812-819.
- [286] Blaise, G., & Le Gressus, C. (2018). Electron-trapping and energy localization in insulating materials. Technological impact of space charge electron-beam characterization. *AIP Advances*, 8(9), 095228.
- [287] Soliman, T. S., & Vshivkov, S. A. (2019). Effect of Fe nanoparticles on the structure and optical properties of polyvinyl alcohol nanocomposite films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 519, 119452.
- [288] Nasir, E. M., Hussein, M. T., & Al-Aarajiy, A. H. (2019). Impact Thickness on Structural and Electrical Characterization of Nickel Phthalocyanine Thin Films. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 9(07), 123.
- [289] Bae, J., Lee, H., Seo, D., Yun, S., Yang, J., Huh, S., Jeong, H., & Noh, J. (2020). Grain Size and Phase Transformation Behavior of TiNi Shape-Memory-Alloy Thin Film under Different Deposition Conditions. *Materials*, 13(14), 3229.
- [290] Vomáčka, P., Štengl, V., Henych, J., & Kormunda, M. (2016). Shape-controlled synthesis of Sn-doped CuO nanoparticles for catalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of colloid and interface science*, 481, 28-38.
- [291] Lahmar, H., Setifi, F., Azizi, A., Schmerber, G., & Dinia, A. (2017). On the electrochemical synthesis and characterization of p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO heterojunction. *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 36-45.

- [292] He, D., Wang, G., Liu, G., Suo, H., & Zhao, C. (2017). Construction of leaf-like CuO–Cu<sub>2</sub>O nanocomposites on copper foam for high-performance supercapacitors. *Dalton Transactions*, 46(10), 3318-3324.
- [293] Zhang, M., Wang, J., Xue, H., Zhang, J., Peng, S., Han, X., Deng, Y., & Hu, W. (2020). Acceptor-Doping Accelerated Charge Separation in Cu<sub>2</sub>O Photocathode for Photoelectrochemical Water Splitting: Theoretical and Experimental Studies. *Angewandte Chemie*, 59(42), 18463-18467.
- [294] Kaspar, P., Sobola, D., Dallaev, R., Ramazanov, S., Nebojsa, A., Rezaee, S., & Grmela, L. (2019). Characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on highly oriented pyrolytic graphite by AFM, Ellipsometry and XPS. *Applied Surface Science*, 493, 673-678.
- [295] Ye, C., Hu, K., Niu, Z., Lu, Y., Zhang, L., & Yan, K. (2019). Controllable synthesis of rhombohedral  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> efficient for photocatalytic degradation of bisphenol A. *Journal of water process engineering*, 27, 205-210.
- [296] Li, S., You, T., Guo, Y., Yao, S., Zang, S., Xiao, M., Zhang, Z., & Shen, Y. (2019). High dispersions of nano zero valent iron supported on biochar by one-step carbothermal synthesis and its application in chromate removal. *RSC advances*, 9(22), 12428-12435.
- [297] Zhao, J., Liu, C., Li, J., Wu, R., Wang, J., Qian, H., Guo, H., Li, J., & Ibrahim, K. (2019). Oxygen vacancy induced electronic structure variation in the La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>MnO<sub>3</sub> thin film. *AIP Advances*, 9(5), 055208.
- [298] Shen, Z., Zhao, Z., Wen, J., Qian, J., Peng, Z., & Fu, X. (2018). Role of Oxygen Vacancies in the Electrical Properties of WO<sub>3-x</sub> Nano/Microrods with Identical Morphology. *Journal of Nanomaterials*, 2018.
- [299] Faraj, M. G., Kaka, A. K., & Omar, H. D. (2019). Electrical and Structural properties of Copper Oxide (CuO) thin films on Plastic substrate deposited by spray pyrolysis technique. *ARO-THE SCIENTIFIC JOURNAL OF KOYA UNIVERSITY*, 7(2), 14-18.
- [300] Valladares, L. D. L. S., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S. I., Mitrelias, T., Barnes, C. H. W., Aguiar J. A., & Majima, Y. (2012). Crystallization and electrical resistivity of Cu<sub>2</sub>O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates. *Thin solid films*, 520(20), 6368-6374.
- [301] Hu, X., Gao, F., Xiang, Y., Wu, H., Zheng, X., Jiang, J., Li, J., Yang, H., & Liu, S. (2016). Influence of oxygen pressure on the structural and electrical properties of CuO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 176, 282-284.
- [302] Goh, E. S., Chen, T. P., Sun, C. Q., & Liu, Y. C. (2010). Thickness effect on the band

- gap and optical properties of germanium thin films. *Journal of Applied Physics*, 107(2), 024305.
- [303] Mahmoud, A. Z., Darwish, A. A. A., & Qashou, S. I. (2019). Film thickness effects on nanorods organic films of azo quinoline derivatives for optical applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 29(4), 402-409.
- [304] Sönmezoğlu, S., Arslan, A., Serin, T., & Serin, N. (2011). The effects of film thickness on the optical properties of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> compound thin films. *Physica Scripta*, 84(6), 065602.
- [305] Varnamkhasti, M. G., Fallah, H. R., Mostajaboddavati, M., & Hassanzadeh, A. (2012). Influence of Ag thickness on electrical, optical and structural properties of nanocrystalline MoO<sub>3</sub>/Ag/ITO multilayer for optoelectronic applications. *Vacuum*, 86(9), 1318-1322.
- [306] Ovshinsky, S. R., & Adler, D. (1978). Local structure, bonding, and electronic properties of covalent amorphous semiconductors. *Contemporary Physics*, 19(2), 109-126.
- [307] Rashad, M., Darwish, A. A. A., & Attia, A. A. (2017). Impact of film thickness on optical and electrical transport properties of noncrystalline GeSe<sub>1.4</sub>Sn<sub>0.6</sub> films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 470, 1-7.
- [308] Gao, Y., Zhang, N., Wang, C., Zhao, F., & Yu, Y. (2019). Construction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ CuO heterojunction nanotubes for enhanced oxygen evolution reaction. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1), 666-674.
- [309] Varghese, J., & Vinodkumar, R. (2019). Effect of CuO on the photoluminescence quenching and photocatalytic activity of ZnO multilayered thin films prepared by sol-gel spin coating technique. *Materials Research Express*, 6(10), 106405.
- [310] Sapkota, B. B., & Mishra, S. R. (2013). A simple ball milling method for the preparation of p-CuO/n-ZnO nanocomposite photocatalysts with high photocatalytic activity. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 13(10), 6588-6596.
- [311] Xu, L., Zheng, G., Pei, S., & Wang, J. (2018). Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films. *Optik*, 158, 382-390.
- [312] Ou, K., Wang, S., Wan, G., Huang, M., Zhang, Y., Bai, L., & Yi, L. (2017). A study of structural, morphological and optical properties of nanostructured ZnSe/ZnS multilayer thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 726, 707-711.
- [313] Ou, K., Wang, S., Huang, M., Zhang, Y., Wang, Y., Duan, X., & Yi, L. (2018). Influence of thickness and annealing on photoluminescence of nanostructured ZnSe/ZnS multilayer thin films prepared by electron beam evaporation. *Journal of Luminescence*, 199, 34-38.
- [314] Shumlas, S. L., Singireddy, S., Thenuwara, A. C., Attanayake, N. H., Reeder, R. J., & Strongin, D. R. (2016). Oxidation of arsenite to arsenate on birnessite in the presence of light.

Geochemical transactions, 17(1), 1-10.

[315] Sun, S., Ji, C., Wu, L., Chi, S., Qu, R., Li, Y., Lu, Y., Sun, C., & Xue, Z. (2017). Facile one-pot construction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for arsenic removal by synchronous visible light catalysis oxidation and adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 1-8.

[316] Liu, Y., Cao, X., Jiang, D., Jia, D., & Liu, J. (2018). Hierarchical CuO nanorod arrays in situ generated on three-dimensional copper foam via cyclic voltammetry oxidation for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(22), 10474-10483.

[317] Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouël, L., Crosnier, O., & Belanger, D. (2006). Crystalline MnO<sub>2</sub> as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(12), A2171.

[318] Huang, M., Li, F., Dong, F., Zhang, Y. X., & Zhang, L. L. (2015). MnO<sub>2</sub>-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(43), 21380-21423.

[319] Gund, G. S., Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Shinde, S. S., & Lokhande, C. D. (2013). Porous CuO nanosheet clusters prepared by a surfactant assisted hydrothermal method for high performance supercapacitors. *RSC advances*, 3(46), 24099-24107.

[320] Zhang, K., Han, X., Hu, Z., Zhang, X., Tao, Z., & Chen, J. (2015). Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chemical Society Reviews*, 44(3), 699-728.

[321] Chen, Y. C., Hsu, Y. K., Popescu, R., Gerthsen, D., Lin, Y. G., & Feldmann, C. (2018). Au@Nb@H<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> nanopeapods with near-infrared active plasmonic hot-electron injection for water splitting. *Nature communications*, 9(1), 1-11.

[322] Tress, W., Marinova, N., Moehl, T., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2015). Understanding the rate-dependent J–V hysteresis, slow time component, and aging in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite solar cells: the role of a compensated electric field. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 995-1004.

[323] Bao, J., Shalish, I., Su, Z., Gurwitz, R., Capasso, F., Wang, X., & Ren, Z. (2011). Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires. *Nanoscale research letters*, 6(1), 1-7.

[324] Wilken, S., Parisi, J., & Borchert, H. (2014). Role of oxygen adsorption in nanocrystalline ZnO interfacial layers for polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(34), 19672-19682.

[325] Ghimire, K. N., Inoue, K., Makino, K., & Miyajima, T. (2002). Adsorptive removal of

- arsenic using orange juice residue. *Separation Science and Technology*, 37(12), 2785-2799.
- [326] Yu, X. Y., Luo, T., Jia, Y., Zhang, Y. X., Liu, J. H., & Huang, X. J. (2011). Porous hierarchically micro-/nanostructured MgO: morphology control and their excellent performance in As (III) and As (V) removal. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22242-22250.
- [327] Liu, Z., Chen, J., Wu, Y., Li, Y., Zhao, J., & Na, P. (2018). Synthesis of magnetic orderly mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocluster derived from MIL-100 (Fe) for rapid and efficient arsenic (III, V) removal. *Journal of hazardous materials*, 343, 304-314.
- [328] Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876-881.
- [329] Yaw, C. S., Soh, A. K., & Chong, M. N. (2016). Effect of deposition time on the photoelectrochemical properties of cupric oxide thin films synthesized via electrodeposition method. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 60, p. 01001). EDP Sciences.
- [330] Cabrera, J. N., Ruiz, M. M., Fascio, M., D'Accorso, N., Mincheva, R., Dubois, P., Lizarraga, L., & Negri, R. M. (2017). Increased surface roughness in polydimethylsiloxane films by physical and chemical methods. *Polymers*, 9(8), 331.
- [331] Zhang, T., Wang, J., Zhang, W., Yang, C., Zhang, L., Zhu, W., Sun, J, Li, G., Li, T., & Wang, J. (2019). Amorphous Fe/Mn bimetal–organic frameworks: outer and inner structural designs for efficient arsenic (iii) removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(6), 2845-2854.
- [332] Xu, J., Li, J., Wu, F., & Zhang, Y. (2014). Rapid photooxidation of As (III) through surface complexation with nascent colloidal ferric hydroxide. *Environmental science & technology*, 48(1), 272-278.
- [333] Yu, J., Jaroniec, M., & Jiang, C. (Eds.). (2020). *Surface Science of Photocatalysis*. Academic Press.
- [334] Sherlala, A. I. A., Raman, A. A. A., Bello, M. M., & Buthiyappan, A. (2019). Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite. *Journal of environmental management*, 246, 547-556.
- [335] Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 681-689.
- [336] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [337] Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183-191.

- [338] Pillai, P., Kakadiya, N., Timaniya, Z., Dharaskar, S., & Sillanpaa, M. (2020). Removal of arsenic using iron oxide amended with rice husk nanoparticles from aqueous solution. *Materials Today: Proceedings*, 28, 830-835.
- [339] Pinzón-Bedoya, M. L., & Villamizar, L. E. V. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), 95-106.
- [340] Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., & Trapalis, C. (2009). Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 836-844.
- [341] Khatamian, M., Khodakarampoor, N., & Saket-Oskoui, M. (2017). Efficient removal of arsenic using graphene-zeolite based composites. *Journal of colloid and interface science*, 498, 433-441.
- [342] Kumar, A. S. K., & Jiang, S. J. (2016). Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(2), 1698-1713.
- [343] Siddiqui, S. I., & Chaudhry, S. A. (2018). A review on graphene oxide and its composites preparation and their use for the removal of As<sup>3+</sup> and As<sup>5+</sup> from water under the effect of various parameters: application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 138-163.

# Fabrication and characterization of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO heterostructure thin films via dip-coating technique for improved photoelectrochemical performance

Elizabeth C Pastrana<sup>1</sup>, Victor Zamora<sup>1</sup>, Dunwei Wang<sup>2</sup> and Hugo Alarcón<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Ingeniería, PO Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Merkert Chemistry Center, Boston College, 2609 Beacon Street, Chestnut Hill, Massachusetts 02467, United States of America

E-mail: [epastrana@uni.edu.pe](mailto:epastrana@uni.edu.pe)

Received 17 May 2019

Accepted for publication 1 August 2019

Published 5 September 2019



## Abstract

In this work, a heterostructure-based thin film combining *n*-type  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with *p*-type CuO was fabricated by a dip-coating technique, the heterostructure was fabricated on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass substrate. The synthesised sample was characterised by x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy (AFM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis). XRD, FTIR, Raman, and XPS reveal the successful synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO composite and confirm the existence of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and tenorite (CuO) phases in the heterostructure. AFM reveals the growth of CuO crystals in the heterostructure with superficial intermingled pointy shape, different than its pristine topography. The SEM images show that the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO heterostructure thickness was ~880 nm. The optical band gap energies estimated from the optical transmittance spectra were 2.15, 2.00 and 1.77 eV for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO heterostructure, respectively. The photoelectrochemical photocurrent effects (*J*-*V* curves) for the heterostructure were measured in a three-electrode cell in the dark and under illumination. The photocurrent density for heterostructure was improved mainly attributed to the enhanced visible light absorption, efficient charge carriers separation and transfer between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO.

Keywords: heterostructure, thin film, iron oxide, copper oxide, dip-coating

Classification numbers: 2.00, 4.00, 4.10, 5.01, 5.11

## 1. Introduction

Nanotechnology is an emerging multidisciplinary area rooted in basic sciences such as physics, chemistry and biology [1, 2]. Nanotechnology is mainly concerned with synthesis of metal oxide nanoparticles of variable sizes, shapes, chemical compositions and controlled dispersity [3, 4] for their fascinating applications in various fields; including, chemical sensors, photocatalysis, electrochemistry, energy science, electronics, food technology, health care, mechanics, optical devices, pharmaceuticals, space industry and textile industry

[5–12]. Nanostructure synthesis is mediated by physical, chemical and green methods [7–18].

In recent years, the band gap engineering has been successfully applied, particularly in reducing the band gap energy and increasing the visible light absorption of semiconductors, using various transition metals [19] because nearly a half of solar spectrum belongs to visible light [20]. Semiconductor-based photocatalysts can be joined together as heterostructure with a unique interface that leads to the effective separation and transfer of the photogenerated charge carriers, suppressing the recombination of electron-hole pairs



## Fabrication and characterization of copper (II) oxide/iron (III) oxide thin film heterostructures for trace arsenic (III) removal in water

Elizabeth C. Pastrana<sup>a,\*</sup>, Steven J. Loarte<sup>a</sup>, Carlos D. Gonzales-Lorenzo<sup>b</sup>, Roxana Y.P. Alta<sup>c</sup>, Hugo A. Alarcón<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

<sup>b</sup> Institute of Physics, University of São Paulo, Rua do Matão, Travessa R, 187, CEP 05508-090 São Paulo, SP, Brazil

<sup>c</sup> Blomet Research Group, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Arsenic adsorption  
Copper oxide  
Heterostructure  
Iron oxide  
Thin film

### ABSTRACT

In this study, nano-heterostructures based on copper (II) oxide/iron (III) oxide (CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films were fabricated by a dip-coating technique using aqueous solutions. The heterostructures were deposited on fluorine-doped tin oxide glass substrates varying the CuO film thickness. From a detailed characterization using Fourier transform-infrared and X-ray diffraction the formation of CuO (tenorite)/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) was demonstrated. Atomic force microscopy provided valuable information on the growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystals in the heterostructure with a conical-shaped surface. Meanwhile, the field emission scanning electron microscopy cross-section images confirm the formation of well-defined CuO layers under the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers. The optical band gap energies for the heterostructures obtained were estimated from the diffuse reflectance spectra and ranged from 1.41 to 1.51 eV. Photoluminescence analysis revealed an improved separation and faster transfer of photogenerated electrons and holes for the heterostructures. The removal of arsenic from an aqueous solution was achieved through the direct adsorption for As(III) and visible light oxidation to As(V). An enhancement of removal efficiency of As(III) for the heterostructures fabricated compared to pristine oxides was obtained.

### 1. Introduction

Arsenic contamination in natural water has become one of the most serious health problems in recent years [1,2], due to its high toxicity and carcinogenicity [2]. Arsenic is present in four different oxidation states: (-III), (0), (III), and (V) [3], being arsenate (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) and arsenite (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) the two inorganic forms present in natural waters [4]. Species formed by As(V) are presented just as AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> under oxidizing conditions (aerobic environments) [5], meanwhile As(III) appear as As(OH)<sub>3</sub>, As(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>2</sub>OH<sup>2-</sup> and AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> species under reducing conditions (anaerobic environments) [6]. Furthermore, As(III) species are more soluble, toxic, and difficult to immobilize compared to the oxidized form As(V) [7], thus they demand more attention.

To date, various technologies have been developed to remove arsenic [8–10]. Among these techniques, adsorption is one of the most approaches used for these purposes [11,12]. Ferric oxides are highly preferred for arsenic removal (especially for arsenate), owing to its high affinity to arsenic, ease of synthesis, low cost, and nontoxicity [13–15].

In particular, Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which is an n-type semiconductor with a narrow bandgap of 1.9–2.2 eV, has a greater potential for contaminant adsorption due to its stability [16]. However, the low affinity and photocatalytic activity of iron oxide-containing adsorbents toward As(III) make necessary the effective elimination of arsenic in water under irradiation of visible light [15]. Therefore, it is a challenge to develop efficient, reliable and economical adsorbent for As(III) removal through photooxidation and adsorption.

Copper oxide is a p-type semiconductor with a narrow bandgap of 1.3 to 2.21 eV [17], previous studies investigated their high photoactivity with a theoretical photocurrent density of 35 mA/cm<sup>2</sup> [18]. Their photoconductive and photochemical properties have made CuO a good candidate for the fabrication of heterostructures [19,20]. Moreover, CuO is an effective arsenic adsorbent because it works at a large pH and not have interferences in the presence of competing anions [21].

Recent works reported an enhancement in photoelectrochemical and photocatalytic performance of hematite nanostructures by Cu-doping [22,23]. In addition,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is also used together with CuO

\* Corresponding author.

E-mail address: [epastrana@uni.edu.pe](mailto:epastrana@uni.edu.pe) (E.C. Pastrana).

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138440>

Received 21 July 2020; Received in revised form 18 October 2020; Accepted 14 November 2020

Available online 20 November 2020

0040-6090/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## DESIGNING AND FABRICATION OF A LOW-COST DIP-COATER FOR RAPID PRODUCTION OF UNIFORM THIN FILMS

David A. Castillo-Vilcatoma<sup>a</sup>, Steven J. Loarte<sup>a</sup>, Arturo A. Fernandez-Chillce<sup>a</sup>, Elizabeth C. Pastrana<sup>b,c,\*</sup> and Roxana Y. Pastrana<sup>a</sup><sup>a</sup>Biomet Research Group, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú<sup>b</sup>Center for the Development of Advanced Materials and Nanotechnology, Universidad Nacional de Ingeniería, P.O. Box 31-139, Av. Túpac Amaru 210, Lima, Perú

Recebido em 27/04/2021; aceito em 16/07/2021; publicado na web em 10/08/2021

In this work, a self-made dip-coater equipment was developed for the fabrication of thin films. The assembly of the apparatus was carried out using simple mechanical and electronic pieces, recycle parts, and spending an inexpensive budget suitably. The production, software design, and features of the device were focused on the sol-gel dip-coating method, which involves gravitational draining and drying processes, as well as continued condensation reactions. The dip-coater was based on the Arduino microcontroller and a step motor. The immersion speed in the solution, the waiting time, and the withdrawal process were typed by a digital control panel, where the optimal range found for speed was 0.1 – 6.0 mm s<sup>-1</sup> without vibration interferences. The total fabrication cost of the fabricated dip coater was less than 100 USD and the assembly process was not complicated. Finally, the performance of the dip-coater was evaluated through the deposit of copper oxide and iron oxide films on fluorine-doped tin oxide glass substrates layer by layer. The field emission scanning electron microscopy cross-section images confirm the formation of thin films with thickness in the nanoscale range, with good stability and sameness achieved through the control thickness during the dip-coating method under ambient conditions.

Keywords: laboratory equipment; computer-based learning; nanotechnology; materials science.

## INTRODUCTION

The dip-coater is coating equipment that uses the liquid deposition technique employed in research and industrial production of hybrid, inorganic, and polymeric thin films with controlled thickness.<sup>1</sup> A thin film can be explained as a layer of material, where the thickness ranges from fractions of a nanometer to few micrometers.<sup>2</sup> The thin films fabricated by the dip-coating technique are used in many fields of application such as electronics, optics, photocatalysis, among others.<sup>3</sup> This technique involves complex chemical and physical variable parameters. The coated, as well as the thickness and morphology of films, were governed by various parameters such as immersion time, withdrawal speed, cycles of recovering, density, viscosity, surface tension, substrate surface, and evaporation conditions of precursors solutions.<sup>4</sup> Notwithstanding the many factors associated with the determination of the magnitude of the forces and how the equilibrium between them is reached, almost all of them are constant for a given specific solution. In the coating process, the thickness (h) of the films formed during dip coating is most closely given according to the Landau-Levich (Equation (1)), where c is a constant (0.944) dependent on the behavior of a solution, ρ is the density of the solution, γ is the surface tension at the liquid-air interface, and η is the viscosity of the solution. The value g is the gravitational constant and U is the withdrawal speed.<sup>5,6</sup>

$$h = c \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma^{1/3} (\rho g)^{1/2}} \quad (1)$$

Dip-coaters are the most used instruments for the fabrication of thin films in many laboratories, providing homogeneous and smooth films. Indeed, a dip coater is useful to deposit thin films with desired

features related to film thickness, homogeneity, and reproducibility.<sup>7</sup> Therefore, this equipment becomes important as the key to the production of high-quality thin films easily. At present, the classical dip coaters for research are commercially affordable although rather expensive (typically between 2000 – 4000 USD). Besides, the budget reported cost by other laboratories for the fabrication of a homemade dip coater was not less than 250 USD.<sup>8</sup> Likewise, an additional expense is required for their maintenance or repair, which limits their use in no specialized laboratories.

Recently, special attention has been focused on the use of microcontroller boards such as Arduino for the fabrication of low-cost laboratory equipment.<sup>9</sup> Arduino is one of the most popular open-source computing hardware platforms with permissive licenses that can be freely redistributed and modified by anyone, usually a low cost to scientific instrumentation.<sup>10-12</sup> Arduino permits more easily programming and manipulation than other equipment.<sup>13</sup>

Based on the above considerations, the present paper mainly focused on a low-cost and portable dip-coater fabricated using the Arduino as a microcontroller and a recycled step motor from a printer. The assemble dip coater worked with immersion and withdrawal speed in the range of 0.1 – 6.0 mm s<sup>-1</sup> with a power supply of 12 V. The system can be set, through portable electronic devices, independently for two modes of operation: manual and automatic. The fact of not using a computer it makes be more accessible and practical than other dip-coater reported.<sup>14,15</sup>

In order to confirm our self-build device performance and that its use in this research produces thin films (h in nanometers), copper oxide (CuO) and iron oxide (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) films were fabricated onto fluorine-doped tin oxide glass (FTO) substrates, obtaining high-quality thin films. Finally, the accurate description and construction of dip-coater equipment for less than 100 USD was reported.

\*e-mail: epastrana@uni.edu.pe

conference series LLC Ltd



# POSTER PRESENTATION Certificate

Conference Series LLC Ltd and the Editors of *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology* and *Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery* wish to thank

Prof/Dr/Mr/Ms. **Elizabeth Carmen Pastrana Alta**

National University of Engineering, Peru

for her Poster Presentation on

*"Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO thin films for arsenic removal from water"*

at the "23<sup>rd</sup> International Conference on

**Nanomaterials Science & Nanoengineering & Technology"**

held during April 18-19, 2018 in Las Vegas, USA

Xudong Huang  
Harvard Medical School, USA





<https://nanoandesred.com/>



Hereby we certify that the work

### **“Síntesis y caracterización de nano-heteroestructuras de CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 2D: estudio de la disposición y espesor en sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y su aplicación en la remoción de arsénico en aguas”**

Submitted by

**Elizabeth Pastrana, Steveen Loarte , Dunwei Wang and Hugo Alarcón**

Was presented in Oral form at the International Workshop “Nanoandes Perú 2020”, from 26th to 27th of November 2020, in its virtual version.

Alain Ibanez  
Coordinación Francesa, Red Nanoandes  
Université Grenoble, France

Juan M. Rodriguez  
Organizador, Red Nanoandes  
Universidad Nacional de Ingeniería

César Costa Vera  
Coordinador Red NanoAndes  
Escuela Politécnica Nacional, Ecuador

