

# TiO<sub>2</sub> OBTENIDO POR ABLACIÓN LÁSER Y SU RESPUESTA EN MEDIO ALCALINO PARA LA REACCIÓN DE DESPRENDIMIENTO DE OXÍGENO.

Jiménez-Becerril J., Escobar-Alarcón L. y Fernández-Valverde S. M.

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Carr. Méx.-Tol., S/N. Km. 36.5. La Marquesa, Ocoyoacac, Méx, CP 52750. [jjb@nuclear.mx](mailto:jjb@nuclear.mx), [lae@nuclear.inin.mx](mailto:lae@nuclear.inin.mx), [smfv@nuclear.inin.mx](mailto:smfv@nuclear.inin.mx)

## Resumen

El desempeño de los materiales fotoelectrocatalizadores depende por un lado de la estructura de la red cristalina y de sus propiedades superficiales, las cuales a su vez están determinadas por el método de preparación del material. En este trabajo se presenta la técnica de ablación láser para obtener películas delgadas de dióxido de titanio sobre vidrio recubierto con óxido de estaño. Los análisis realizados mostraron películas homogéneas, una de óxido de titanio amorfo con un ancho de banda de 3.43 eV y la otra con estructura anatasa con una energía de banda de 3.41 eV. La fotorespuesta para el desprendimiento de oxígeno fue mejor para la anatasa. En medio 0.1M de KOH se encontró corrosión en las películas.

## 1. Introducción.

La fotoconversión de la energía solar se puede realizar en celdas secas o con agua. En las primeras se convierte la energía del sol directamente en electricidad y en las segundas se descompone el agua en hidrógeno y oxígeno. Este proceso es llamado fotoelectrólisis y es un área en la cual se realiza mucha investigación para la obtención de materiales semiconductores capaces de descomponer el agua directamente sin la intervención de otra fuente de electricidad<sup>1,2</sup>. La ventaja de la obtención del hidrógeno es poder almacenar las energías renovables e intermitentes como la solar. Los semiconductores que se utilizan actualmente en las celdas solares son aquellos que tienen una buena fotorespuesta, entre otros el InP, CdTe y GaAs y el silicio. La mayoría de ellos no pueden ser utilizados en medios acuosos ya que no son estables y necesitan de una capa protectora. Como ejemplo: el CuInSe<sub>2</sub> con una capa protectora de

rutenio es estable en medio ácido<sup>3</sup>. Los óxidos semiconductores también presentan una buena respuesta para la fotoelectrólisis del agua entre ellos tenemos el WO<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub>. En éste último material se han realizado una gran cantidad de estudios en diferentes áreas y en especial en fotoelectrólisis desde los reportes de Fujishima y Honda. Se sabe además que el método de obtención es muy importante para las propiedades de los materiales, ya que tanto el tamaño de partícula como el tipo de estructura cambian completamente las propiedades. La técnica de ablación láser para la obtención de capas delgadas presenta algunas ventajas sobre otras técnicas, durante el proceso de ablación de los materiales se guarda la estequiometría del compuesto y el método es limpio, simple y se puede controlar el espesor de la película que se deposita. En este trabajo se presenta la obtención por ablación láser de películas de TiO<sub>2</sub> en fase amorfa y en fase anatasa y se muestra su desempeño en la reacción de desprendimiento de

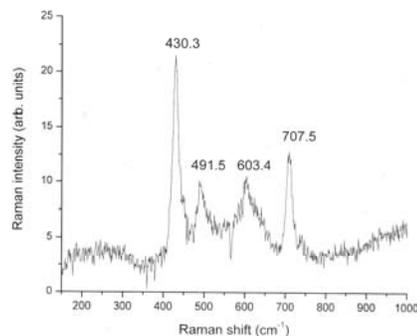
oxígeno en soluciones de KOH (0.1, 0.5 y 1 M).

## 2. Condiciones experimentales

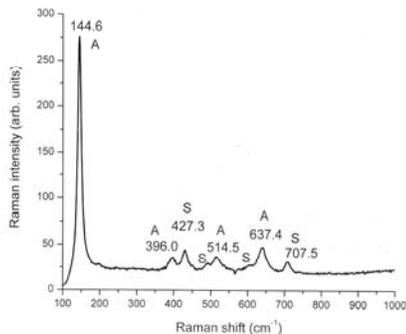
Para obtener un material conductor, se realizó primero el depósito de óxido de estaño y posteriormente el de óxido de titanio. Para ello se prepararon pastillas de 5 mm de espesor y 20 mm de diámetro de óxido de estaño y de óxido de titanio. Las placas de vidrio, donde se depositaron los óxidos de estaño y de titanio, se limpiaron con acetona y agua destilada; el depósito se realizó con un láser de Nd:YAG (1064 nm), en una cámara de vacío. Las películas se caracterizaron por espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Spex 1403, las señales se detectaron con un fotomultiplicador. La espectroscopía UV-Vis se utilizó para la determinación de la energía del ancho de banda prohibida de las muestras, como se reportó anteriormente<sup>3</sup>. Las respuestas electroquímicas para el desprendimiento de oxígeno se obtuvieron en una celda electroquímica de doble compartimiento fabricada de vidrio, los compartimientos están separados por una membrana de nafión y tienen una capacidad de 80 mL., Una solución de KOH 0.5 M, 50 mL, se colocó en el compartimiento del electrodo de trabajo y en el de referencia (Hg/HgO/KOH 0.5M). 50 mL, de una solución de HCl 0.5 M, se pusieron en el compartimiento del contraelectrodo (alambre de platino). La celda tiene además una ventana de cuarzo para la iluminación de los electrodos de trabajo. La temperatura varió entre 15 y 18 grados centígrados. La iluminación se hizo con una lámpara de Xenón de 1000 watts. La intensidad de la iluminación fue de 45 mW/cm<sup>2</sup> y se usó además la luz del día. Las medidas del desempeño fotoelectroquímico en la luz y en la oscuridad, de las placas de óxido de titanio, se realizaron en un potenciostato galvanostato EG&G modelo 273 A.

## 3. Resultados y discusión

Los análisis realizados a las películas depositadas mostraron un material uniforme. En la figura 1 se muestra el espectro Raman de la película de óxido de estaño donde se observan las vibraciones correspondientes a la fase casiterita del óxido de estaño. El espectro Raman de la figura 2 corresponde a una película de óxido de titanio sobre el óxido de estaño, los picos de mayor intensidad que se observan revelan que se tiene al TiO<sub>2</sub> en la fase anatasa, se aprecian también los picos del óxido de estaño. Las energías del ancho de banda fueron: 3.83 eV para el óxido de estaño, 3.43 eV para la película de óxido de titanio amorfo y de 3.41 eV para la película de óxido de titanio con estructura anatasa. Las películas obtenidas se encontraban perfectamente adheridas al soporte.

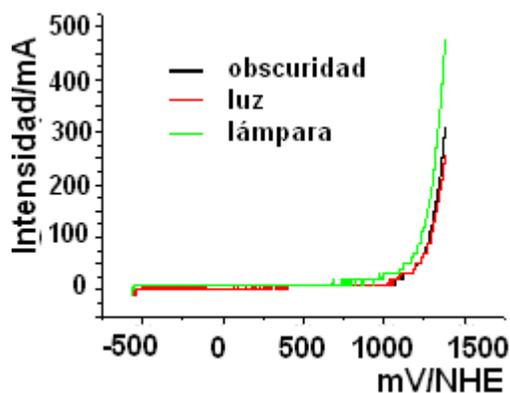


**Figura 1.** Espectro Raman del óxido de estaño obtenido por ablación láser

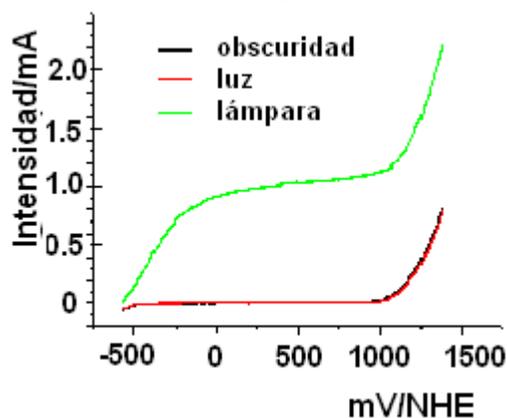


**Figura 2.** Espectro Raman del óxido de titanio en fase anatasa.

El desempeño electroquímico de las películas de óxido de titanio amorfo y con estructura de anatasa fueron similares para los medios de KOH 0.5 y 1.0 M, no así el desempeño fotoelectroquímico. La figura 3 muestra los resultados de la película amorfa de óxido de titanio en medio de KOH 0.5M y la figura 4 presenta los resultados del óxido de titanio en forma anatasa en la misma concentración de hidróxido de potasio. Allí se observa claramente que no existe ninguna fotorespuesta en la película amorfa y si en la película con la estructura de anatasa. Los resultados para las soluciones de KOH 0.1 M no han sido incluidos por haberse encontrado la corrosión de los óxidos.



**Figura 3.** Desempeño fotoelectroquímico de la película de  $TiO_2$ , amorfo en una solución de KOH 0.5 M.



**Figura 4.** Desempeño fotoelectroquímico del  $TiO_2$ , con estructura anatasa en una solución de KOH 0.5 M.

Vale la pena señalar que los valores obtenidos son equivalentes a los reportados por Kam y Sirvasata<sup>5</sup>.

#### 4. Conclusiones

La técnica de ablación láser permitió la obtención de una película delgada de óxido de titanio con estructura de anatasa que tiene una buena adherencia a la película conductora del óxido de estaño. El sistema obtenido presentó una buena fotorespuesta en medio de hidróxido de potasio 0.5 y 1 M. Esta técnica puede ser muy importante para el desarrollo de materiales semiconductores para fotólisis del agua.

#### 5. Agradecimientos

Esta investigación forma parte del proyecto CB-606 del ININ.

#### 6. Referencias

- <sup>1</sup>Gloeckler M, Sites JR (2005) "Band-gap grading in  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells. *J. of Phys and Chem.of Solids.* 66, 1891
- <sup>2</sup>Bauer S., Kleber S. and Schmuki P. (2006) " $TiO_2$  nanotubes: Tailoring the geometry in  $H_3PO_4/HF$  electrolytes" *Electrochemistry Comm.* 8, 1321
- <sup>3</sup>Haro Poniatowski E. Rodríguez Talavera R. De la Cruz Heredia M. cano-Corona O. (1994) "Crystallization of nanosized titania particles prepared by sol-gel process" *J.. Mater. Research.* 9(8), 2102
- <sup>4</sup>López-Alanis A., Vargas-Garcia J.R, R. Rivera, Fernández-Valverde SM (2002) "Protective Ruthenium Thin films on  $CuInSe_2$  for hydrogen evolution in acidic media" *Int. J. of Hydrogen Energy.* 27,143.
- <sup>5</sup>Karn RK, Sirvasata ON. (1999). "On the synthesis of nanostructured  $TiO_2$  anatasa phase and the development of the photoelectrochemical solar cell". *Int. J. of Hydrogen Energy.* 24, 27