



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



**“ESTUDIO DEL MECANISMO DE DISOCIACIÓN DE LA
MOLÉCULA DE H₂O SOBRE SUPERFICIES DE Fe₂O₃”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:
KARLA SILVÁN DÍAZ**

**N. DE CONTROL:
D22280273**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO**

**CODIRECTOR DE TESIS:
DR. HUGO ROJAS CHÁVEZ**

METEPEC, MÉXICO, ENERO 2026



“Estudio del mecanismo de disociación de la molécula de H_2O sobre superficies de Fe_2O_3 ”



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, 19/Diciembre/2025
DEPI-3200-706/2025

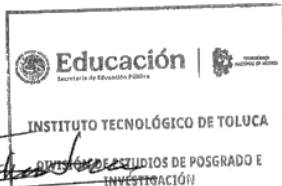
KARLA SILVÁN DÍAZ
CANDIDATA AL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTE

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis Titulado: “**ESTUDIO DEL MECANISMO DE DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE H_2O SOBRE SUPERFICIES DE Fe_2O_3** ”, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda al envío del trabajo final vía correo Institucional.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica
“Educación, integridad y ciencia”



JORGE SÁNCHEZ JAIME
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
JSJ/mccl



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLOGÍA
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 19/Diciembre/2025
DEPI-3200-705/2025

DR. JORGE SÁNCHEZ JAIME
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la Tesis denominada “**ESTUDIO DEL MECANISMO DE DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE H_2O SOBRE SUPERFICIES DE Fe_2O_3** ”, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta la **C. KARLA SILVÁN DÍAZ** con número de control **D22280273** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO
DIRECTOR DE TESIS

DR. HUGO ROJAS CHÁVEZ
CODIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
REVISORA DE TESIS

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO
REVISOR DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ
REVISORA DE TESIS

ccp. Archivo
JSJ/mcd



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico 5/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52549, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Agradecimientos

Al doctor en filosofía, ciencia y tecnología de materiales Guillermo Carbajal Franco, por todo su conocimiento que generosamente compartió, así como sus valiosas enseñanzas, que han dejado una profunda huella en mi formación profesional y personal.

Agradezco de todo corazón sus consejos siempre tan oportunos y certeros, pero, sobre todo, agradezco su paciencia y confianza en mi trabajo. Gracias por no dejarme desistir cuando las dificultades parecían insuperables y por recordarme que la perseverancia es parte fundamental de la investigación. Es una persona admirable, un ejemplo de compromiso y siempre contará con mi más profundo respeto, gratitud y admiración ¡Gracias!

Al doctor en ciencias Hugo Rojas Chávez, por su invaluable guía, paciencia y constante disposición a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación. Agradezco profundamente sus enseñanzas, por cada una de sus acertadas observaciones, pero sobre todo constructivas, agradezco profundamente todo el compromiso constante que demostró para fortalecer mi formación académica y profesional. Su guía fue fundamental para el logro de los objetivos de esta investigación, su ejemplo y dedicación y sobre todo su rigor científico constituye una inspiración en mi desarrollo. ¡Gracias!

Agradezco el apoyo económico recibido por parte del SECIHTI, ya que gracias a su apoyo me fue posible realizar este trabajo de investigación y al Instituto Tecnológico de Toluca por permitirme ser parte del posgrado en Ciencias Ambientales. Agradezco a los laboratorios del Instituto Tecnológico de Toluca por brindarme en su momento los materiales y equipos necesarios para llevar a cabo la investigación.



Dedicatoria

A la memoria de mi madre Margarita y de mi hermano Álvaro, quienes descansan en paz. Sé que desde el cielo me acompañan. ¡Los amo donde quiera que estén!

A mi padre, por ser un ejemplo de fortaleza, dedicación y amor incondicional. Gracias por creer siempre en mí, por impulsarme a alcanzar mis metas y por estar presente en cada paso de mi vida. Tu apoyo constante y tus enseñanzas han sido una guía invaluable. Gracias también por todo lo que haces no solo por mí, sino por tus nietos, a quienes les transmites el mismo amor, valores y sabiduría que siempre me has dado. ¡Gracias Pa!

A mi esposo, gracias por tu apoyo incondicional, por caminar a mi lado en cada paso de este camino. Tu amor y fortaleza han sido un pilar fundamental para que este logro fuera posible. ¡Gracias por creer en mí incluso en los momentos más difíciles!

A mis hijos, mi mayor inspiración y motivo para seguir adelante. Ustedes son la razón de cada esfuerzo y la luz que guía mis días.

Todo lo que hago, lo hago por ustedes, con todo mi amor.

¡Los amo profundamente!



Resumen

Este trabajo de investigación toma en consideración la creciente necesidad de encontrar alternativas sostenibles para la producción de energía. Ésta ha aumentado significativamente y se proyecta que seguirá creciendo, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes renovables para la generación de energía limpia, motivo por el cual, este trabajo, se enfoca en la fotoquímica del agua, por jugar un papel fundamental e importante para la generación de hidrógeno.

Se estudian las propiedades electrónicas y estructurales de la hematita (α -Fe₂O₃) impurificada con níquel, mediante modelado computacional debido a que la química en la superficie es un factor crítico que afecta la eficiencia fotocatalítica de la hematita y es conveniente estudiarla teóricamente. En este sentido, se investiga sistemáticamente el mecanismo de disociación en planos superficiales de la hematita impurificada con níquel, ahondando en la cinética de reacción de la disociación del agua y en la generación de hidrógeno. Con la ayuda del modelado computacional se determinó que las superficies de la hematita tanto prístina como impurificada siguen el camino de quimisorción. Además, se muestran resultados de niveles de energía en los que los electrones pueden moverse con mayor facilidad.

Debido a sus propiedades electrónicas, se propone el uso de la hematita como catalizador en el proceso de fotodisociación del agua, aunque su uso presenta algunos desafíos, tales como, poca conductividad electrónica y reacción de evolución/generación de oxígeno con cinética lenta. Derivado de esos desafíos se propone impurificar la hematita con níquel y analizar sus propiedades, con el objetivo de mejorar su desempeño en la producción de hidrógeno. En este trabajo se aplican dos enfoques: teórico y experimental. Mediante el primero, se realizará el modelado computacional para estudiar sus propiedades electrónicas y estructurales, para determinar el mecanismo de disociación. Adicionalmente, los resultados teóricos validarán y complementarán los hallazgos experimentales obtenidos mediante diversas técnicas de caracterización aplicadas a los materiales correspondientes.

El enfoque experimental del estudio del mecanismo de disociación de agua comienza con la preparación de las superficies de hematita modificadas con níquel. Las cuales, funcionan como foto-catalizadores y electrodos en una celda electroquímica. Las soluciones precursoras de



NiCl₂·6H₂O y FeCl₃·6H₂O, ambas a una concentración de 0.1 M, fueron depositadas sobre sustratos metálicos de acero grado comercial (ASTM A792 Zn–Al) mediante la técnica de recubrimiento por centrifugado (spin–coating) para la obtención de películas delgadas. Posteriormente se utilizaron tratamientos térmicos a 500 °C durante 2 h con la finalidad de obtener hematita en su fase α .

La caracterización superficial se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva, dichas técnicas confirmaron la presencia de Al, Zn, O, Ni y Fe, elementos propios del sustrato. Además, se observó una morfología homogénea con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 0.25 μm .

Las pruebas electroquímicas se realizaron bajo luz UV de 360–385 nm para inducir la fotodisociación y evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras. Entre los resultados se destacan desfases y cambios notorios en la intensidad de corriente en el fotocatalizador debido a la interacción con el agua y la radiación electromagnética. La medición y el análisis preciso de las propiedades fisicoquímicas, tales como, eficiencia del material para acelerar las reacciones electroquímicas y el rango de potencial eléctrico, sentaron las bases para establecer mejoras en las respuestas electroquímicas, demostrando que, a mayor corriente, mayor velocidad de reacción electroquímica.

Esta propuesta es una alternativa en pro de disminuir el uso de combustibles fósiles, los cuales dan lugar a la emisión continua de gases de efecto invernadero y, por ende, problemas ambientales críticos. Por lo que la investigación pretende contribuir al desarrollo de energía limpia mitigando el impacto ambiental que ocasionan los combustibles fósiles.



Abstract

This research work considers the growing need to find sustainable alternatives for energy production. The global energy demand has increased significantly and is expected to continue rising, driving the search for renewable sources to generate clean energy. For this reason, this study focuses on the photochemistry of water, which plays a fundamental and essential role in hydrogen generation.

The electronic and structural properties of hematite (α -Fe₂O₃) doped with nickel were studied through computational modeling, since surface chemistry is a critical factor that affects the photocatalytic efficiency of hematite and is therefore suitable for theoretical investigation. In this context, the dissociation mechanism on nickel-doped hematite surface planes was systematically analyzed, delving into the reaction kinetics of water dissociation and hydrogen generation. Computational modeling revealed that both pristine and doped hematite surfaces follow a chemisorption pathway. In addition, energy level analyses indicated the states in which electrons can move more easily.

Due to its electronic properties, hematite (α -Fe₂O₃) is proposed as a catalyst in the water photodissociation process. However, its use presents some challenges, such as low electronic conductivity and slow oxygen evolution/generation reaction kinetics. To address these limitations, nickel doping of hematite was proposed and its properties analyzed, aiming to improve its performance in hydrogen production. Two approaches were applied in this work: theoretical and experimental. Computational modeling was performed to study the electronic and structural properties and to determine the dissociation mechanism. Additionally, theoretical results were contrasted through comparison with various characterization techniques applied to the corresponding materials.

The experimental approach to studying the water dissociation mechanism began with the preparation of nickel-modified hematite surfaces, which served as photocatalysts and electrodes in an electrochemical cell. Precursor solutions of NiCl₂·6H₂O and FeCl₃·6H₂O, both at a concentration of 0.1 M, were deposited onto commercial-grade ASTM A792 Zn-Al alloy-



coated steel substrates using the spin-coating technique to obtain thin films. Subsequently, thermal treatments were carried out at 500 °C for 2 hours to achieve phase α of hematite.

Surface characterization was performed using Scanning Electron Microscopy combined with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. These techniques confirmed the presence of elements such as Al, Zn, O, Ni, and Fe expected components of the material. The morphology analysis revealed homogeneous structures with an average particle size of approximately 0.25 μm .

Electrochemical tests were conducted under ultraviolet light with a wavelength between 360 and 385 nm to promote photodissociation reactions and to determine the photocatalytic activity of the samples. The results showed phase shifts and notable changes in current intensity in the photocatalyst due to its interaction with water and electromagnetic radiation. The precise measurement and analysis of physicochemical properties, such as the material's efficiency in accelerating electrochemical reactions and its electrical potential range provided a basis for improving electrochemical responses, demonstrating that higher currents correlations with faster electrochemical reaction rates.

This proposal represents an alternative aimed at reducing the use of fossil fuels, which are responsible for the continuous emission of greenhouse gases and, consequently, critical environmental problems. Therefore, this research seeks to contribute to the development of clean energy by mitigating the environmental impact of fossil fuels.



Índice General

Introducción.....	14
1. Fundamentos teóricos	17
1.1 Fotodisociación del agua.....	17
1.2 Electroquímica y celda electroquímica para la fotodisociación.....	18
1.3 Catálisis y catalizador	20
1.4 Hematita como catalizador.....	21
1.5 Síntesis de hematita	23
1.6 Impurificado de hematita con níquel	24
1.7 Modelado por primeros principios	24
1.7.1 Teoría Funcional de la Densidad	25
1.8 Modelado de superficies catalíticas.....	26
1.9 Cálculo de energías de interacción	26
1.10 Modelado molecular con <i>Materials Studio</i>	28
1.10.1 CASTEP	29
1.11 Modelado molecular de la interacción Fe ₂ O ₃ /Ni–H ₂ O	30
1.12 Comparación teórico–experimental.....	31
1.13 Técnicas de caracterización de materiales	32
1.13.1 Microscopia electrónica de barrido.....	33
1.13.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa	33
1.13.3 Espectroscopia UV-Vis	34
1.13.4 Difracción de rayos X.....	35
1.13.5 Voltamperometría cíclica	36
2. Metodología.....	38
2.1 Preparación de las muestras	38
2.1.1 Nomenclatura de las muestras	38
2.2 Sustratos.....	39
2.3 Depósito de soluciones de hidróxido de hierro	40
2.4 Caracterización de las muestras	40
3.4.1 Espectroscopia UV–Vis.....	40
2.4.2 SEM y EDS.....	41



2.4.3 Voltamperometría	42
2.5 Modelado molecular	43
2.5.1 Determinación de la superficie	44
2.5.2 Parámetros de simulaciones.....	44
2.5.3 Construcción de superficie de hematita.....	44
2.5.4 Localización de sitios de adsorción.....	45
2.5.5 Cálculo de la energía de adsorción.....	45
2.5.6 Cálculo de propiedades electrónicas	46
2.5.7 Transporte electrónico.....	47
3. Resultados y discusiones	48
3.1 Determinación de las superficies.....	48
3.2 Adsorción	49
3.3 Posicionamiento de la molécula de agua	51
3.4 Propiedades electrónicas	53
3.5 Transporte electrónico y curvas I–V	56
3.6 Morfología mediante SEM y EDS	58
3.7 Espectroscopia UV-Vis y ancho de banda.....	67
3.8 Difracción de rayos X.....	71
3.9 Voltamperometría.....	75
4. Conclusiones.....	79
5. Referencias	83



Índice de Figuras

Figura 1 Disociación de dos moléculas de agua dando lugar a dos especies iónicas	17
Figura 2 Electrólisis del agua.	18
Figura 3 Celda fotoelectroquímica.	20
Figura 4 Reacción con y sin el uso de catalizador.....	21
Figura 5 Modelo estructural de la hematita.....	22
Figura 6 Preparación de nanopartículas por precipitación	23
Figura 7 Modelo estructural del níquel.	24
Figura 8 Representación gráfica de la DFT.....	25
Figura 9 Celda de Ni (111), y el conjunto de átomos para determinar energías de adsorción..	28
Figura 10 Efectos producidos por el haz de electrones usando en caracterización SEM.	33
Figura 11 Espectrómetro de dispersión de energía (EDS)	34
Figura 12 Representación esquemática de la técnica UV-Vis.....	35
Figura 13 Representación esquemática de la geometría involucrada en la espectroscopia	36
Figura 14 Representación esquemática de la celda con potenciostato	37
Figura 15 Representación esquemática del método de síntesis y depósito de las películas	39
Figura 16 Representación esquemática del sustrato ASTM A729 utilizado.....	39
Figura 17 Representación esquemática del depósito, secado y tratamiento térmico.....	40
Figura 18 Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220	41
Figura 19 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV	42
Figura 20 Estructuras atómicas de a) óxido de níquel y b) hematita	43
Figura 21 Superficie de hematita dentro de la celda unitaria	45
Figura 22 Celda empleada para la ubicación óptima de la molécula de agua.....	46
Figura 23 Islas atómicas con cadena de átomos de hidrógeno como electrodos.....	47
Figura 24 Celdas unitarias con superficies de hematita: a) (104), b) (111) y c) (110)	48
Figura 25 Estructuras atómicas optimizadas con la colocación de la molécula de H ₂ O	49
Figura 26 Celdas unitarias con átomos de: a) Ni y b) Fe.	50
Figura 27 Superficie de hematita mostrando sitios favorables de adsorción	51
Figura 28 Celda unitaria reorientada de hematita, tomada como base para generar superficies	52



Figura 29 Sitios favorables de adsorción y la ubicación de las moléculas de H ₂ O.....	52
Figura 30 Gráficos PDOS de los átomos de hierro y su disposición de átomos	55
Figura 31 Islas atómicas resultantes para estudio de transporte de carga y Curvas I-V.....	56
Figura 32 Resultados: a) estados de transmisión y b) corriente vs voltaje aplicado en islas	58
Figura 33 Electrodo-UNT (ASTM A279).....	59
Figura 34 Fotografía a) del Electrodo- UNT	59
Figura 35 Micrografía del Electrodo-Fe-Fe	60
Figura 36 Espectro EDS del análisis del Electrodo-Fe-Fe	61
Figura 37 Fotografía del a) Electrodo- UNT y b) Electrodo-Ni-Ni.....	62
Figura 38 Micrografías SEM del Electrodo-Ni-Ni que muestran la microestructura a diferentes aumentos.....	63
Figura 39 Espectro EDS del análisis del Electrodo-Ni-Ni	64
Figura 40 Fotografía a) del Electrodo-UNT y b) del Electrodo-Ni-Fe.....	65
Figura 41 Imágenes SEM que muestran la microestructura a diferentes magnificaciones del electrodo-Ni-Fe.....	66
Figura 42 Espectro EDS del análisis del Electrodo-Ni-Fe	67
Figura 43 Espectro de absorbancia UV-Vis del Electrodo-Fe-Fe, Electrodo-Ni-Ni, Electrodo-Ni-Fe	68
Figura 44 Ancho de banda mediante espectroscopia por derivadas para Electrodo Fe-Fe.....	69
Figura 45 Ancho de banda mediante espectroscopia por derivadas para Electrodo Ni-Ni.....	70
Figura 46 Ancho de banda mediante espectroscopia por derivadas para Electrodo Ni-Fe.....	71
Figura 47 Difracción de rayos X del Electrodo-UNT, con sus planos característicos	72
Figura 48 Difracción de Rayos X del Electrodo-Fe-Fe, con sus planos característicos	73
Figura 49 Difracción de Rayos X del Electrodo-Fe-Fe, con sus planos característicos	75
Figura 50 Voltamperograma para los electrodos: Electrodo-UNT (línea negra), Electrodo-Fe-Fe (línea roja), Electrodo-Ni-Ni (línea verde) con luz ultravioleta	76
Figura 51 Voltamperograma para los electrodos: Electrodo-UNT, Electrodo-Fe-Fe, Electrodo-Ni-Ni con y sin luz ultravioleta	77

Introducción

La demanda energética ha ido en aumento debido al enorme crecimiento de la población a nivel mundial, los avances tecnológicos industriales y el manejo y procesamiento de datos. En este sentido, se prevé que para el 2030 la demanda energética alcance los 30 TW de consumo de energía, sin embargo, las demandas de energía continúan siendo cubiertas principalmente por combustibles fósiles, lo que conlleva al uso excesivo de fuentes no renovables como el petróleo y gas natural; entre otros. El uso de combustibles fósiles da lugar a la emisión continua de gases de efecto invernadero (p. ej., dióxido de carbono (CO_2), dióxido de azufre (SO_2), etc.), teniendo como resultado problemas ambientales (Jamadar, 2024). Entre éstos, el calentamiento global se ha convertido en un problema ambiental crítico a nivel mundial.

De acuerdo con Santo et al. (2013), la crisis energética ha propiciado que las energías basadas en recursos renovables sean atractivas para las economías mundiales. En el 2010, las energías renovables contribuyeron con un 20% en la generación total de energía y para el 2035 se espera que la contribución sea del 35% (Park et al, 2018). Para impulsar alternativas sostenibles y respetuosas con el medio ambiente, se propone producir hidrógeno utilizando energía solar.

La electrólisis de agua es un proceso que se ha empleado durante más de 200 años, es un método sostenible con impacto ambiental mínimo, el cual puede ser alimentado con fuentes de energía renovables como la solar, por lo que es ideal para la producción de hidrógeno. De acuerdo con Jamadar et al. (2024), la electrólisis depende de forma directa de la fuente de alimentación para la oxidación o reducción del agua.

Sin embargo, Fujishima et al. (1972) afirman que la electrólisis del agua puede ocurrir incluso sin aplicar energía eléctrica. Para que se produzca la descomposición electroquímica del agua se requiere al menos 1.23 V. Se ha determinado que no se puede descomponer el agua directamente, sino por radiación con longitudes de onda inferiores a los 190 nm. Otra forma de obtener hidrógeno es mediante el uso de celdas electroquímicas para la división del agua, este método de producción y su posterior uso para producir energía eléctrica involucran cero emisiones de gases de efecto invernadero (Fujishima et al., 1972).

La combinación de factores ambientales y económicos ha propiciado que temas de interés científico y tecnológico ahora sean temas de relevancia a nivel político y social. Por tal motivo, existe una creciente necesidad de diseñar materiales con propiedades únicas para la obtención de hidrógeno. Sin embargo, éstos deben ser obtenidos con costos bajos de diseño, implementación y producción. Por ello, en este trabajo de investigación se estudia el proceso de fotodisociación de agua mediante un estudio acoplado teórico-experimental; es decir, experimentación rigurosa en el laboratorio que se complementa mediante modelado molecular.

El interés en desarrollar esta investigación se alinea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), particularmente con el ODS 7 que promueve el acceso a energía asequible y no contaminante, así como con el ODS 13 que enfatiza la acción frente al cambio climático. Por ello, se destaca la necesidad de diseñar nuevos materiales que optimicen la fotodescomposición del agua, el cual es un proceso prometedor para la producción de hidrógeno sin emisiones de gases de efecto invernadero.

Para que el proceso de fotodisociación sea más eficiente se requiere el uso de catalizadores, por ello, se propone trabajar con hematita (Fe₂O₃) por ser un candidato prometedor para esta tarea. De acuerdo con Snir et al. (2024), la hematita es uno de los materiales más estudiados como catalizador, sin embargo, tiene algunas desventajas. Por ejemplo, tiene una cinética lenta en el proceso electroquímico involucrado en la disociación del agua, tiene una configuración de energía en la que los electrones no son fácilmente excitables para el flujo de corriente, y la cantidad de voltaje que se genera al exponer el material a la luz es baja (Haijun et al., 2015). Diversos trabajos han estudiado la fotocorriente obtenida a través de la hematita, mediante experimentos y estudios teóricos, utilizando diversas simulaciones.

En la literatura existen estudios teóricos y experimentales sobre la fotodisociación de agua utilizando hematita. Sin embargo, trabajos teórico-experimentales sobre la hematita dopada o impurificada con diferentes materiales para la fotodisociación de agua son escasos. Por tal motivo, la originalidad de este trabajo radica en investigar el efecto del impurificado de la hematita con níquel depositado sobre electrodos comerciales. Mediante modelado molecular se construyen estructuras base, modelos tomados como referencia para determinar estructuras de



mínima energía para identificar los sitios activos, posteriormente se calcula la densidad de estados electrónicos y, en consecuencia, sus propiedades estructurales y electrónicas.

Además, con el propósito de diseñar un electrodo/catalizador de hematita dopada con níquel para aplicaciones en la generación de hidrógeno, el material se depositará en forma de películas delgadas sobre sustratos comerciales de acero metálico ASTM A792 Al–Zn. Se anticipa que la composición de este sustrato influya de manera favorable en las propiedades del electrodo o catalizador, las cuales serán caracterizadas en función de cómo el níquel impurificante de la hematita afecta el proceso de fotodisociación del agua, lo que permitirá complementar y convalidar los resultados teóricos.

1. Fundamentos teóricos

1.1 Fotodisociación del agua

De acuerdo con Aceves (2005), la disociación del agua puede dar lugar a dos especies iónicas principales: el ion hidronio (H₃O⁺) y el ion hidroxilo (OH⁻), como se ilustra en la Figura 1. El ion hidronio se forma cuando la molécula de agua acepta un protón, por lo tanto, funciona como ácido. Mientras que, el ion hidroxilo se genera cuando la molécula de agua pierde un protón, por lo tanto, funciona como base. En dicho proceso, mostrado en la reacción 1, el agua funciona como ácido cuando pierde o dona electrones y como base cuando los acepta (Aceves, 2005).

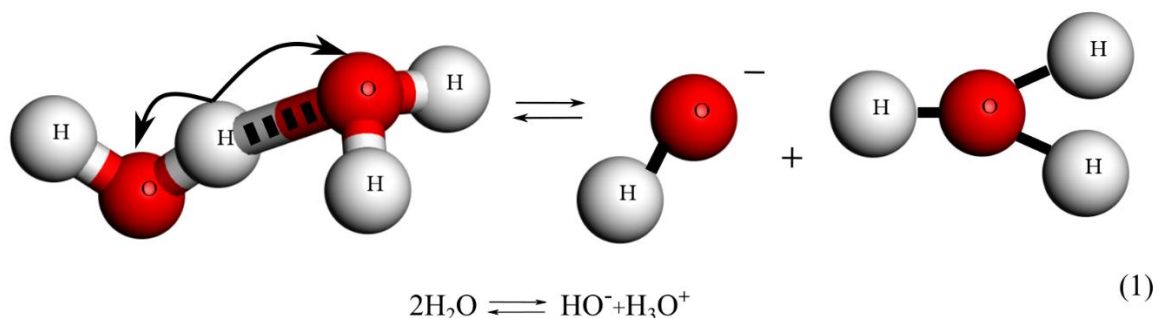
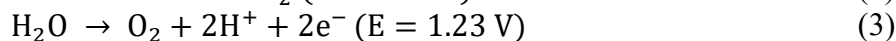
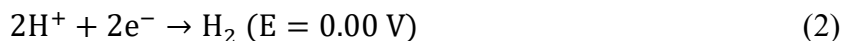


Figura 1 Disociación de dos moléculas de agua dando lugar a dos especies iónicas. Adaptada de: (Aceves, 2005)

Adicionalmente, Aceves (2005) propone que la disociación del agua es el proceso en el que la molécula es separada, dicho proceso puede ser estudiado y medido mediante diversas técnicas. La electrólisis del agua es una de las técnicas más empleadas actualmente para lograr su disociación. Dicha técnica consiste en sumergir dos electrodos en agua y aplicarles un potencial eléctrico. El proceso de electrólisis implica la separación de la molécula de agua en sus componentes básicos: hidrógeno y oxígeno; en el ánodo, dejando dos átomos de oxígeno ionizados, luego, los átomos de hidrógeno son atraídos hacia el cátodo como se observa en las siguientes reacciones químicas.



La Figura 2 muestra una representación gráfica de un proceso de electrólisis. Sin embargo, el principal inconveniente de este proceso es que, la energía eléctrica empleada para disociar la molécula de H₂O es proveniente de fuentes no renovables, de forma tal que, no es un proceso sostenible ambientalmente (Santos et al., 2013).

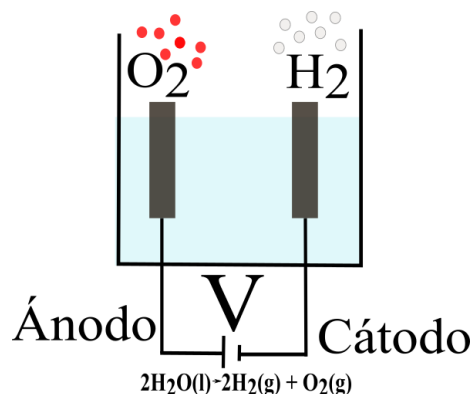


Figura 2 Electrólisis del agua. Adaptada de: (Santos et al, 2013)

Si la energía luminosa se incorpora a un sistema electroquímico, es posible disociar las moléculas de agua mediante luz solar. Esto representa una vía prometedora para la producción de energía renovable y limpia.

De acuerdo con Haijum et al. (2015), la fotodisociación del agua ocurre cuando una molécula absorbe fotones suficientemente energéticos, entonces, se origina la ruptura de sus enlaces y se liberan los átomos de oxígeno e hidrógeno. En la actualidad la obtención de hidrógeno mediante fotodisociación del agua es un proceso atractivo por su naturaleza limpia, sostenible y escalable.

1.2 Electroquímica y celda electroquímica para la fotodisociación

La electroquímica estudia y describe las reacciones asociadas con la conversión entre energía eléctrica y química. Un concepto fundamental en esta área es el relacionado con las reacciones redox, en las cuales se llevan a cabo procesos electroquímicos por medio de los cuales la energía liberada en una reacción es transformada en electricidad o *viceversa*. Estas reacciones también

son denominadas reacciones de oxidación–reducción. De acuerdo con Vera (2007), la construcción de baterías, el electrodeposición y la corrosión son ejemplos claros de procesos en los que están involucrados fenómenos electroquímicos. Asimismo, el autor en mención afirma que, en la mayoría de las aplicaciones, el sistema reaccionante es contenido dentro de una celda electroquímica.

Husien et al. (2020), describen que las técnicas de detección electroquímica son clasificadas principalmente como amperométricas, potenciométricas y conductimétricas. Asimismo, los autores afirman que los principios de detección electroquímica se basan en la medición de propiedades físicas tales como la corriente eléctrica, el voltaje y la resistencia.

Haciendo uso de una celda fotoelectroquímica es posible descomponer el agua con la energía de la luz visible en un sistema electroquímico, según lo reportado por Fujishima et al. (1972). En el trabajo de Fujishima et al. (1992) utilizan una celda donde el electrodo de TiO_2 está conectado a un electrodo de platino como se muestra en la Figura 3. Es importante destacar que en la celda reportada, los fotones (indicados como $h\nu$) inciden en el ánodo (1) para producir electrones por efecto fotoeléctrico, éstos cuando circulan por el circuito generan un potencial eléctrico en una resistencia eléctrica externa a la celda (4) el potencial eléctrico puede ser medido (5) y se combinan con átomos de hidrógeno ionizados en el cátodo (2). Fujishima y Honda, además, sostienen en su investigación que la eficiencia del proceso de fotodisociación está directamente condicionada por la naturaleza del material que compone los electrodos. Según los autores, las propiedades físicoquímicas de dichos materiales influyen en la manera en que estos interactúan con los fotones incidentes, determinando así el rendimiento global del proceso.

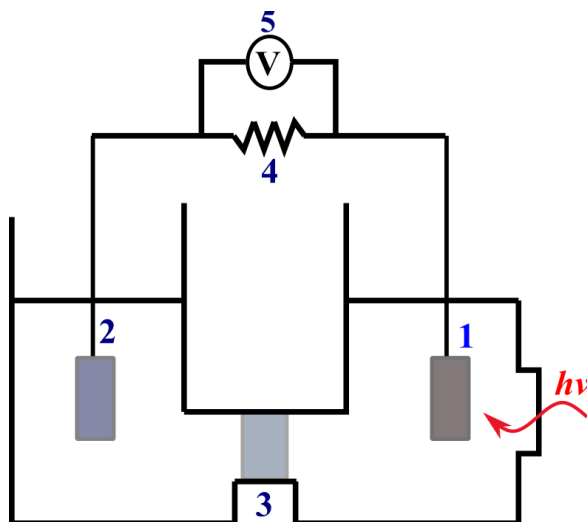


Figura 3 Celda fotoelectroquímica. 1) Electrodo de TiO_2 , 2) Electrodo de Pt, 3) Membrana, 4) Resistencia, 5) Voltaje. Adaptada de: (Fujishima et al., (1972))

Por su parte, Rodríguez et al. (2022) destacan la importancia del uso de nanomateriales fotocatalíticos, afirma que deben ser baratos, seguros, estables químicamente y tener propiedades ópticas que permitan su activación con luz solar. Derivado de esto, el desarrollo de fotocatalizadores eficientes y estables para la fotodisociación del agua es un área importante de investigación. El uso de semiconductores como catalizadores es prometedor, ya que tienen la capacidad de absorber energía luminosa y facilitar la transferencia de electrones, pasos esenciales para generar energía limpia, gracias a la estructura electrónica que poseen, como lo refieren Rodríguez et al. (2022). Al abordar el estudio de los materiales fotocatalíticos, resulta imprescindible precisar el concepto de “catalizador”. La comprensión rigurosa de este término es fundamental, ya que constituye la base teórica para analizar el comportamiento y la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos.

1.3 Catálisis y catalizador

Solís et al. (2015), describen como “catalizador” a aquel elemento responsable de modificar la ruta de reacción, éste no pertenece a los reactantes originales y no será parte de los productos. Así mismo, describen la “catálisis” como aquel proceso mediante el cual la reacción se lleva a cabo siguiendo una ruta diferente a la habitual, aumentando la velocidad de reacción química.

Término empleado para describir un proceso en el cual el resultado de una reacción se ve alterado debido a la presencia de un determinado elemento. La Figura 4 muestra un proceso energético de una reacción química con y sin el uso de un catalizador, se observa una diferencia significativa en la velocidad de reacción. En esta figura, es importante mencionar que, en ausencia del catalizador (línea negra) la energía de activación (E_a) es relativamente mayor, lo que significa que dicha reacción ocurre entonces de forma más lenta. En contraste, cuando se emplea un catalizador (línea punteada roja) la energía de activación disminuye de forma muy significativa, facilitando así la reacción, demandando menos energía de activación para que se lleve a cabo. Este comportamiento ilustra porque los catalizadores son importantes en procesos en donde se busca optimizar el consumo energético (Solís et al., 2015).

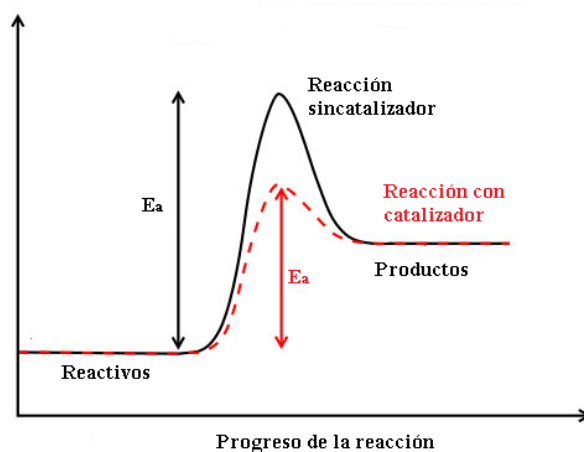


Figura 4 Reacción con y sin el uso de catalizador. Adaptada de: (Navarro, 2023)

1.4 Hematita como catalizador

A partir del hallazgo realizado por Fujishima y Honda, la investigación científica ha dirigido una atención creciente hacia la identificación de materiales capaces de funcionar como fotocatalizadores. Este interés se sustenta en la necesidad de desarrollar compuestos que permitan aprovechar y convertir la energía solar de manera cada vez más eficiente, fortaleciendo así el potencial de las tecnologías basadas en procesos fotocatalíticos. Derivado de lo anterior, y considerando que el hierro es uno de los elementos más abundantes en la Tierra ($\sim 5.61\%$), además de su baja toxicidad y elevada estabilidad química, el óxido de hierro (III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),

conocido como hematita, ha sido ampliamente reconocido como un material fotocatalítico prometedor (Haijun et al., 2015).

Haijun et al. (2015), documentaron que el ancho de banda prohibida de la hematita es de 2.1 eV, por lo que puede utilizar el 40% de la radiación solar, sin embargo, la hematita presenta algunas desventajas significativas, tales como: poca conductividad ($\sim 1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), transición de electrones entre bandas indirecta, lo que lo vuelve un material difícil de ser excitado utilizando fotones en la región visible (380 a 750 nm), aunado a que la tasa de reacción de evolución del oxígeno es lenta. En la Figura 5 se muestra el modelo poliédrico estructural de la hematita.

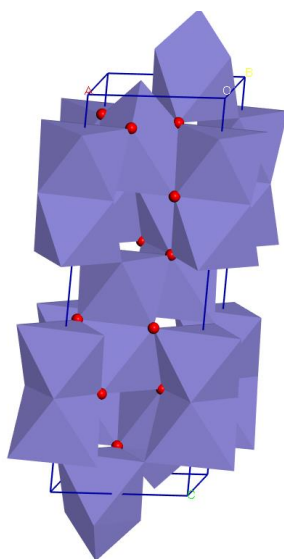


Figura 5 Modelo estructural de la hematita. Adaptada de: (Schwertmann et al., 2000)

Haijun et al. (2015), han reportado estudios donde analizan el proceso de fotodisociación de agua utilizando como catalizador la hematita. Sin embargo, existen otros estudios que analizan el comportamiento de la hematita dopada con distintos materiales. En este sentido, se han realizado investigaciones con el objetivo de alterar las estructuras electrónicas de los materiales para cambiar sus propiedades de transporte electrónico utilizando diferentes dopantes, entre los dopantes más comúnmente utilizados se encuentran: Al, Ti, Sn, Si, C, Zr, N y Mo, por nombrar algunos (Bibek et al., 2020).

1.5 Síntesis de hematita

A menudo se requieren técnicas de síntesis especializadas para la obtención de materiales con propiedades específicas. Algunos métodos actualmente empleados para la obtención de hematita son: sol-gel, hidrotermal, síntesis solvotérmica, electrodeposición, precipitación y coprecipitación, por mencionar algunas. Schwertmann et al. (2000), refieren que es fundamental elegir cuidadosamente el método de síntesis. Según lo documentado por Solís y Vigueras (2015), la hematita se ha preparado con éxito mediante precipitación, demostrando ser un método simple y versátil. Este método consta de tres etapas: 1) preparación del precursor, 2) precipitación, 3) lavado y 4) calcinación.

En la Figura 6 se muestran las etapas del proceso para obtener hematita mediante la precipitación en medio acuoso, éste consta de dos etapas: 1) obtención de nanopartículas de goetita FeO(OH) en una suspensión y su dispersión o depósito en película delgada y 2) la posterior calcinación del producto para la obtención de hematita.

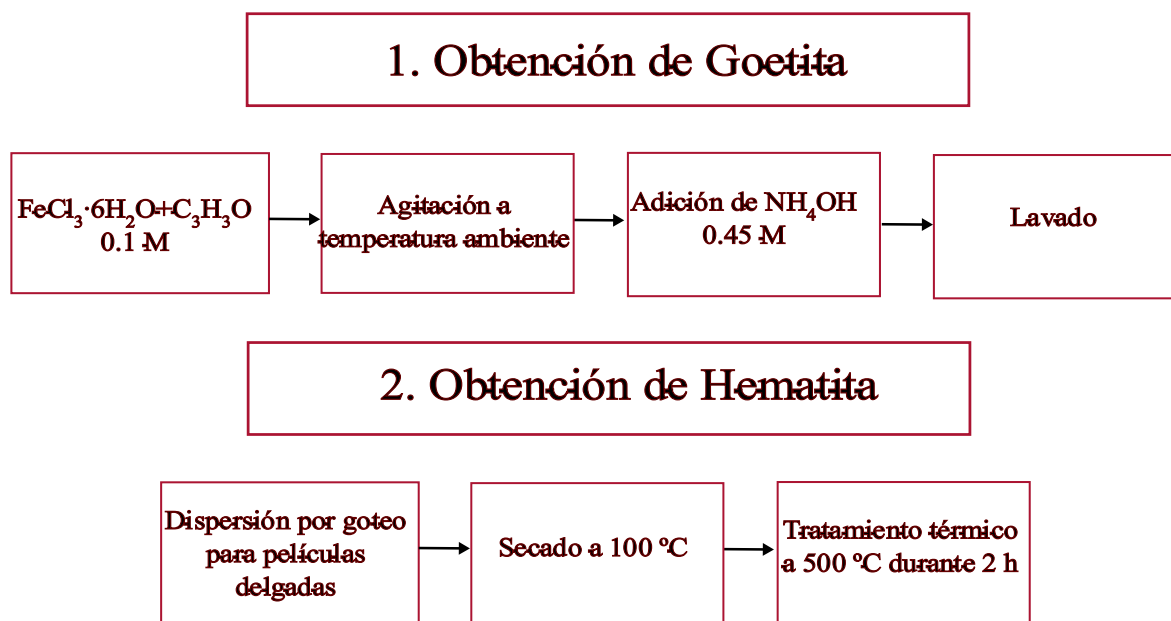


Figura 6 Preparación de nanopartículas por precipitación. Adaptada de: (Solís et al., 2015)

1.6 Impurificado de hematita con níquel

En contexto con la necesidad de mejorar las propiedades de la hematita, se propone estudiar el efecto del níquel (Ni) (Figura 7a) como impurificante de la hematita para mejorar la eficiencia en procesos de fotodisociación. El Ni es un metal que destaca por un conjunto de propiedades singulares, entre las que sobresalen su elevada conductividad eléctrica y térmica. Estas características lo posicionan como un material de interés creciente para aplicaciones en fotocatalisis. Además, al igual que el Fe, se considera un elemento abundante en la corteza terrestre y posee notables propiedades magnéticas y anticorrosivas, atributos que fortalecen aún más su potencial en el desarrollo de sistemas fotocatalíticos avanzados. Qian et al. (2014), determinaron que el Ni y el NiO (Figura 7b) contribuye de forma significativa a mejorar las características del hierro, haciéndolo más conductivo, aumentando su resistencia a la corrosión y estabilidad magnética, las cuales son consideradas como ventajas cruciales para aplicaciones fotocatalíticas. Los investigadores concluyen que podría ser un material prometedor para la división fotoelectroquímica del agua al mejorar la movilidad de electrones.

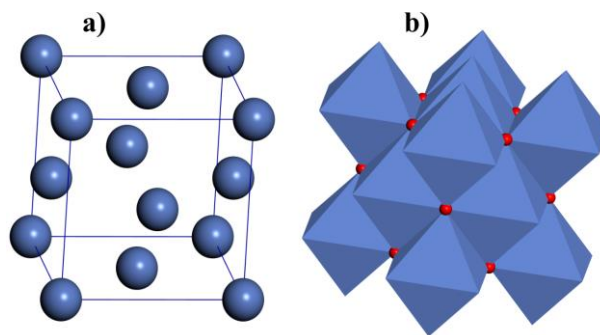


Figura 7 Modelo estructural del níquel. a) Celda unitaria Ni, b) Modelo poliédrico estructural del NiO. Adaptada de: (Qian et al., 2014)

1.7 Modelado por primeros principios

De acuerdo con Hoja (2016), el enfoque de sistemas físicos o químicos denominado “primeros principios”, emplea teorías básicas como la mecánica cuántica, que ayuda a describir el mecanismo de comportamiento a nivel atómico. Hoja destaca el uso de estos primeros principios y como pueden ser aplicados con una relevancia práctica en el modelado de cristales moleculares

polimórficos. Un ejemplo claro del modelado por primeros principios es el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), dicho enfoque parte de ecuaciones fundamentales de la mecánica cuántica como, por ejemplo: la ecuación de Schrödinger.

1.7.1 Teoría Funcional de la Densidad

La DFT es una herramienta altamente empleada en el modelado químico computacional. Hoy en día, es fuertemente empleada para calcular propiedades de los materiales, sin embargo, la parte experimental juega un rol que complementa y fortalece los resultados teóricos obtenidos. Conforme a la DFT, la energía fundamental de un sistema polielectrónico puede ser expresado a partir de la densidad electrónica (Silván et al., 2022). En la Figura 8 se observa una simplificación del concepto DFT donde en favor de la densidad electrónica se abandona todas aquellas fuerzas de los electrones considerados como cuerpos únicos y ahora se consideran como una nube electrónica. La DFT se basa principalmente en dos teoremas que fueron formulados en 1964 por Hohenberg y Kohn; cuyas premisas permiten una descripción exacta de los sistemas de muchas partículas.

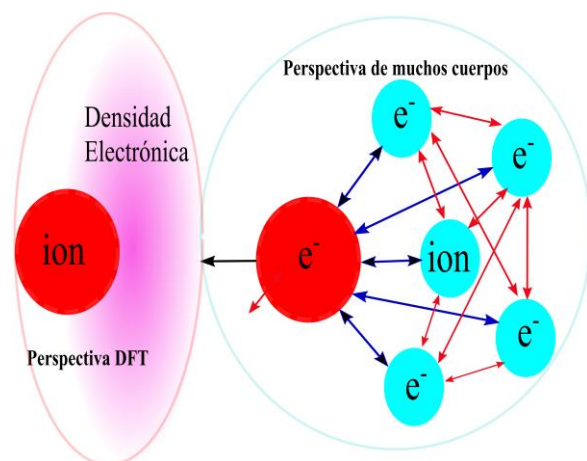


Figura 8 Representación gráfica de la DFT. Adaptada de: (Silván et al., 2022)

1.8 Modelado de superficies catalíticas

La DFT es una herramienta para el modelado de superficies catalíticas porque permite el estudio electrónico y sus interacciones en diversas superficies. Márquez et al. (2016) reportaron que mediante modelado molecular obtuvieron el estado de transición (TS) de la goetita (α -FeOOH). Empleando DFT, construyeron un modelo molecular lineal de reactivos y productos para poder establecer una ruta de tránsito sincrónico (LST/QST). En el contexto de la fotodisociación de agua, múltiples investigaciones han sido desarrolladas para entender el mecanismo de dicho proceso. La DFT permite determinar el mecanismo de disociación del agua, cómo se rompen sus enlaces y qué sitios específicos de la superficie de hematita son más reactivos (Márquez et al., 2016)

Longa (2016), al utilizar DFT investigó la configuración, estabilidad y propiedades electrónicas de la superficie (010) de goetita (Fe(OH)O) expuesta a una monocapa de agua con cobertura baja, media y alta. Así mismo determinó que el agua es absorbida químicamente y estableció que la energía de interacción de cobertura baja y media por molécula de agua es casi la misma (-1.17 eV), mientras que la de cobertura alta es mucho menor (menos de 1.03 eV). Por lo que Longa determinó que la superficie altamente hidratada es menos estable.

Con base en lo mencionado anteriormente, los estudios con enfoque DFT permiten evaluar los cambios en las propiedades electrónicas de diversos sistemas, tales como: redistribución de carga entre la molécula adsorbida y la superficie de hematita, así como qué factores influyen la eficacia del catalizador para la disociación del agua. La DFT es crucial para evaluar cómo un elemento impurificador afecta los sitios activos del catalizador y la energía de adsorción de la molécula de agua.

1.9 Cálculo de energías de interacción

Hinuma et al. (2023) afirman que, la DFT es ampliamente utilizada para calcular las energías de adsorción, también refieren que ésta es usada para determinar la viabilidad de ciertos mecanismos de reacción en el proceso de disociación y adsorción. En el contexto de fotodisociación de agua, el cálculo de la energía de interacción permite identificar aquellos sitios

donde el agua se adhiere con mayor facilidad, y como el impurificado modifica dicho proceso. Mediante DFT se proporciona una visión detallada del comportamiento energético de las moléculas de agua y superficies en reacciones de disociación.

Para realizar estos cálculos es tomada en cuenta la geometría de las superficies de estudio así como la molécula a simular su adsorción (molécula de agua), como primer punto se deben de optimizar geométricamente las superficies ya que surgen modificaciones geométricas (acomodo de átomos) en donde demandan la menor cantidad de energía, para posteriormente considerar la colocación de la molécula del agua en diferentes sitios activos.

El cálculo de la energía de interacción básicamente se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$E_{int} = E_{supH_2O} - (E_{sup} + E_{H_2O}) \quad (3)$$

Donde E_{int} es la energía de interacción, E_{supH_2O} es la energía de la superficie con la molécula adsorbida, E_{sup} es la energía de la superficie y E_{H_2O} es la energía de la molécula de agua. Este cálculo permite determinar todas aquellas energías relacionadas en el mecanismo de disociación, adicionalmente, mediante cálculos de energía, se determinan los sitios de adsorción preferentes seleccionando los átomos objetivo para su modelado atómico. En la Figura 9 se muestra una celda unitaria en la que se observan aquellos átomos objetivo mencionados con anterioridad para determinar los sitios favorables de adsorción.

Para este análisis, se utiliza un concepto denominado “ventana de energía”, ésta permite filtrar aquellas interacciones energéticas preferentemente estables. Al finalizar las simulaciones moleculares, todos aquellos valores de energía dentro de un rango (ventana energética) definido pueden ser registrados y pueden también ser configurados por ejemplo, en kcal/mol, identificando de esta forma las interacciones energéticas más favorables.

La relación existente entre la geometría de la superficie y la determinación de las energías de adsorción radica en que, la disposición de los átomos en la superficie definen aquellos sitios activos y favorables para la adsorción. Adicionalmente, dependiendo de la geometría de la

molécula del agua que también es susceptible de cambios debido a las optimizaciones geométricas, afectará las energías de adsorción.

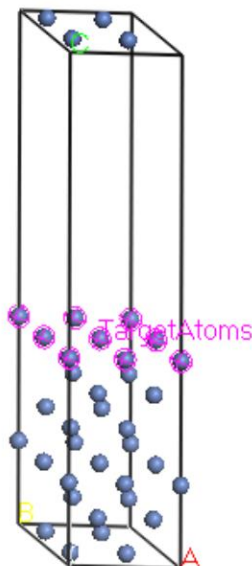


Figura 9 Celda de Ni (111), y el conjunto de átomos para determinar energías de adsorción

En el marco de la fotodisociación del agua, la geometría molecular influye significativamente en los mecanismos de disociación, esto es debido a que los enlaces H–O de la molécula del agua se rompen, se liberan y se adhieren en la superficie.

1.10 Modelado molecular con *Materials Studio*

Algunos parámetros que son cruciales para el modelado molecular son: geometría o disposición de los átomos, pseudopotenciales, funcionales, energía de convergencia, densidades de estados, función de transmisión, etc. La disposición de átomos permite siempre obtener las estructuras más estables para su modelado, los pseudopotenciales permiten una simplificación del tratamiento de los electrones de los átomos pesados, los funcionales son modelos matemáticos que describen la energía de un sistema en función de su densidad electrónica. En este sentido, la densidad de estados contribuye a la evaluación de las propiedades electrónicas analizando estados electrónicos en las superficies y cómo éstos influyen en la adsorción, y la función de transmisión es empleada para estudiar el transporte electrónico mediante el uso de interfaces atómicas. Estos parámetros son considerados fundamentales para brindar una comprensión clara



y precisa de como ocurre el proceso de disociación bajo diversas condiciones (Adamo et al., 2001).

Materials Studio es un paquete de cómputo científico que contribuye a la solución de problemas de investigación química y de materiales. Aplica un modelado multiescala, permite predecir y comprender mecanismos a nivel atómico, por lo que es una herramienta valiosa e imprescindible para estudios de superficies catalíticas y procesos de adsorción. Además, permite realizar cálculos basados en la DFT para obtener propiedades electrónicas, energéticas y estructurales, brindando un estudio preciso del mecanismo de disociación.

1.10.1 CASTEP

Es un programa incluido en la suite *Materials Studio* que utiliza cálculos de estructura electrónica secuencial y DFT para obtener la energía total de los materiales. Ha sido ampliamente adoptado por la comunidad de investigación de la ciencia de los materiales y se considera como una herramienta importante para simular las propiedades a escala atómica. CASTEP puede ser utilizado para estudiar una amplia gama de materiales, incluidos metales, semiconductores, aislantes y moléculas biológicas. Las tareas específicas que puede realizar el paquete incluyen:

1. Predecir la estructura electrónica y las propiedades de los materiales.
2. Modelar el comportamiento de los materiales en diferentes condiciones de temperatura y presión.
3. Calcular las estructuras atómicas y moleculares de los materiales.
4. Calcular las propiedades de la superficie, las interfaces y los defectos en los materiales.

Los conocimientos obtenidos de las simulaciones de CASTEP pueden conducir al desarrollo de nuevos materiales que pueden llegar a tener un impacto significativo a nivel industria.

1.11 Modelado molecular de la interacción $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$

Kay et al. (2016), determinaron que la hematita no dopada, dopada con Ti, y dopada con Zn son semiconductores tipo n débil, tipo n y tipo p, respectivamente. De acuerdo con lo documentado, los autores generaron dopajes heterogéneos en hematita para analizar el rendimiento fotoelectroquímico y compararlos como fotoelectródos. En sus estudios reportan que el dopaje con Ti muestra una fotocorriente más alta, pero también potencial de inicio más alto, mientras que al ser dopada con Zn presentó un potencial de inicio más bajo y una fotocorriente más baja. Demostrando que, el potencial de dopaje mejora el rendimiento de los fotoelectrodos de hematita para la fotodisociación de agua (Kay et al., 2016).

Por otro lado, Shinde et al. (2011), mediante caracterización fotoelectroquímica de la hematita dopada con Al para evaluar su actividad como fotoánodo; determinaron que, en función de la frecuencia existen cambios en la constante dieléctrica, también miden la conductividad de CA y determinan que la conducción se produce por saltos de generación de electrones o huecos. Además, utilizan luz blanca para obtener características I-V de la hematita dopada, demostrando que gracias al dopaje se genera fotocorriente más alta en comparación con las no dopadas.

Boyd et al. (2022), afirman que el hidrógeno puede ser producido de una forma amigable con el medio ambiente mediante la división fotoelectroquímica de agua impulsada por la luz. Además, en su investigación explican cómo es que se pueden aplicar los campos eléctricos a los sistemas de óxidos metálicos/agua para alterar y potenciar la actividad fotoelectroquímica, utilizando dos enfoques: 1) experimentación y 2) simulaciones moleculares.

Derivado de las diversas investigaciones mencionadas anteriormente, se requiere comprender el efecto de los campos eléctricos en el movimiento e intercambio de energías en sistemas que contienen hidrógeno, el comportamiento de la reactividad del agua y como puede ser modificada. Además, mediante el modelado molecular se puede determinar como la molécula de agua (H_2O) puede interactuar con las superficies de hematita impurificada con níquel. En este punto, el modelado molecular comienza prestando atención a aquellas superficies atómicamente pobladas.

La adición del impurificante (Ni) se da mediante incorporación sustitucional de los átomos de Fe en las superficies de hematita, aunque es preferible la adición o traslape de capas con las estructuras previas formadas de Ni así como de óxidos de Ni, posterior a esto, se obtienen superficies estables mediante optimizaciones geométricas con el uso de DFT funcionales y pseudopotenciales. De acuerdo con Longa (2016), al emplear DFT se puede describir el estado fundamental electrónico y bandas de energía, por lo que determina que la reactividad y la configuración de enlaces generados en la disociación del agua dependen de la coordinación del hierro en la superficie.

La adsorción de la molécula H₂O se modela en la proximidad de la superficie optimizada y puede ser evaluada en diversos sitios activos, para posteriormente determinar que superficie presenta una mayor afinidad energética. Haijun et al. (2015), afirman que las diversas maneras en las que el oxígeno o el hidrógeno de la molécula H₂O se ven alteradas es con la introducción de dopantes.

El modelado molecular de la interacción Fe₂O₃/Ni–H₂O brinda una representación visual de donde ocurre la adsorción de la molécula de H₂O, también proporciona información importante como estados de transición y el mecanismo de disociación, pasos fundamentales de entender en los procesos de fotodisociación de agua y la producción de hidrógeno en aplicaciones de electroquímica.

1.12 Comparación teórico–experimental

Es posible contrastar resultados experimentales mediante predicciones obtenidas a través del modelado molecular. Cuando se considera un enfoque teórico-experimental, éste nos permite entonces evaluar la validez de las predicciones. Considerando centrar la investigación en el mecanismo de fotodisociación del agua sobre superficies de hematita, es fundamental que aquellos resultados presenten propiedades físicas y electrónicas relacionadas con dicho proceso. De ahí que, la comparación teórico–experimental puede ser efectuada mediante estudios electroquímicos donde es posible medir la eficiencia de la adsorción y disociación del agua en condiciones reales.

English et al. (2014), afirmaron que, el estudio de la hematita había adquirido interés para ser estudiada incluso mediante métodos de simulación teórica-molecular. Afirmaron que mediante la descomposición fotoelectroquímica del agua se pueden generar potencialmente energías renovables. Sin embargo, en su manuscrito también afirmaron que, a pesar de los numerosos avances en la comprensión de interfaces óxidos-agua, así como en el desarrollo de simulación teórica y molecular, lograr un modelado preciso y sobre todo exitoso de dichos sistemas continúa siendo una tarea difícil y desafiante. Su estudio enmarca la importancia del modelado molecular y su utilidad dado el comportamiento dinámico de las moléculas de H₂O absorbidas en superficies de óxidos metálicos. Así mismo, concluyen que se requiere realizar estudios que abarquen la complejidad física de la adsorción química y las propiedades dinámicas de la hematita junto con las del agua.

La comparación entre resultados teóricos y experimentales es esencial para el diseño de nuevos materiales capaces de optimizar procesos, este tipo de estudios permite una comprensión más profunda de los mecanismos que no pueden observarse directamente mediante técnicas experimentales. Además, la integración de enfoques teóricos y experimentales constituye un elemento clave para reconocer la complejidad de las distintas etapas involucradas en el proceso de fotodisociación.

1.13 Técnicas de caracterización de materiales

La caracterización es crucial para comprender y evaluar tanto propiedades estructurales como el comportamiento electrónico de diversos materiales. De acuerdo con Mourdikoudis et al. (2018), las técnicas de caracterización se clasifican según el principio de funcionamiento de la técnica utilizada, la información que pueden proporcionar o los materiales a los que están destinadas a ser aplicadas. Adicionalmente, presentan una comparativa de las diversas técnicas de caracterización con relación a las propiedades estudiadas. Dentro de las principales técnicas de caracterización, las cuales son de interés para este trabajo de investigación se encuentran: Microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés), Espectroscopia de Absorción (UV-Vis, por sus siglas en inglés),

Espectroscopia de Rayos X de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés), y Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) (Mourdikoudis et al., 2018)

1.13.1 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de gran potencia analítica que consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de una muestra y escanearla para obtener micrografías de alta resolución. Esta técnica brinda información detallada de la morfología, dispersión, tamaño, forma y distribución de las partículas. En conjunto con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva ofrece un análisis completo tanto estructural como elemental. En la Figura 10 se ilustra el proceso que ocurre cuando la interacción de un haz de electrones se irradia sobre un material, se produce una interacción de electrones energizados que pertenecen a la muestra analizada. El haz de electrones del microscopio se acelera, se desvía y se enfoca para formar un patrón en la superficie de las muestras, el tipo de detector empleado depende del interés del análisis (Paraguay, 2020).

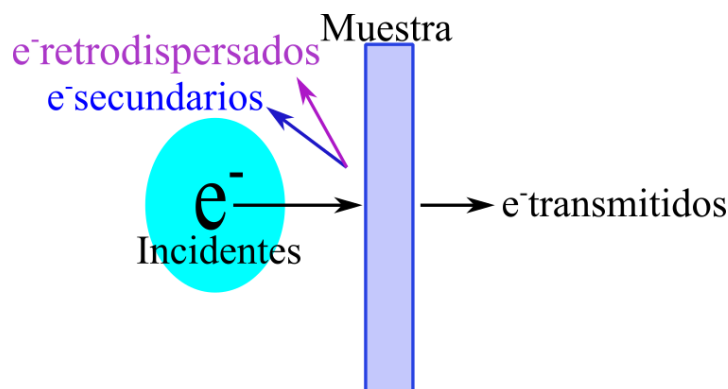


Figura 10 Efectos producidos por el haz de electrones usando en caracterización SEM. Adaptada de: (Paraguay, 2020)

1.13.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX o EDS) es una técnica analítica utilizada para determinar la composición elemental de un material. Una representación del equipo y el tipo de resultados que proporciona se encuentran en la Figura 11. Cuando los electrones inciden sobre una muestra, los electrones golpeados son excitados, por lo que “se van” del átomo, dejando un hueco que será llenado por un electrón de un orbital exterior, que al

hacerlo emitirá un fotón a una frecuencia correspondiente a los rayos X. Estos electrones excitados regresan a un estado fundamental irradiando una onda electromagnética con la misma energía que la diferencia entre los orbitales. La energía irradiada tiene una frecuencia correspondiente a la radiación de rayos X y es específica de cada átomo (Paraguay, 2020).

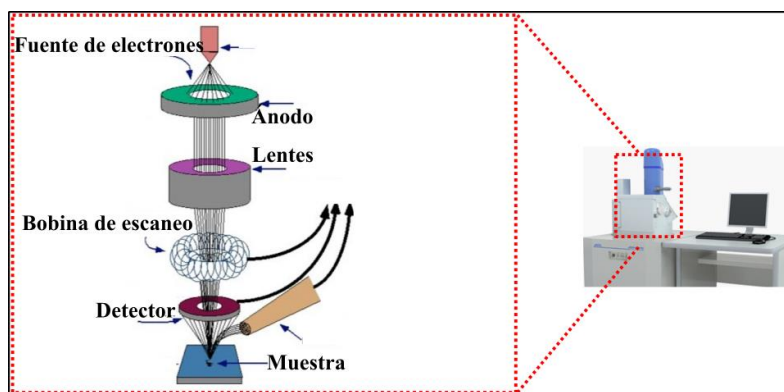


Figura 11 Espectrómetro de dispersión de energía (EDS) con la representación gráfica de sus partes

1.13.3 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Visible se emplea principalmente para determinar la absorbancia y transmitancia de compuestos o elementos químicos al hacer incidir sobre la muestra distintas longitudes de onda de luz. Esto es posible porque cada compuesto presenta un espectro de absorción característico. Las longitudes de onda empleadas abarcan desde 190 hasta 1100 nm, lo que incluye la región cercana al ultravioleta (190–400 nm) y todo el rango visible (400–700 nm). De acuerdo con lo reportado por Villanueva (2019), esta técnica se basa en la capacidad de las moléculas para absorber la radiación incidente, y su eficiencia depende de la cantidad de energía que las moléculas pueden absorber a una longitud de onda determinada. La Figura 12 ilustra el principio básico en el que se sustenta la espectroscopia UV-Vis.

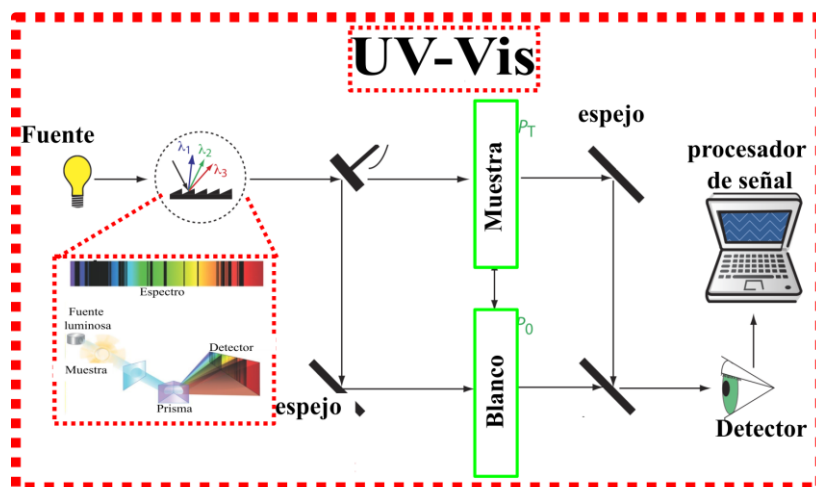


Figura 12 Representación esquemática de la técnica UV-Vis y su principio básico de funcionamiento. Adaptada de: (Villanueva, 2019)

1.13.4 Difracción de rayos X

La ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), propuesta en 1913, establece que los rayos X se difractan en direcciones específicas que dependen del espaciamiento entre los planos de la red cristalina de un material. Por lo tanto, esta ley permite comprender y analizar la estructura de un material a partir de los patrones de difracción generados cuando los rayos X interactúan con un cristal.

Este fenómeno de difracción tiene su fundamento en la interferencia constructiva que se produce cuando las ondas electromagnéticas son dispersadas por los electrones de los átomos del cristal que satisfacen la condición de Bragg. La aplicación de esta ley en el análisis de difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina y, en algunos casos, identificar fases y compuestos en diversos campos de la ciencia y la ingeniería.

En la Figura 13 se muestra cómo un haz de rayos X incide sobre una familia de planos cristalinos formando un ángulo definido (θ) con respecto a éstos. El haz difractado forma, igualmente, un ángulo (θ) con respecto a la superficie de la muestra. Cuando se cumple la condición de Bragg, el ángulo total entre los haces incidente y difractado es de 2θ , y la distancia recorrida por el haz difractado en un plano corresponde exactamente a un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente de rayos X. En consecuencia, se produce interferencia constructiva y la intensidad

del haz difractado se incrementa. La distancia entre los planos cristalinos se representa con la letra d , y la longitud de onda del haz incidente se denota con el símbolo λ (Plavplov, 1982).

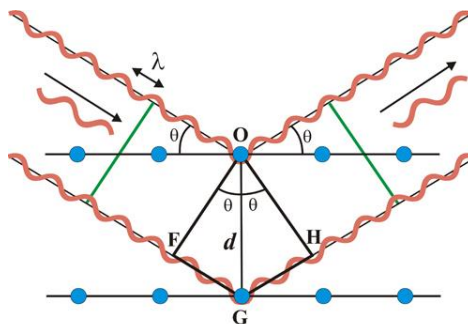


Figura 13 Representación esquemática de la geometría involucrada en la espectroscopia de rayos X con un material

1.13.5 Voltamperometría cíclica

De acuerdo con Husien et al. (2020), la voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es considerada un método de detección amperométrica, y afirma que las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas pueden ser caracterizadas mediante el uso de esta técnica, así mismo, el potencial redox derivado del voltaje aplicado también puede ser analizado. Los autores describen una celda de tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo (WE) es definido como el sitio donde tiene lugar la reacción electroquímica de interés; el electrodo de referencia (RE) es establecido como el punto de referencia para la medición del potencial de los demás electrodos; y el contraelectrodo (CE) es designado como el encargado de completar el circuito, suministrando el potencial necesario para que se desarrollen las reacciones y el movimiento iónico. Así, la caracterización de las reacciones redox es realizada mediante la medición del potencial en el WE y de la corriente que circula a través de éste.

A diferencia de la celda utilizada por Fujishima et al. (1972), Husien y Ashraf incorporan un potenciostato conectado entre el WE y el RE, con el propósito de mantener una diferencia de potencial controlada entre ambos. Un potenciostato es definido como un dispositivo electrónico empleado en estudios electroquímicos, cuya función consiste en controlar la diferencia de potencial entre el WE y el RE en una celda electroquímica, además de medir la corriente que

circula a través del WE. El gráfico que representa la corriente registrada en el WE en función del voltaje aplicado en el RE es denominado curva de voltamperograma cíclico, y se considera que en ésta quedan registradas las señales de oxidación y reducción del WE. En la Figura 14 se muestra el uso de un potenciostato acoplado a una celda electroquímica, junto con los gráficos correspondientes a sus mediciones.

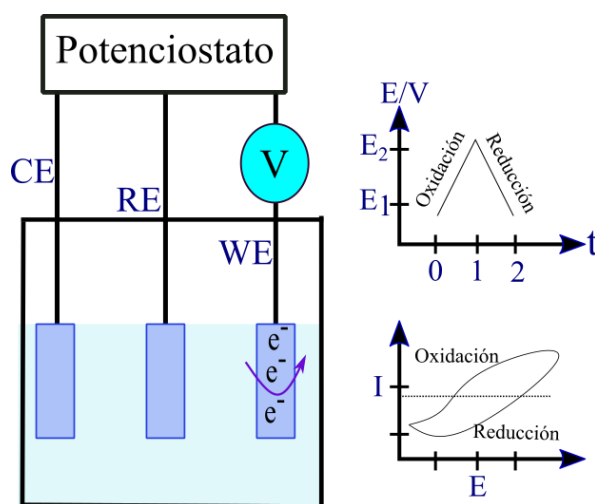


Figura 14 Representación esquemática de la celda con potenciostato, y voltamperograma de un solo ciclo para representar oxidación reducción. Adaptada de: (Husien et al., 2020)

Existe una relación entre la forma de onda de una curva de voltamperometría cíclica y los procesos redox: cuando el potencial es incrementado y la corriente también aumenta, entonces, se interpreta que se está produciendo oxidación (pérdida de electrones); sin embargo, cuando el potencial disminuye y la corriente también decrece, entonces, se considera que tiene lugar una reducción (ganancia de electrones).

2. Metodología

2.1 Preparación de las muestras

El proceso de síntesis inicia utilizando soluciones acuosas de sales: cloruro de hierro hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) a una concentración de 0.1 M y cloruro de níquel hexahidratado (NiCl₂·6H₂O) a la misma concentración. El método de síntesis empleado es denominado coprecipitación simple, en el cual la precipitación es inducida mediante la adición de reactivos. Para lograr la precipitación de hidróxidos de hierro e hidróxidos de níquel, se adiciona una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH) 0.45 M por goteo, bajo agitación constante. Posteriormente, los precipitados son lavados mediante centrifugado a 1000 rpm durante 5 minutos por cada centrifugado, realizándose un total de cinco lavados para eliminar el cloruro de amonio (NH₄Cl).

2.1.1 Nomenclatura de las muestras

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura de las cuatro muestras que serán utilizadas en este estudio. Además, se emplea el término “electrodo” para referirse a éstas, dado que, posteriormente en la caracterización electroquímica, serán utilizadas como electrodos.

Tabla 1 Nomenclatura de las muestras obtenidas

Muestra	Nomenclatura	Composición de la solución empleada	Precipitados y depositadas	Número de depósitos
1	Electrodo-UNT	N/A	N/A	N/A
2	Electrodo-Fe-Fe	FeCl ₃ · 6H ₂ O	Fe (OH) ₃	4
3	Electrodo-Ni-Ni	NiCl ₂ · 6H ₂ O	Ni (OH) ₂	4
4	Electrodo-Ni-Fe	FeCl ₃ · 6H ₂ O y NiCl ₂ · 6H ₂ O	Fe (OH) ₃ y Ni (OH) ₂	4

Nota: N/A se entiende como no aplica.

A partir de las soluciones, la deposición se realiza mediante la técnica de recubrimiento por centrifugado (spin-on) a una velocidad de 2000 rpm sobre los sustratos. En la Figura 15 se muestra una representación gráfica del método de depósito de las soluciones descritas.

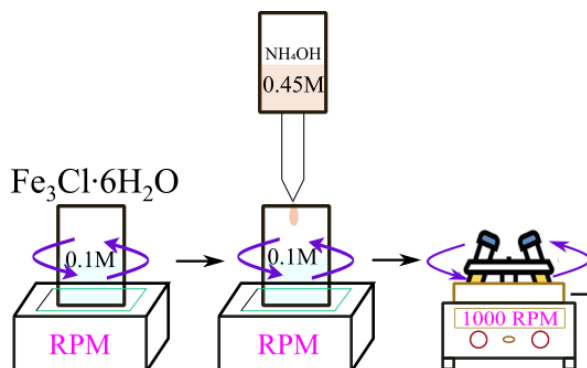


Figura 15 Representación esquemática del método de síntesis y depósito de las películas delgadas sobre el sustrato

2.2 Sustratos

Los sustratos que soportan las películas delgadas se muestran en la Figura 16. Estos sustratos son de un acero grado comercial ASTM A729, con un núcleo recubierto con una aleación de zinc-aluminio. Las capas del sustrato también se representan en la Figura 16: el núcleo de acero constituye aproximadamente el 45% del sustrato, mientras que el recubrimiento de Zn–Al representa el 55%. Este tipo de sustrato ofrece ventajas para las aplicaciones electroquímicas, ya que el núcleo proporciona estabilidad y el recubrimiento aporta resistencia a la corrosión, lo cual es deseable e idóneo en entornos acuosos (Arriaga et al., 2017).

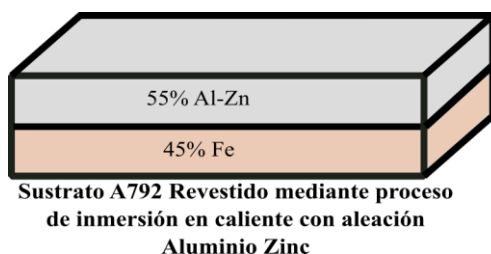


Figura 16 Representación esquemática del sustrato ASTM A729 utilizado para soportar películas de Fe₂O₃

2.3 Depósito de soluciones de hidróxido de hierro

El depósito de la solución de hidróxido de hierro fue realizado mediante la técnica recubrimiento por centrifugado (spin-on). Esta técnica consiste en cuatro depósitos por goteo a una velocidad de 2000 rpm, con secados intermedios para asegurar la completa evaporación del agua. La temperatura de secado se mantuvo en 100 °C durante 5 m. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 550 °C durante 2 h, con el propósito de obtener la fase deseada de óxido de hierro (Fe_2O_3). En la Figura 17 se ilustra el proceso de depósito, evaporación y tratamiento térmico de las muestras.

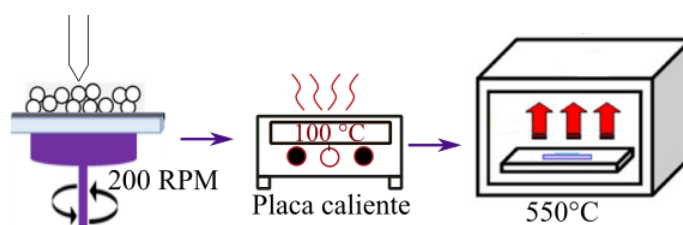


Figura 17 Representación esquemática del depósito, secado y tratamiento térmico de las muestras

Además de la preparación previamente descrita, se prepararon muestras que contenían níquel. Para ello, se utilizaron soluciones 0.1 M de sales precursoras de cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y los depósitos se realizaron de manera alternada entre hierro y níquel mediante la técnica referida. El procedimiento seguido fue el mismo al previamente descrito, manteniéndose constantes las condiciones de síntesis, precipitación, centrifugado, depósito, secado/evaporación y tratamiento térmico para todas las muestras preparadas.

2.4 Caracterización de las muestras

3.4.1 Espectroscopia UV-Vis

Se empleó esta técnica de caracterización para determinar el intervalo de absorción electromagnética incidente y obtener el espectro de absorción de las películas delgadas en las

regiones ultravioleta y visible. El rango del espectro electromagnético en el cual fueron caracterizadas las muestras fue de 200 a 850 nm. Las mediciones de absorbancia fueron realizadas con un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220 UV–Visible, capaz de operar en el rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm. Además, esta técnica fue utilizada para determinar el ancho de banda prohibida de las muestras. En la Figura 18 se muestra el equipo empleado para dicha caracterización.



Figura 18 Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220

2.4.2 SEM y EDS

El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM–6610LV, como se muestra en la Figura 19. Para la caracterización por SEM, se utilizó un voltaje de aceleración comprendido entre 5 y 30 kV, siendo 20 kV el valor típico aplicado en este estudio. El detector EDS OI X–max de 80 mm² fue configurado para recolectar rayos X en un rango de energía de 0.5 a 20.0 kV, utilizándose en las mediciones un voltaje de 20 kV, con un tiempo de adquisición de los datos de 44.94 s.



Figura 19 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV

2.4.3 Voltamperometría

Con el objetivo de caracterizar la respuesta fotoelectroquímica de las muestras, se indujo iluminación para medir la interacción de los fotones con el material durante la aplicación de la técnica de voltamperometría cíclica (CV). Las longitudes de onda utilizadas abarcaron el rango de 360 a 380 nm, correspondiente a la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético.

La caracterización fue realizada en una celda de tres electrodos, en la que las películas delgadas soportadas en los sustratos funcionaron como electrodo de trabajo (WE), el electrodo de referencia (RE) fue un calomel y el contraelectrodo (CE) fue de grafito. La celda fue ubicada en una cámara de luz UV con control de encendido/apagado, con el fin de regular las condiciones de iluminación y simular un entorno de fotodisociación.

La voltamperometría cíclica fue utilizada para determinar la presencia de procesos redox en las muestras. Se aplicó un potencial pico a pico (pp) de 5.5 V y una frecuencia de 403 Hz para inducir las reacciones de movimiento iónico. Los valores de voltaje fueron registrados en intervalos de 62.7 μs , con el propósito de identificar variaciones observables en el voltaje resultante.

2.5 Modelado molecular

La metodología del proceso de modelado molecular consiste en obtener dos tipos de estructuras: la primera corresponde al estado prístino de la hematita, y la segunda a la hematita modificada con níquel. Los cálculos fueron realizados mediante las herramientas CASTEP y ADSORPTION LOCATOR, incluidas en el software *Materials Studio*.

El diseño molecular se inició en dos etapas principales: la primera consistió en la preparación de modelos atómicos estables que requirieran la mínima energía para su estudio. En la Figura 20 se representan las estructuras utilizadas como base del análisis, donde en la Figura 20a se muestra la estructura de óxido de níquel, mientras que la Figura 20b se muestra la estructura de hematita.

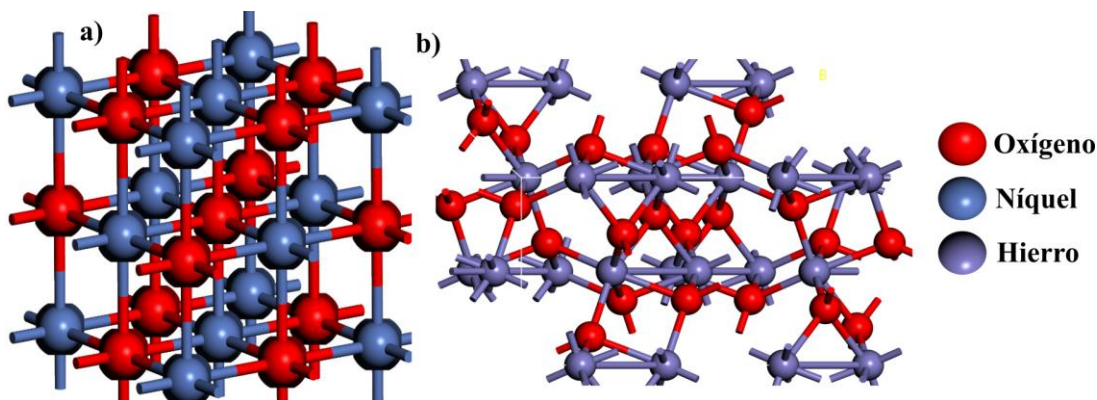


Figura 20 Estructuras atómicas de a) óxido de níquel y b) hematita

Se empleó DFT dentro del formalismo Revisado de Perdew–Burke–Ernzerhof (RPBE, por sus siglas en inglés), utilizando funcionales de Corrección de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Estos formalismos y funcionales fueron seleccionados debido a que permiten mejorar de manera sistemática las energías de quimisorción de átomos y moléculas sobre superficies metálicas. El tamaño de la celda unitaria fue definido como (1×1) , considerando un equilibrio entre la complejidad del modelo y el costo computacional requerido para el estudio.

2.5.1 Determinación de la superficie

Para el análisis estructural de los materiales, se empleó el módulo Reflex Powder Diffraction de *Materials Studio*. Este módulo fue utilizado con el propósito de modelar los patrones de difracción de rayos X a partir de las estructuras, lo que permitió facilitar la comparación con datos experimentales reportados y, de esta manera, determinar la superficie preferencial que sería utilizada en el modelado molecular.

El modelado se llevó a cabo con la siguiente configuración: rangos de difracción de 2θ entre 5° y 45° , ángulo de incidencia especificado junto con rayos X de $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, fuente de cobre, polarización de 0.50 y tamaño de paso de 0.05° . Como resultado de este procedimiento, se obtuvo un patrón teórico de difracción para su análisis.

2.5.2 Parámetros de simulaciones

Se empleó el pseudopotencial OTFG *Ultrasoft*, para proporcionar un tratamiento adecuado a los electrones más internos de las superficies. El pseudopotencial OTFG considera el potencial efectivo, el cual determina la influencia de los electrones de valencia. En el modelado molecular de la superficie de hematita, dicho potencial no contempla todas las interacciones de los electrones presentes, sino que se centra únicamente en los electrones de valencia. Para describir estas interacciones electrónicas, se utilizaron los funcionales GGA junto con RPBE, aplicando valores de corte y convergencia de 570 eV.

2.5.3 Construcción de superficie de hematita

La estructura cristalina de la superficie de hematita fue modelada a partir de la celda unitaria, utilizando seis planos cristalográficos que permitieron diferenciar entre átomos de superficie y átomos de volumen, incorporando un vacío de $15 \text{ \AA}$ a lo largo del eje c. La estructura ($2 \times 2 \times 1$) consta de un total de 264 átomos y presenta una geometría triclinica con los siguientes parámetros de red: $a = 14.794 \text{ \AA}$, $b = 10.070 \text{ \AA}$, $c = 30.367 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En la Figura 21 se

muestra la celda unitaria de la superficie (104) que fue empleada para el estudio mediante modelado molecular.

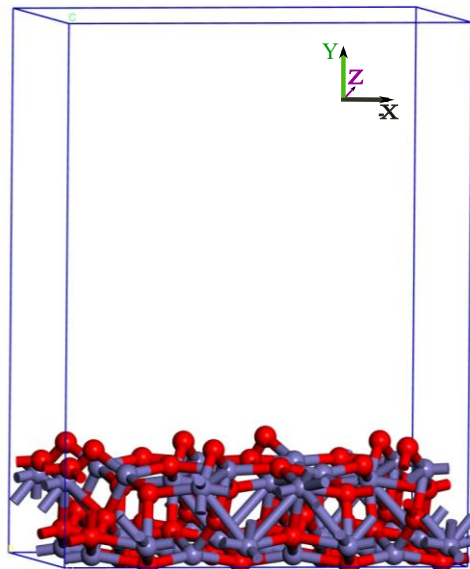


Figura 21 Superficie de hematita dentro de la celda unitaria

2.5.4 Localización de sitios de adsorción

El módulo *Adsorption Locator* simula la adsorción de un adsorbato sobre un sustrato, lo que permite identificar los sitios de adsorción con energía favorable mediante cálculos de dinámica molecular. Los parámetros utilizados para modelar las superficies en los cálculos de localización de adsorción y energía de adsorción fueron los siguientes: tres ciclos con 15,000 pasos por ciclo, superficie con periodicidad en las tres dimensiones, vacío de 15 Å entre la capa de la superficie y la molécula a adsorber, y una distancia máxima de adsorción de 5.0 Å.

2.5.5 Cálculo de la energía de adsorción

Para el cálculo de la energía de adsorción, se requirió evaluar la interacción entre la molécula de agua y la superficie de hematita. Una vez seleccionada la orientación cristalina más adecuada y obtenidas las superficies energéticamente más estables, se configuraron los funcionales para su uso. Se empleó el gradiente GGA y RPBE con una tolerancia de energía de 1.0×10^{-4} kcal/mol,

minimización mediante el algoritmo Breadth–First–Gradient–Search (BFGS, por sus siglas en inglés) altamente empleado para semiconductores con una tolerancia de exactitud de 1.0×10^{-4} kcal/mol. Los núcleos iónicos fueron tratados mediante pseudopotenciales. La molécula de agua fue colocada sobre la superficie (104), en el sitio identificado por el *Adsorption Locator* como el más favorable para la adsorción, tal como se muestra en la Figura 22.

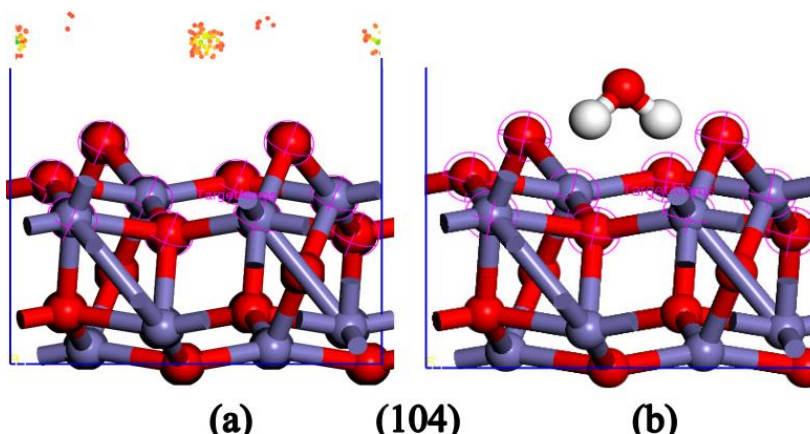


Figura 22 Celda empleada para la ubicación óptima de la molécula de agua

Adicionalmente, se realizaron optimizaciones geométricas con una energía de convergencia de 5.0 eV/átomo, utilizando un pseudopotencial ultrasuave OTFG dentro de la aproximación GGA-RPBE, con un corte de energía de 10.0 eV y una tolerancia SCF de 2.0×10^{-6} eV/átomo. Mediante la ecuación 3 se puede determinar la energía mínima de adsorción.

$$E_{int} = E_{supH_2O} - (E_{Sup} + E_{H_2O}) \quad (3)$$

2.5.6 Cálculo de propiedades electrónicas

Para el cálculo de la Densidad de Estados Electrónicos (DOS), se utilizó el funcional de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof revisado (RPBE), con una tolerancia energética de 2.0×10^{-5} eV/átomo y una tolerancia de corte de 2.0×10^{-6} eV/átomo, empleando el pseudopotencial ultrasuave OTFG dentro de la aproximación RPBE.

Por otro lado, las estructuras de bandas fueron configuradas con un rango de energía de 10.0 eV, un conjunto de *k-points* con separación de 0.025 Å⁻¹ y el funcional GGA-RPBE con una energía de banda de 1.0x10⁻⁵ eV. Para la simulación del transporte electrónico se utilizó DMol³, con integración configurada en modo “fine”, un conjunto de *k-points* (2×2×1) y un tratamiento DFT Semi-Core DND como *basis set*, solicitando como resultados la densidad electrónica total y la densidad total.

2.5.7 Transporte electrónico

Este tipo de estudio es realizado con el propósito de demostrar los puntos de energía favorables en los que existe una alta probabilidad de que los electrones pasen desde la banda de valencia hasta la banda de conducción de manera libre y con un requerimiento mínimo de energía. Para el análisis del transporte electrónico, las estructuras empleadas se muestran en la Figura 23. Con el fin de simular diversos materiales, los átomos ubicados en la región central entre las cadenas de átomos de hidrógeno, que son empleados como electrodos, son modificados.

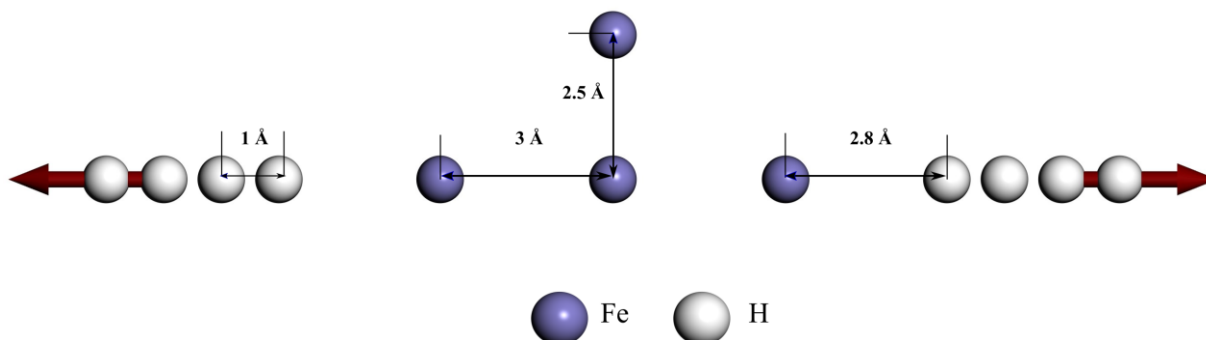


Figura 23 Islas atómicas con cadena de átomos de hidrógeno como electrodos

Asimismo, son definidas condiciones de frontera con el objetivo de identificar los niveles de energía en los que el transporte electrónico resulta más probable. El potencial aplicado es variado desde -2.0 eV hasta 2.0 eV, con un total de 201 pasos y un incremento de 0.02 eV por paso. El número de *k-point* se fija en 25. Finalmente, el flujo convencional de corriente se establece, de modo que se hace fluir desde el electrodo fuente (ubicado a la izquierda) hacia el electrodo de drenaje (ubicado a la derecha).

3. Resultados y discusiones

3.1 Determinación de las superficies

El módulo Reflex Powder Diffraction fue utilizado para identificar los planos cristalográficos con mayor intensidad de difracción de rayos X del óxido de hierro. Estos planos, asociados a una mayor densidad atómica, corresponden en el caso de la hematita a los planos (104), (111) y (110). La identificación realizada se considera consistente con lo reportado con Xia et al. (2013), donde la hematita es señalada como una fase cristalina estable. Asimismo, se ha documentado que los planos con mayor densidad atómica tienden a exhibir estabilidad termodinámica y mayor reactividad, lo que favorece procesos como la adsorción y la disociación de diversas moléculas, como por ejemplo H_2O ya que, mayor número de átomos son encontrados por unidad de área y se asocia con mayor energía superficial. Adicionalmente, derivado de lo anteriormente mencionado, presentan mayor posibilidad de formar enlaces (Qian et al., 2014).

Una vez identificados los planos y con el fin de permitir un análisis apropiado de la interacción entre la molécula de agua y la superficie, fue considerada una sola molécula de agua por cada superficie. En primera instancia, se llevó a cabo la construcción de las superficies (104), (111) y (110), cuyas celdas empleadas como base para el estudio se presentan en la Figura 24.

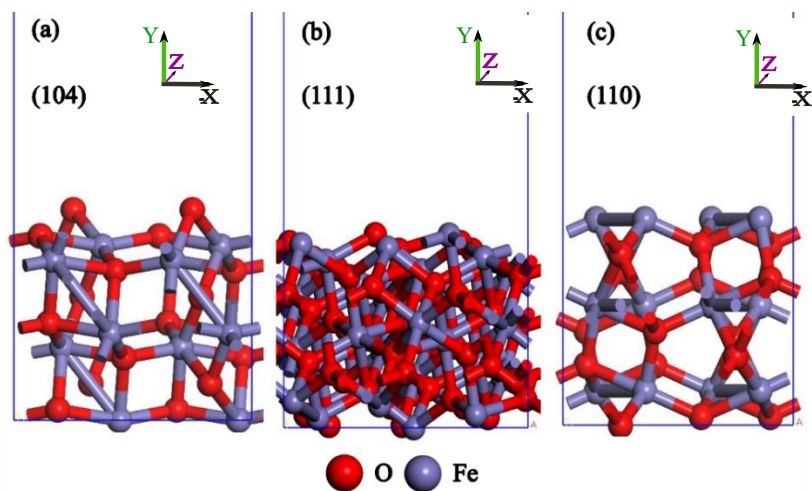


Figura 24 Celdas unitarias con superficies de hematita: a) (104), b) (111) y c) (110)

Como se observa en la Figura 25, se presentan las estructuras atómicas optimizadas correspondientes a las superficies cristalinas (104), (111) y (101) de la hematita, sobre las cuales se colocaron la molécula de H_2O .

Dichas configuraciones fueron obtenidas mediante un proceso de optimización geométrica, que permitió identificar aquella disposición geométrica más estable de cada superficie en presencia de la molécula adsorbida.

El análisis de las estructuras permite visualizar la interacción entre la superficie y la molécula de H_2O así como los cambios de orientación y geometría. Las superficies presentadas en la Figura 25 son fundamentales para identificar los mecanismos iniciales de adsorción y disociación que nos permitirán posteriormente analizar la redistribución electrónica, posibles formaciones de enlaces y un cuadro comparativo de desempeño catalítico.

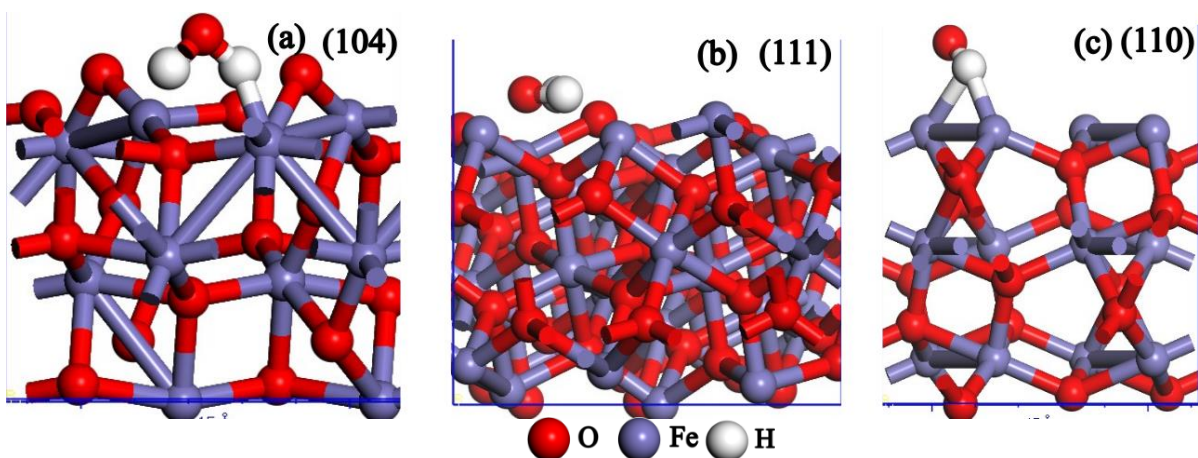


Figura 25 Estructuras atómicas optimizadas con la colocación de la molécula de H_2O

3.2 Adsorción

En la Figura 26 se presentan, como primera aproximación, los resultados correspondientes a las celdas optimizadas. En la Figura 26a se muestran los átomos de Ni, mientras que en la Figura 26b se exhiben los átomos de Fe. Este análisis preliminar se considera necesario para la obtención de los parámetros energéticos y estructurales que establecen la referencia en el modelado molecular.

Las Figuras 26c y 26d muestran para ambas estructuras prístinas los sitios de adsorción favorables. Se observa que los átomos con contornos de color rosa corresponden a los denominados *Target Atoms*, los cuales representan las capas atómicas superiores seleccionadas de la superficie y definen la región en la cual se modela la adsorción.

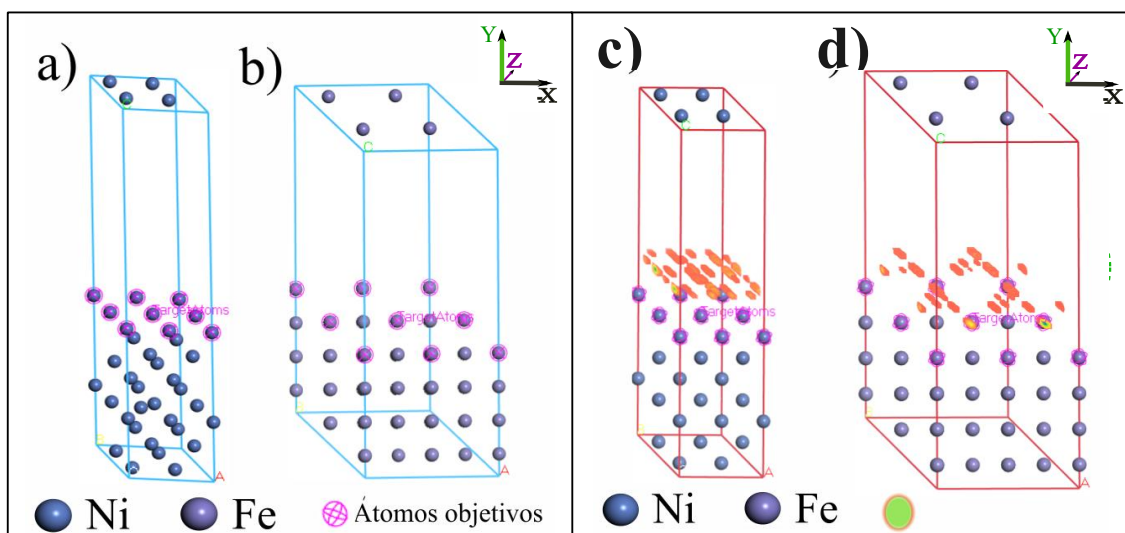


Figura 26 Celdas unitarias con átomos de: a) Ni y b) Fe. “*Target Atoms*” para definir regiones modeladas, c) y d) muestran sitios favorables de adsorción de Ni y Fe respectivamente

En la Figura 26 se observa que los sitios coloreados en verde con contornos rojos indican ubicaciones con alta probabilidad de adsorción; en dichos sitios pueden ser colocadas las moléculas o los átomos que serán estudiados. De este modo, se permitió identificar con precisión las regiones de la superficie con mayor reactividad, proporcionando un análisis inicial del mecanismo de adsorción en las superficies y de la interacción calculada mediante dinámica molecular. Adicionalmente se identifica que la celda con átomos de Fe cuenta con mayores sitios de adsorción que el Ni.

La estructura prístina de la hematita, compuesta por 720 átomos dentro de una celda triclinica, fue modelada. En la Figura 27 se muestran los sitios favorables de adsorción, resaltados en color naranja y verde. A partir de este análisis, fue posible identificar las zonas que presentan los sitios

de adsorción favorables en la superficie. Este estudio sirve como base para el posterior cálculo de la energía de interacción. Aunado a que estas representaciones gráficas permiten que las regiones de mayor reactividad superficial sean delimitadas con alta precisión, aspecto clave para la comprensión del mecanismo de disociación del agua.

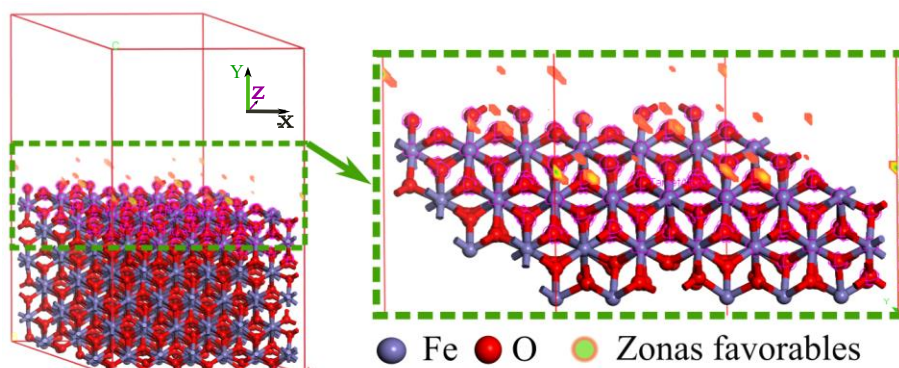


Figura 27 Superficie de hematita mostrando sitios favorables de adsorción

Adicionalmente, se determinó una energía de adsorción para la hematita de -1.7752 eV, lo cual indica que se trata de un sitio energéticamente favorable para que ocurra el proceso de adsorción. Una vez obtenida esta energía, la molécula a ser adsorbida puede ser ubicada en dicho sitio, lo que permite posteriormente comparar la afinidad de los principales puntos de adsorción y realizar estudios de procesos catalíticos, así como evaluar su potencial para mejorar la disociación de la molécula de agua.

3.3 Posicionamiento de la molécula de agua

En la Figura 28 se muestra la celda reorientada, alineada en el eje Y sobre el plano X, lo que permite confirmar los cálculos de energía bajo una disposición geométrica más favorable. La ubicación fue seleccionada con base en los resultados de adsorción. La colocación de la molécula de H_2O se presenta igualmente en la misma figura.

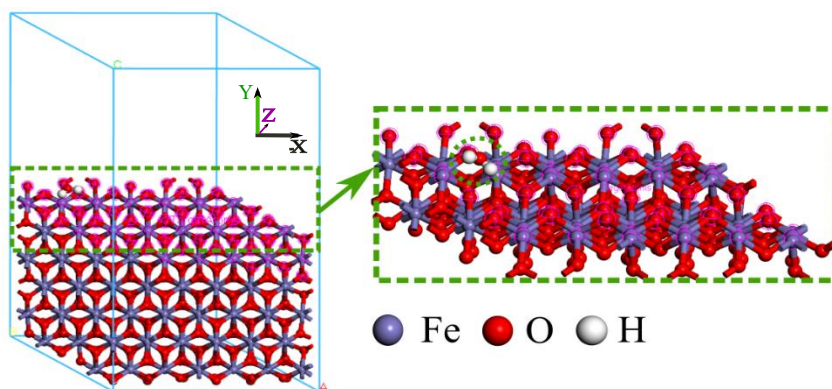


Figura 28 Celda unitaria reorientada de hematita, tomada como base para generar superficies

La ubicación fue seleccionada con base en los resultados de adsorción y en la reorientación empleada para la generación de las superficies (104), (111) y (110). La colocación de la molécula de H_2O y los sitios favorables de adsorción se muestran en la Figura 29, donde: a) representa la superficie (104) con los sitios favorables para la adsorción; b) muestra la colocación de la molécula de H_2O ; c) se observa la superficie (111) con sus sitios favorables; d) se indica la colocación de la molécula de H_2O ; e) se exhibe la superficie (110) con los sitios favorables de adsorción; y f) se muestra la colocación de la molécula de H_2O . En la Tabla 2 se muestran los valores de las energías de interacción de las superficies de hematita (104), (111) y (110).

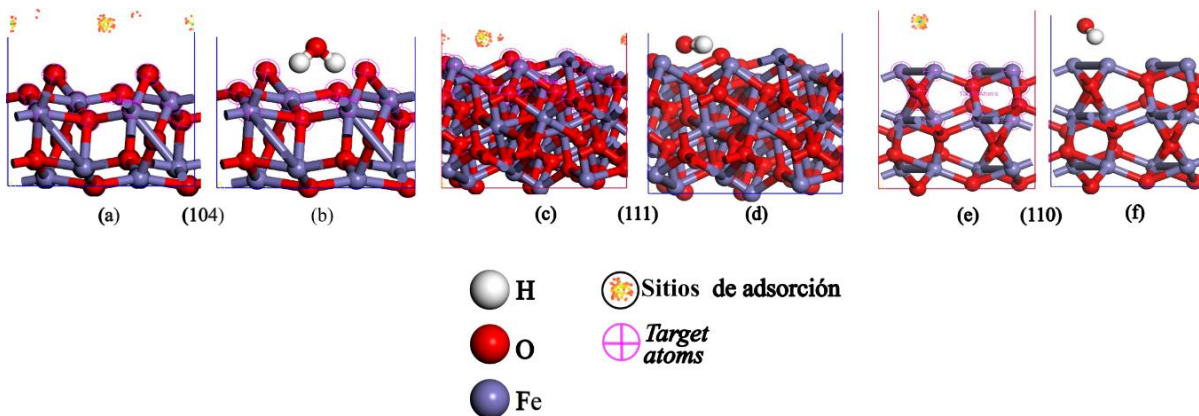


Figura 29 Sitios favorables de adsorción y la ubicación de las moléculas de H_2O para las superficies: a y b (104), c y d (111) y e y f (110)

Tabla 2 Energías de interacción en eV de las superficies de la hematita estudiadas

Superficie de Hematita	Energía total de interacción (eV)
(104)	−0.6909
(111)	−0.6516
(110)	−0.2963

3.4 Propiedades electrónicas

Se realizó un estudio de densidad de estados proyectada (PDOS) para profundizar en los estados electrónicos, observándose la participación de los orbitales de Fe, O y Ni en las bandas de valencia y de conducción, aspecto clave para correlacionar las propiedades electrónicas. Adicionalmente, el análisis de Mulliken evidenció redistribuciones electrónicas cuando ocurrió la adsorción de la molécula de H₂O. Las cargas eléctricas y la distribución de electrones antes y después de la adsorción entre las superficies (104), (111) y (110) de la hematita y la molécula de H₂O se presentan en la Tabla 3. En dicha tabla se incluyen únicamente los átomos que participan activamente en el proceso de adsorción; es decir, los átomos de Fe de las distintas superficies y el átomo de O de la molécula de H₂O.

Tabla 3 Análisis de carga de Mulliken

Superficie	Átomo	Carga inicial	Carga Final
104	Fe	1	1.07
	O	−1.04	−0.81
111	Fe	0.94	1.02
	O	−1.04	−0.82
110	Fe	0.74	0.80
	O	−1.04	−0.87

Con base en el análisis de Mulliken presentado en la Tabla 3, se determinan aspectos relevantes del proceso de interacción. Los valores positivos correspondientes al hierro indican una pérdida

de electrones, mientras que los valores negativos del oxígeno evidencian una ganancia electrónica. Los cambios observados en las cargas del hierro se atribuyen a una mayor interacción con la molécula de H₂O durante la formación de enlaces. Por lo tanto, se concluye que la superficie (110) presenta una interacción electrónica menor, en contraste con la superficie (104), donde se observa la interacción más fuerte.

Los gráficos de PDOS se muestran en la Figura 30, a la derecha de cada uno se aprecian las estructuras correspondientes a cada superficie de hematita, destacándose el átomo de Fe involucrado en el proceso de adsorción. Asimismo, se observan los orbitales *s*, *p* y *d* antes y después de la adsorción de la molécula de H₂O. La molécula de H₂O se representa en colores blanco y rojo, mientras que los átomos de Fe y O de la superficie se muestran en gris y rojo, respectivamente. La Figura 30a corresponde al átomo Fe-5 en la superficie (104); en la Figura 30b, al átomo Fe-2 en la superficie (111); y la Figura 30c, al átomo Fe-6 en la superficie (110).

Las líneas continuas en los gráficos representan los estados antes de la adsorción, mientras que las líneas punteadas corresponden a los estados posteriores al proceso. Las líneas verdes indican los orbitales *d*, las rojas los orbitales *p* y las azules los orbitales *s*. Se observa que todos los orbitales presentan modificaciones claras tras la adsorción de la molécula de H₂O. No obstante, en todos los casos se identifican cambios particularmente significativos en el orbital *d*, lo que indica que dicho orbital participa activamente en el transporte y compartición de electrones, resultando en la formación de nuevos enlaces y dando origen al proceso de adsorción.

Los cambios en el orbital *d* se atribuyen al incremento en la densidad de estados electrónicos en dicho nivel; por lo tanto, se determina que este orbital es el que permite la generación de nuevos estados en el PDOS, lo que también indica que es el orbital que está permitiendo la generación de nuevos enlaces. Este análisis confirma la interacción electrónica y proporciona evidencia suficiente para identificar cuál superficie posee una mayor aceptación de carga, favoreciendo la transferencia electrónica y la formación de enlaces con mayor facilidad.

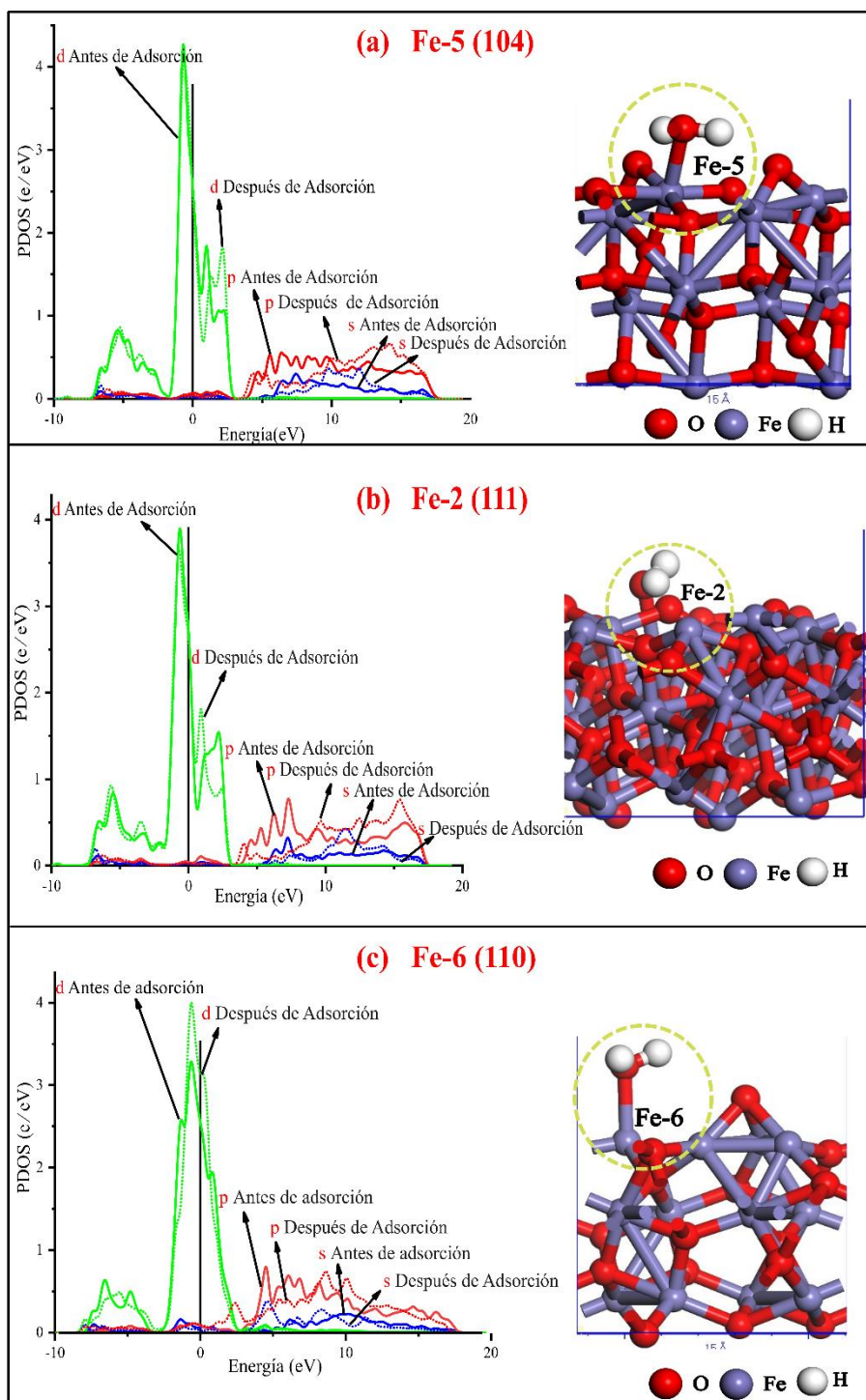


Figura 30 Gráficos PDOS de los átomos de hierro y su disposición de átomos que generan enlaces con la molécula H₂O

3.5 Transporte electrónico y curvas I–V

En la Figura 31 se muestran las estructuras estudiadas: a) el sistema con átomos de Fe; b) la adición de un átomo de O en la isla de Fe; c) el sistema con átomos de Ni; y, finalmente, d) la adición de un átomo de O en el triángulo de Ni. En todas las estructuras se consideran electrodos formados por cadenas infinitas de hidrógeno.

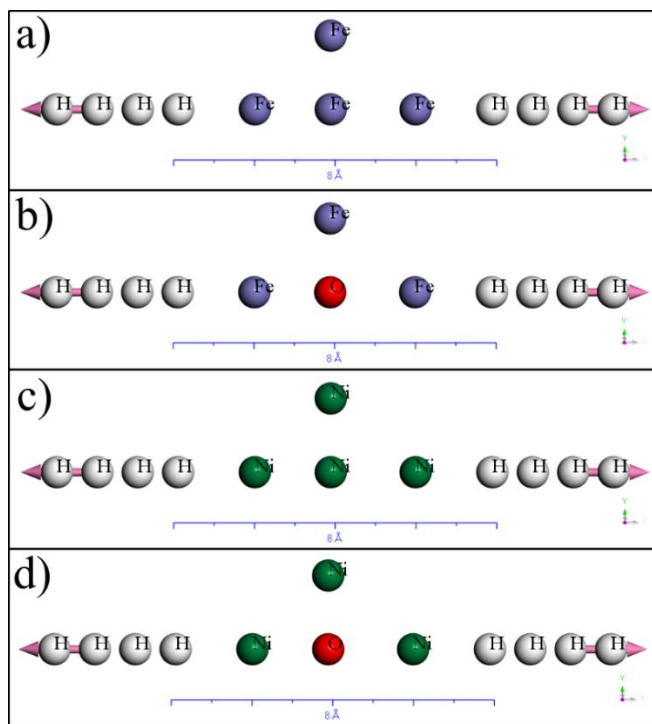


Figura 31 Islas atómicas resultantes para estudio de transporte de carga y Curvas I-V

En la Figura 32a se muestra la gráfica en la que se aprecian los valores significativos de energía para los cuales la transmisión de electrones es promovida con mayor facilidad, desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Se observa que los puntos más prominentes en la gráfica correspondientes a la isla de Fe se encuentran en el intervalo de 0.8 a 1.4 eV. Sin embargo, cuando se adiciona un átomo de O, de modo que la isla atómica adquiere un carácter semiconductor, dichos picos disminuyen y aparece un pico definido en 1.45 eV. Este comportamiento es coherente con las condiciones conocidas tanto para conductores, como el Fe, como para semiconductores, como el FeO. Adicionalmente, se observa que los puntos de transmisión dependen fuertemente de la composición química de la isla atómica y de su posición

relativa respecto al nivel de Fermi. De forma similar, para la isla de Ni se identifica un pico prominente en el intervalo de 0.2 a 0.75 eV, indicando que en dicho rango energético los electrones pueden desplazarse libremente. Asimismo, cuando se adiciona oxígeno, confiriéndole un carácter semiconductor, se observa un estado energético en 1.25 eV. Si bien el sistema Ni/O no presenta valores constantes de transmisión, sigue siendo un buen candidato para permitir un flujo electrónico estable, aunque únicamente en torno a 1.25 eV.

La Figura 32b representa la curva corriente–voltaje (I-V) obtenida para los sistemas Fe, Fe/O, Ni y Ni/O. Este tipo de resultados permite evaluar el comportamiento de materiales conductores (Fe y Ni) frente a materiales semiconductores (Fe/O y Ni/O). Como se observa en esta figura, la respuesta eléctrica de estos materiales se encuentra determinada por la variación de la intensidad de corriente al incrementarse el potencial eléctrico. Es importante resaltar que se observa un comportamiento lineal a partir de los valores positivos de potencial eléctrico, con una tendencia pronunciada en las islas que contienen Fe y Ni. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura, dado que un incremento en la intensidad de corriente se asocia con una mayor movilidad de electrones, reflejando así la conductividad del material.

Asimismo, en la Figura 32b, se reconoce que las pendientes de las curvas ($\Delta I/\Delta V$) representan la conductancia (G), cuyo inverso corresponde a la resistencia (R). En el caso de los metales, la conductancia es elevada y la resistencia es baja, lo que se traduce en una excelente conducción y baja resistencia debido a su naturaleza metálica y a las bandas de conducción parcialmente llenas. En contraste, los semiconductores muestran un comportamiento no lineal característico, asociado a la adición de oxígeno. Para valores bajos de potencial eléctrico, la corriente es mínima debido a la presencia de una barrera energética que limita la movilidad electrónica. No obstante, el aumento de la pendiente de las curvas ($\Delta I/\Delta V$) indica un incremento en la movilidad de los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción.

Adicionalmente, los resultados obtenidos son consistentes con el análisis teórico y con el desempeño electroquímico esperado en condiciones experimentales. Estos hallazgos constituyen la base teórica que será complementada mediante experimentos de voltamperometría.

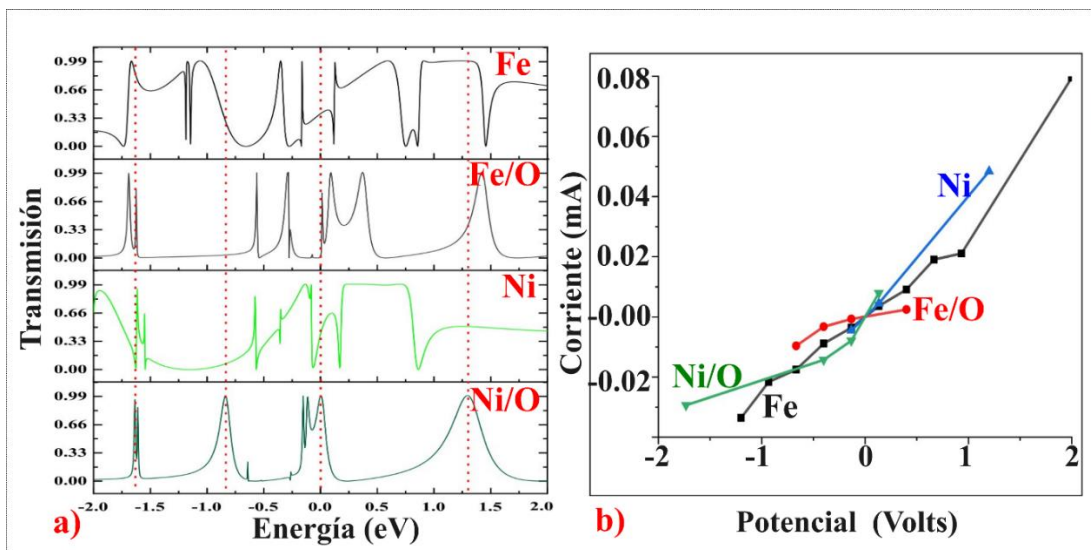


Figura 32 Resultados: a) estados de transmisión y b) corriente vs voltaje aplicado en islas atómicas

3.6 Morfología mediante SEM y EDS

En la Figura 33 se muestra la micrografía del sustrato ASTM A279, sin ningún depósito ni tratamiento, este sustrato se emplea como referencia para la comparación con las demás muestras y su respectivo análisis. En la Figura 33a se observa una superficie continua y homogénea, en la que se distinguen algunas irregularidades a escala micrométrica, propias del proceso de obtención del sustrato. En la Figura 33b, con un mayor aumento, se aprecia con detalle una superficie relativamente lisa, presentando algunas marcas asociadas al desbaste fino realizado previamente y a la propia naturaleza del metal.

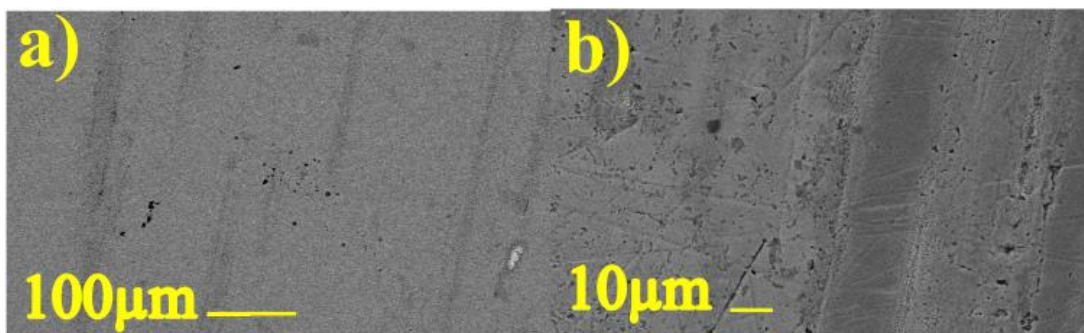


Figura 33 Electrodo-UNT (ASTM A279) a) micrografía SEM que muestra la superficie a una distancia de trabajo de 14 mm y con aumento de 100 veces, b) muestra la superficie a una distancia de trabajo de 14 mm y con aumento de 1000 veces

En la Tabla 4 se presentan los resultados de la caracterización por EDS, mostrando los porcentajes atómicos de los elementos detectados en el Electrodo-UNT. No obstante, las discrepancias observadas en los valores pueden atribuirse a la técnica EDS, la cual no mide porcentajes absolutos, sino proporciones relativas en regiones específicas de la muestra. Así, si la zona analizada incluye simultáneamente partes del sustrato y del recubrimiento, los valores obtenidos pueden reflejar una mezcla de ambas composiciones.

Tabla 4 Resultados de caracterización EDS mostrando el porcentaje atómico relativo a la presencia de elementos en la muestra Electrodo-UNT

Porcentaje normalizado de la concentración atómica del Electrodo-UNT (%)		
Zinc (Zn)	Aluminio (Al)	Hierro (Fe)
63.5	6.1	30.4

La Figura 34 muestra una imagen comparativa de Electrodo-UNT (Figura 34a) y del Electrodo-Fe-Fe preparado tras los depósitos con la solución de Fe(OH)₃ y posterior calcinación. En la Figura 34b puede apreciarse la superficie y las modificaciones que esta experimentó.

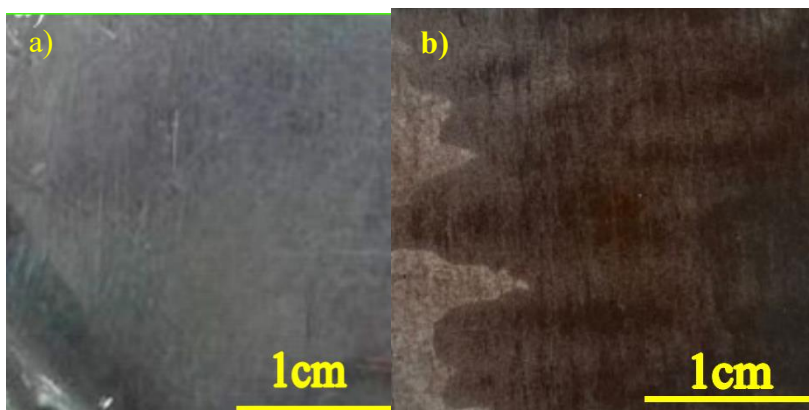


Figura 34 Fotografía a) del Electrodo- UNT y b) del Electrodo-Fe-Fe obtenido con el método spin-on con 4 depósitos a 2000 rpm

En la Figura 35 se presentan micrografías SEM del Electrodo-Fe-Fe; las escalas indicadas en las micrografías (100, 10, 5 y 1 μm) representan el tamaño real del área observada. En la Figura 35a, a 100 μm , se aprecia una superficie con cobertura continua y homogénea, así como una distribución uniforme de partículas sobre toda la superficie. En la Figura 35b, a 10 μm , se observa con mayor detalle la forma granular de las partículas que componen las películas depositadas; estas presentan aglomeraciones, aunque se mantienen compactas, lo que indica una buena cobertura del sustrato.

En la Figura 35c, a 5 μm , se visualiza con mayor precisión la morfología de las partículas, las cuales presentan formas irregulares con bordes definidos. Esta morfología se asocia a un crecimiento laminar, lo que puede ser favorable para aplicaciones catalíticas debido al incremento en el área superficial. En la Figura 35d, a 1 μm , la morfología de las partículas se observa con aún mayor detalle, confirmándose que las muestras presentan un crecimiento homogéneo en forma de apilamiento de láminas. Adicionalmente, mediante este estudio se determinó que el tamaño promedio de las partículas es de aproximadamente 0.2 μm .

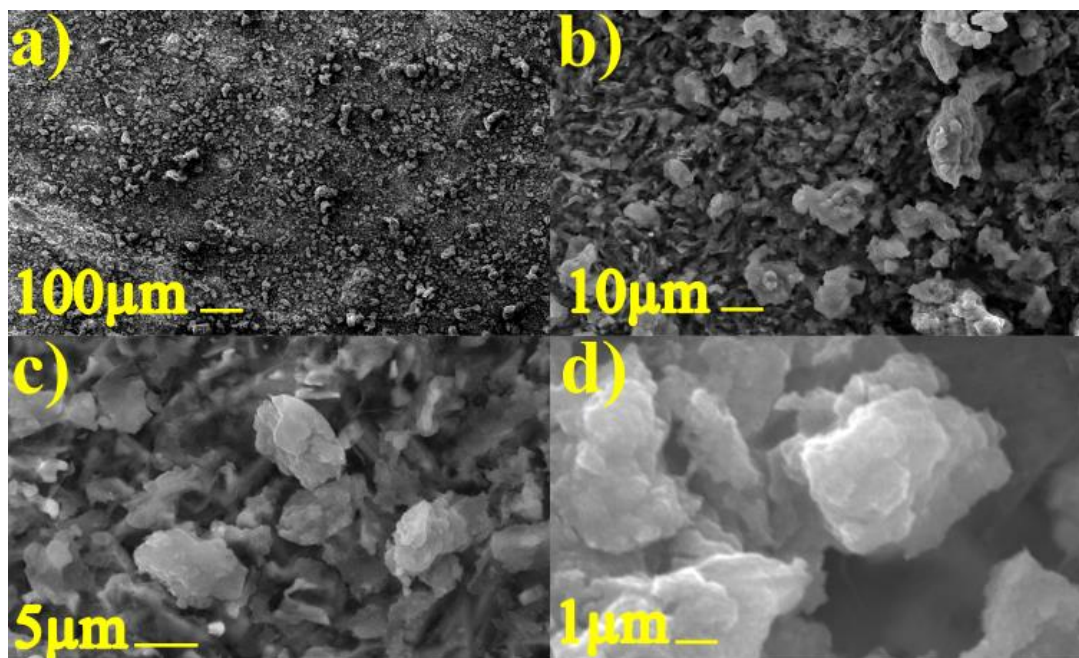


Figura 35 Micrografía del Electrodo-Fe-Fe que muestran la microestructura a diferentes aumentos a) distancia de trabajo de 10 mm, magnificación de 100 veces el tamaño original, b) distancia de trabajo de 8 mm y magnificación de 1000 veces el tamaño original, c) distancia de trabajo de 8 mm y magnificación de 3000 veces el tamaño original, d) distancia de trabajo de 7 mm a una magnificación de 10000 veces el tamaño original

El resultado de la caracterización mediante EDS se presenta en la Figura 36, revelando la presencia de O, Al, Fe y Zn. En el caso de la presencia de Al y Zn, ésta se atribuye a la composición del sustrato ASTM A279 empleado, mientras que el Fe detectado se asocia a la solución utilizada durante el proceso de depósito. Por otra parte, el O presente en la muestra se atribuye a la adsorción del ambiente y/o al proceso de calcinación de la misma. La Tabla 5 muestra la composición elemental, indicando el porcentaje correspondiente de cada elemento detectado en la muestra del Electrodo-Fe-Fe.

Tabla 5 Resultados de caracterización EDS mostrando el porcentaje atómico relativo a la presencia de elementos en la muestra Electrodo-Fe-Fe

Porcentaje normalizado de la concentración atómica en Electrodo-Fe-Fe (%)			
Oxígeno (O)	Aluminio (Al)	Hierro (Fe)	Zinc (Zn)
29.4	4	14.3	52.3

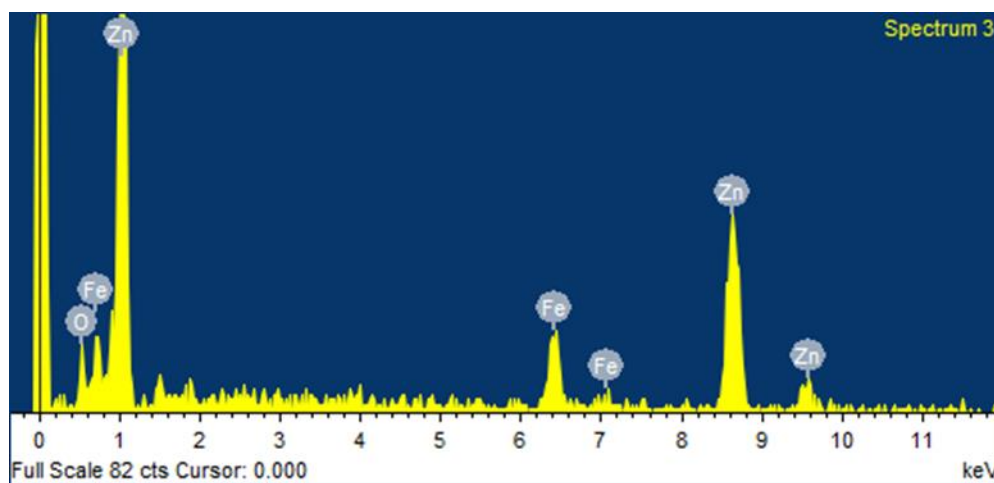


Figura 36 Espectro EDS del análisis del Electrodo-Fe-Fe

La Figura 37b muestra la imagen del Electrodo-Ni-Ni tras los depósitos de la solución de Ni(OH)₂ y el proceso de calcinación. En la imagen se aprecia la superficie y las modificaciones que esta experimentó en comparación con el electrodo UNT que no tiene ningún tipo de

depósito; adicionalmente, en la Figura 37b se observan algunas zonas con apariencia uniforme a simple vista y pequeñas variaciones en el material depositado.

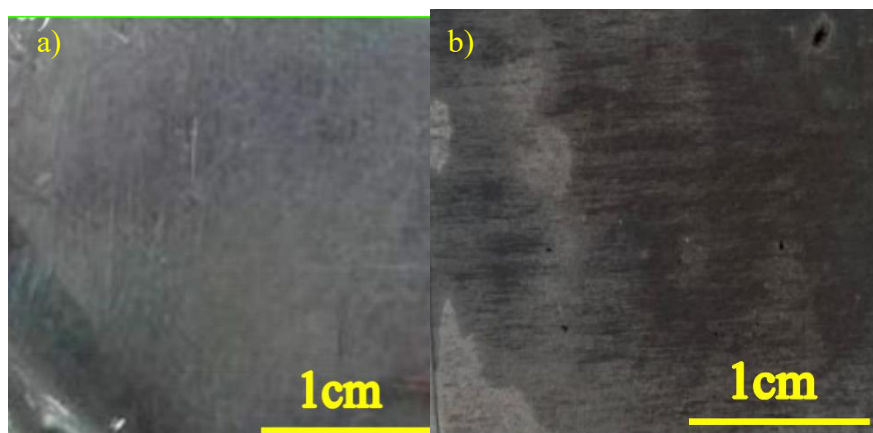


Figura 37 Fotografía del a) Electrodo- UNT y b) Electrodo-Ni-Ni obtenido con el método spin-on con 4 depósitos a 2000 rpm

La Figura 38 presenta las micrografías SEM del Electrodo-Ni-Ni, mostrando la película depositada sobre el sustrato metálico a diferentes escalas (100, 10, 5 y 1 μm), las cuales representan el tamaño real del área observada. En la Figura 38a, a 100 μm , se observa que la superficie del sustrato se encuentra recubierta de manera uniforme y continua, mostrando una textura relativamente homogénea y sin zonas descubiertas del sustrato, lo que indica una adición uniforme de las soluciones depositadas.

Al aumentar la resolución de las micrografías, en la Figura 38b, a 10 μm , se aprecia una estructura conformada por aglomeraciones distribuidas de manera homogénea, con morfología alargada y crecimiento uniforme. En la Figura 38c, a 5 μm , se observan estructuras laminares y alargadas superpuestas entre sí sobre la superficie; adicionalmente, se identifican partículas mucho más pequeñas con forma ovoide de aproximadamente 100 nm que se observan encerrado en círculo punteado rojo. Esta característica es favorable, ya que el incremento de la superficie activa de la muestra resulta relevante para aplicaciones en catálisis y procesos electroquímicos.

En la Figura 38d, a 1 μm , la morfología de las partículas individuales se aprecia con mayor detalle debido al aumento de 10,000 veces, mostrando formas poligonales bien definidas, lo que

sugiere que durante el proceso de depósito se promovió un crecimiento ordenado en diversas regiones, sin presencia de craquelamiento aparente. Adicionalmente, a partir de estas micrografías se determinó que el tamaño promedio de las partículas es de aproximadamente $0.25\ \mu\text{m}$.

En la muestra se observan crecimientos multicapa y aglomeraciones, características que resultan beneficiosas para maximizar la eficiencia en aplicaciones fotocatalíticas, debido al aumento del área superficial disponible como sitios activos. Adicionalmente, se considera que la presencia de estas aglomeraciones puede estar asociada a procesos rápidos de nucleación o al tratamiento de calcinación aplicado.

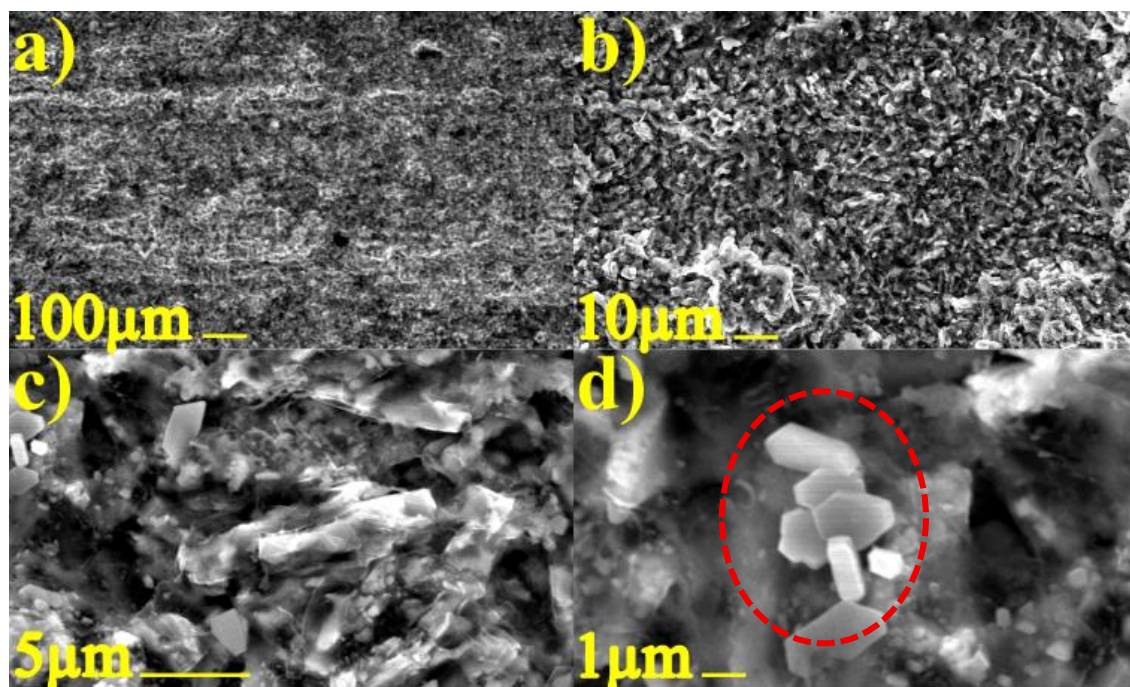


Figura 38 Micrografías SEM del Electrodo-Ni-Ni que muestran la microestructura a diferentes aumentos a) distancia de trabajo de 8 mm, magnificación de 100 veces el tamaño original, b) distancia de trabajo de 8 mm y magnificación de 1000 veces el tamaño original, c) distancia de trabajo de 8 mm y magnificación de 5000 veces el tamaño original, d) distancia de trabajo de 8 mm a una magnificación de 10,000 veces el tamaño original

En la Figura 39 se presenta el espectro resultante del análisis EDS del Electrodo-Ni-Ni, el cual revela la presencia de O, Al, Fe y Zn, mostrando una composición similar a la del Electrodo-Fe-Fe. La Tabla 6 indica el porcentaje correspondiente de cada elemento detectado en el Electrodo-Ni-Ni. No se determinó la presencia de níquel mediante esta técnica ya que es una técnica de caracterización puntual, cuando el haz de electrones impacta en la muestra y genera rayos característicos, estos rayos se producen en una región pequeña alrededor de dicho punto en el que impacta el haz, y así, nuestros espectros obtenidos corresponden a dicha región.

Tabla 6 Porcentaje atómico de EDS relativo a la presencia de elementos en la muestra Electrodo-Ni-Ni.

Porcentaje normalizado de la concentración atómica en el Electrodo-Ni-Ni (%) atómico			
Oxígeno(O)	Aluminio (Al)	Hierro (Fe)	Zinc (Zn)
44.4	5.1	7.9	42.6

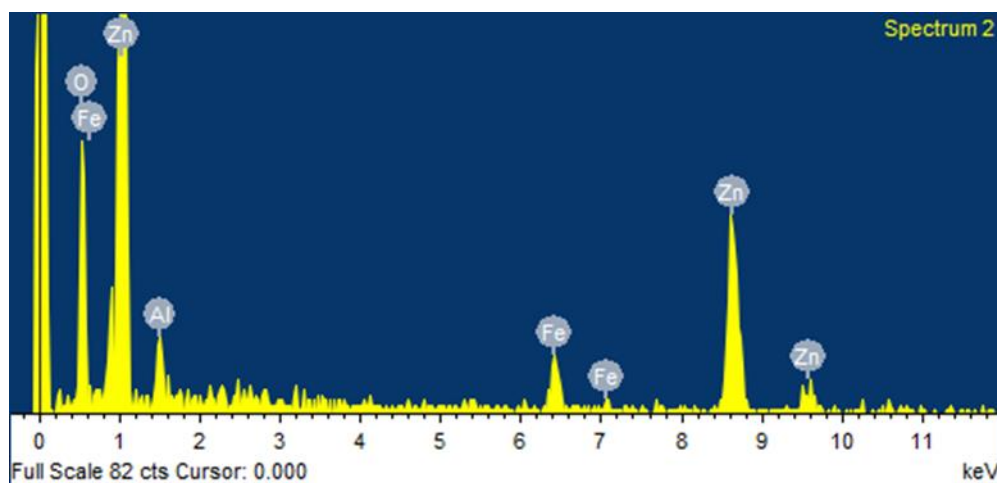


Figura 39 Espectro EDS del análisis del Electrodo-Ni-Ni

La Figura 40 muestra la imagen del Electrodo-Ni-Fe con los depósitos de las soluciones de Fe(OH)₃ y Ni(OH)₂, en la cual se aprecia la superficie y las modificaciones que esta experimentó. Se observa una mayor uniformidad en comparación con las demás muestras, por lo que es menos evidente la presencia de defectos.

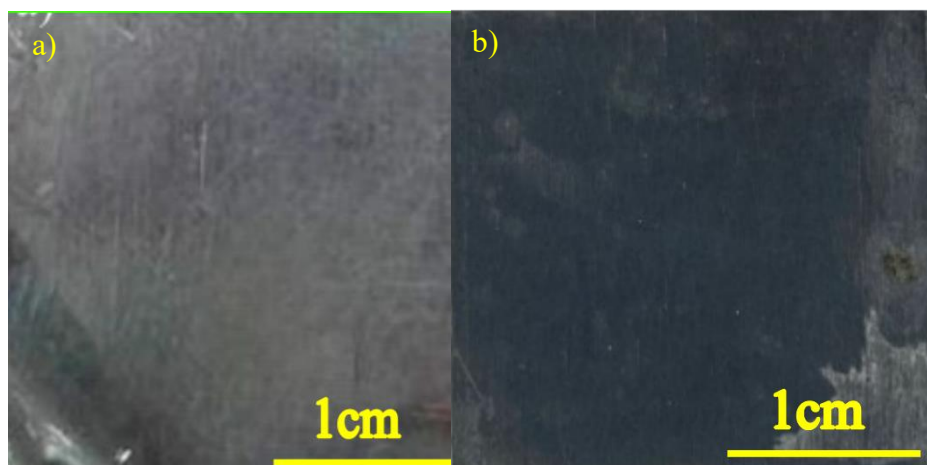


Figura 40 Fotografía a) del Electrodo-UNT y b) del Electrodo-Ni-Fe obtenido con el método spin-on con 4 depósitos a 2000 rpm

Las micrografías del Electrodo-Ni-Fe a diferentes escalas (100, 10, 5 y 1 μm), que representan el tamaño real del área observada, obtenidas mediante caracterización SEM, se presentan en la Figura 41. En éstas se observa la distribución y disposición del material depositado sobre el sustrato. En la Figura 41a se presenta un análisis morfológico de la superficie del electrodo, revelando características de la distribución del material depositado. Se observa que el material fue depositado de manera homogénea y uniforme sobre toda la superficie del sustrato.

En la Figura 41b, a 10 μm , se observa el material depositado junto con aglomerados de partículas de formas irregulares. A pesar de la presencia de aglomeraciones, se aprecia una tendencia a crecimientos relativamente compactos, lo que sugiere que las muestras presentan continuidad en el crecimiento, dando la apariencia de una cobertura densa y una porosidad aparente favorable. En la Figura 41c, se identifican estructuras laminares y aglomerados del material, los cuales pueden estar asociados a una reorganización superficial inducida térmicamente o al efecto del dopado con níquel. Además, se observan disposiciones de partículas que generan algunos huecos, los cuales resultan beneficiosos al aumentar el área superficial efectiva de las películas depositadas sobre el sustrato.

En la Figura 41d se visualizan con mayor detalle las formas de las partículas, las cuales presentan morfología alargada y entrelazada, mostrando una textura fibrosa similar a agujas organizadas

en forma de red. La morfología observada sugiere una estructura compacta con microporosidades que podrían favorecer el transporte de cargas o la interacción con especies del medio en aplicaciones electroquímicas. Se asume que la presencia de níquel induce una reorganización significativa de la morfología superficial del Electrodo-Ni-Fe. El tamaño promedio de las partículas se encuentra alrededor de $0.25\ \mu\text{m}$. Además, se observan áreas de superficie plana que presentan patrones de crecimiento multicapa y aglomeraciones notables, así como múltiples grietas prominentes en la muestra.

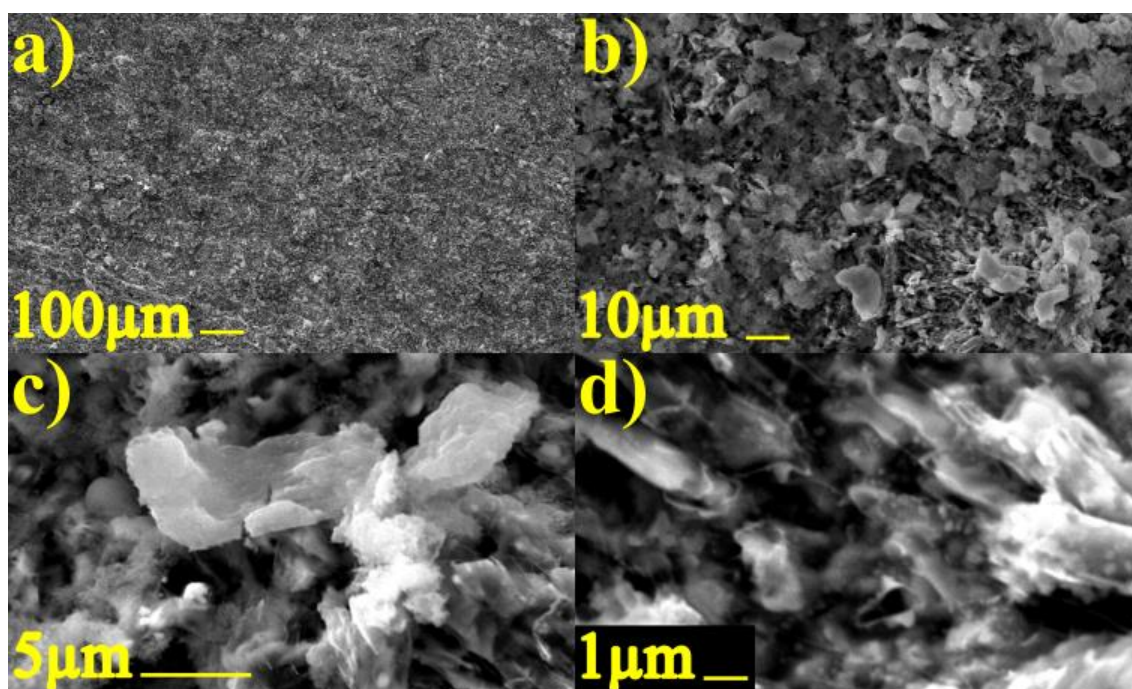


Figura 41 Imágenes SEM que muestran la microestructura a diferentes magnificaciones del electrodo-Ni-Fe a) distancia de trabajo a 10 mm magnificación a 100 veces el tamaño original, b) distancia de trabajo de 7 mm y magnificación a 1000 veces el tamaño original c) distancia de trabajo de 7 mm y magnificación de 2500 veces el tamaño original d) distancia de trabajo de 7 mm y magnificación de 50000 veces el tamaño original

En la Figura 42 se presenta el espectro resultante del análisis EDS del Electrodo-Ni-Fe, el cual revela la presencia de O, Al, Fe, Ni y Zn en diferentes porcentajes. La presencia de Fe y Ni se atribuye a las soluciones depositadas durante el proceso de recubrimiento. La Tabla 7 indica el porcentaje correspondiente de cada elemento detectado en el Electrodo-Ni-Fe. No obstante, se

considera que la presencia de níquel es relativamente baja. Se atribuye a que EDS es una técnica de caracterización puntual, y así, nuestros espectros obtenidos corresponden a dicha región.

Tabla 7 Porcentaje atómico de EDS relativo a la presencia de elementos en la muestra Electrodo-Ni-Fe

Porcentaje normalizado de la concentración atómica en el Electrodo-Ni-Fe (%) atómico				
Oxígeno(O)	Aluminio (Al)	Hierro (Fe)	Níquel (Ni)	Zinc (Zn)
28.9	6.8	11.7	1.0	51.6

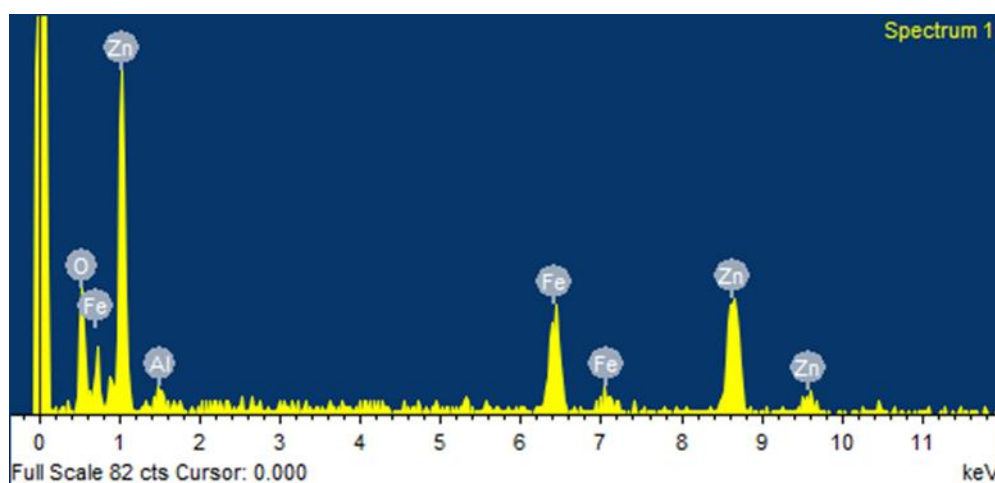


Figura 42 Espectro EDS del análisis del Electrodo-Ni-Fe

3.7 Espectroscopia UV-Vis y ancho de banda

La Figura 43 muestra el espectro de absorbancia UV–Vis de los tres electrodos: Electrodo-Fe-Fe, Electrodo-Ni-Ni y Electrodo-Ni-Fe, en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm, abarcando la región ultravioleta (200–350 nm) y la región visible (350–800 nm). Se observa un valor máximo cercano a 1.2 unidades de absorbancia, lo que indica que los electrodos presentan la mayor absorbancia en la región ultravioleta.

La curva del Electrodo-Fe-Fe muestra un pico máximo de absorbancia aproximadamente a 300 nm. Por su parte, el Electrodo-Ni-Ni presenta un pico más pronunciado alrededor de 250 nm, mientras que el Electrodo-Ni-Fe evidencia un decremento más rápido, con un pico significativo

cercano a 300 nm y una tendencia de decrecimiento similar a la del Electrodo-Fe-Fe. En términos generales, se observa que la absorbancia disminuye significativamente a medida que aumenta la longitud de onda, mostrando para los tres electrodos un comportamiento decreciente hasta alcanzar los 800 nm. La mayor parte de la absorción se encuentra en la región ultravioleta, mientras que la absorbancia disminuye al aproximarse al espectro de luz visible. Este comportamiento es consistente con la naturaleza de los electrodos y proporciona información valiosa sobre sus propiedades ópticas. Además, se observa un incremento notable en la capacidad de absorción en la región ultravioleta, lo que indica que mediante el dopaje se está modificando la capacidad de interacción electromagnética de los electrodos.

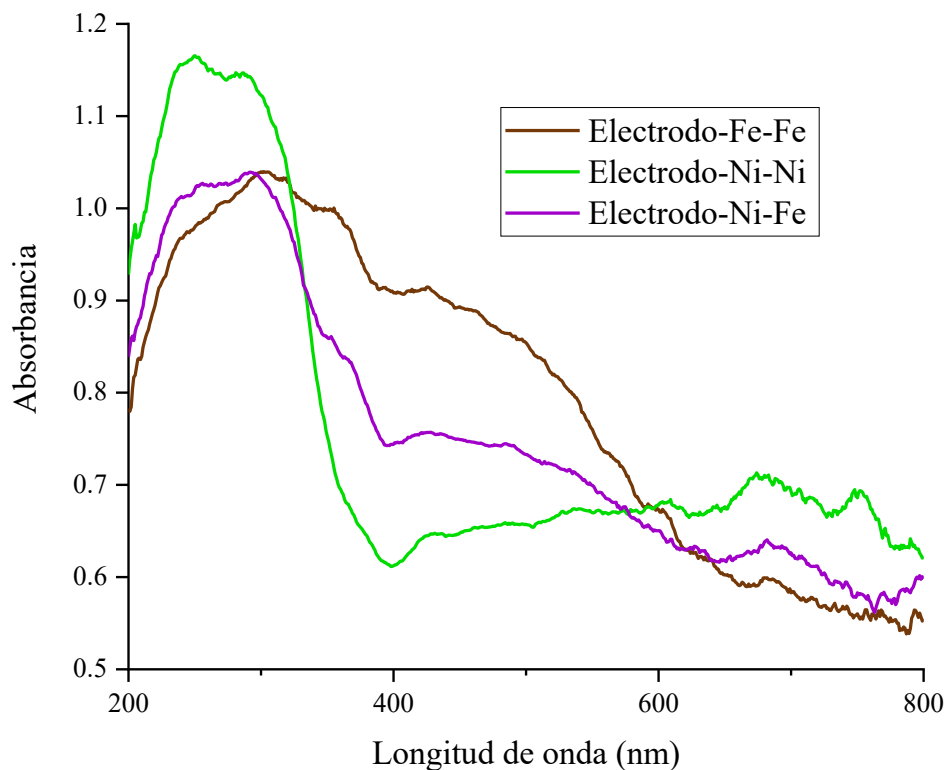


Figura 43 Espectro de absorción UV-Vis del Electrodo-Fe-Fe, Electrodo-Ni-Ni, Electrodo-Ni-Fe

Para la determinación del ancho de banda en los distintos electrodos se empleó espectroscopía por derivadas, en este método, el borde de absorción es identificado a partir de los valores

mínimos de la derivada dT/dE y que es asociada con el inicio de transiciones electrónicas desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. De esta manera, se realizó un análisis de la curva de transmitancia que permitió identificar los cambios abruptos, obteniéndose así el valor del ancho de banda.

En la Figura 44 se muestra el ancho de banda determinado mediante la derivada de la transmitancia con respecto a la energía para el Electrodo-Fe-Fe. Las líneas verticales rojas delimitan las regiones de interés, comprendidas entre 1.85 y 2.85 eV, y en un círculo azul se indica el punto donde ocurre la variación más significativa de la transmitancia que es correspondiente al máximo cambio de absorción y representa el inicio de adsorción electrónica. Una vez identificada esta variación significativa, se determinó el ancho de banda prohibida para el Electrodo-Fe-Fe, resultando en un valor de $E_g = 2.1$ eV.

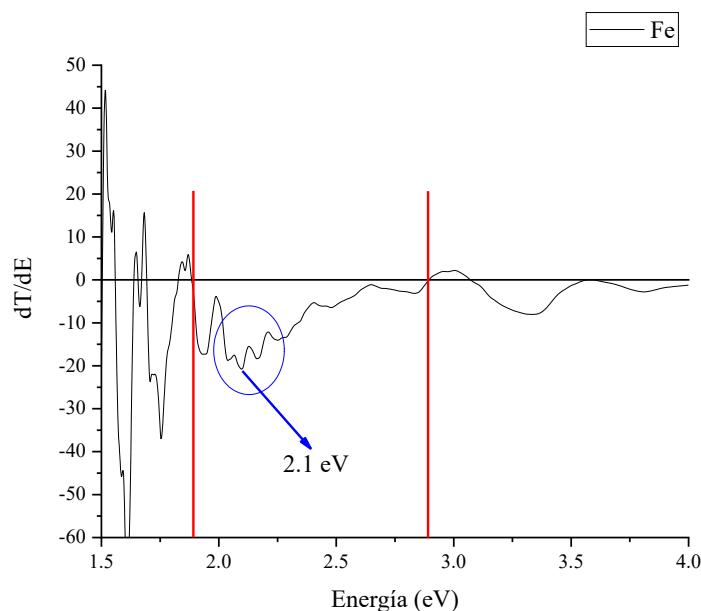


Figura 44 Ancho de banda mediante espectroscopia por derivadas para Electrodo Fe-Fe

En la Figura 45 se presenta el análisis mediante derivadas (dT/dE) empleado para determinar el ancho de banda prohibida del Electrodo-Ni-Ni. Se identifica la región en la que ocurre el cambio

más drástico de transmitancia, comprendida entre 3.11 y 4.32 eV y delimitada por líneas verticales rojas, obteniéndose un valor de ancho de banda de $E_g = 3.6$ eV. Este valor se asocia con materiales semiconductores, por lo que el electrodo presenta dicho comportamiento. El valor de 3.6 eV, relativamente amplio, sugiere que el material puede influir positivamente en la capacidad de absorción de luz y resultar eficiente en procesos fotoelectrocatalíticos.

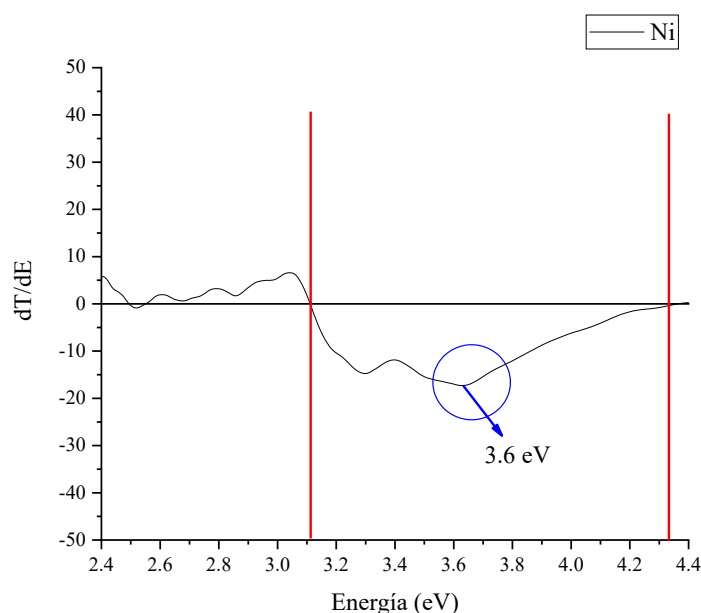


Figura 45 Ancho de banda mediante espectroscopia por derivadas para Electrodo Ni-Ni

En la Figura 46 se presenta el espectro de transmitancia del Electrodo-Ni-Fe. Las líneas verticales rojas delimitan las regiones de interés, comprendidas entre 1.85 y 2.71 eV. El punto donde ocurre la variación más significativa de la transmitancia, indicado mediante un círculo azul, permite determinar un ancho de banda prohibida de $E_g = 2.2$ eV.

La comparación de los anchos de banda obtenidos para los tres electrodos revela diferencias significativas en su comportamiento electrónico. El Electrodo-Fe-Fe presenta un ancho de banda de 2.1 eV, mientras que el Electrodo-Ni-Ni muestra un valor considerablemente mayor de 3.6 eV, característico de materiales semiconductores con brechas amplias. Por su parte, el

Electrodo-Ni-Fe exhibe un ancho de banda intermedio de 2.2 eV, ligeramente superior al del sistema Fe-Fe, lo que sugiere que la incorporación de níquel modifica moderadamente la estructura electrónica del material. En conjunto, estos resultados evidencian que la composición del electrodo influye directamente en su respuesta óptica y en la posición de la banda prohibida.

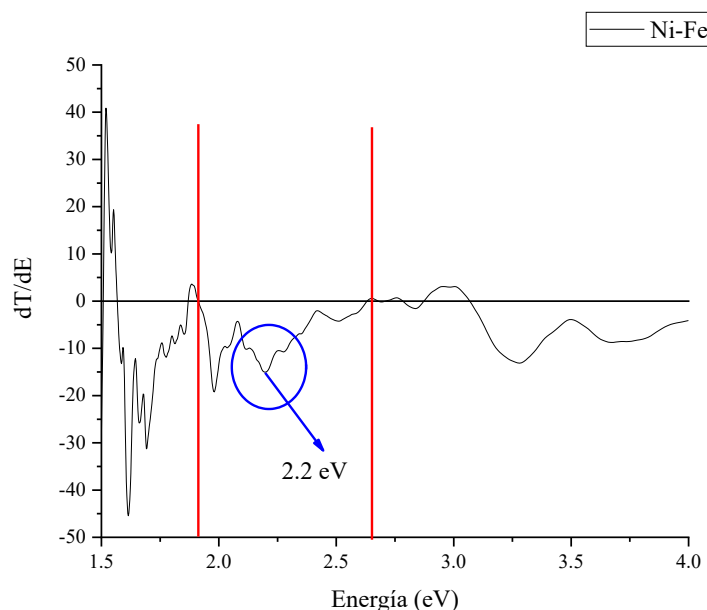


Figura 46 Ancho de banda mediante espectroscopia por derivadas para Electrodo Ni-Fe

3.8 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de los electrodos mediante análisis de rayos X permitió obtener los patrones de difracción que se muestran en las Figuras 47 a 49, a partir de los cuales fueron identificadas las fases cristalinas presentes en cada material. Para dicho análisis fueron empleadas las fichas de difracción 0087-1166, 0033-0664, 0019-0629 y 0088-0826 de la base de datos del ICDD (International Centre for Diffraction Data), además de los registros COD 9011662, 9008693, 9006316 y 1006116.

La Figura 47 muestra el difractograma del Electrodo-UNT, en el cual se observan picos característicos correspondientes principalmente a Zn, resultado coherente debido a la composición del sustrato ASTM A279, que presenta un núcleo de Fe y un recubrimiento Al-Zn.

Con base en la información reportada por JCPDS-ICDD-1995, fueron identificadas las superficies (002), (101) y (102) asociadas al Zn metálico. Esta caracterización permite asegurar que las variaciones observadas en los demás electrodos pueden ser atribuidas únicamente a las películas depositadas y no al sustrato.

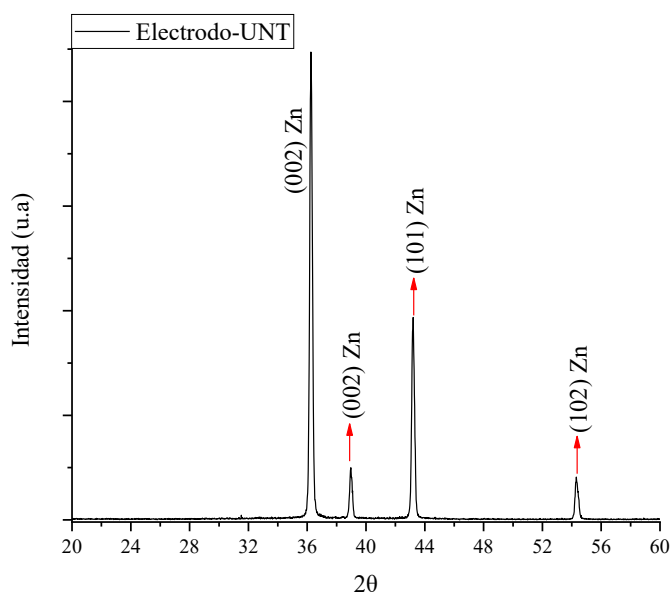


Figura 47 Difracción de rayos X del Electrodo-UNT, con sus planos característicos

En la Figura 48 se muestra el patrón de difracción del Electrodo-Fe-Fe, en el cual se indica el plano correspondiente a cada pico de difracción. Se identifican las superficies (220), (110) y (400) en los picos ubicados en las posiciones 29.7° , 35.2° y 42.6° , respectivamente; de acuerdo con el COD 9009894, estos picos se asocian a la fase franklinita. Asimismo, se identifica la presencia de goetita, evidenciada por los picos localizados en 38.4° , 41.2° , 45.9° y 47.3° , que corresponden a las superficies preferenciales (200), (140), (131) y (041), respectivamente. Adicionalmente, se observan un par de picos atribuibles a hematita y dos picos correspondientes a óxido de zinc: los picos en 34.4° y 36.2° se asignan a las superficies (002) y (101) del ZnO ,

mientras que los picos ubicados en 43.5° y 49.6° corresponden a las superficies (202) y (024) de la hematita.

Los resultados sugieren que ocurrió un cambio parcial de fase del óxido de hierro, desde goetita hacia hematita, permaneciendo ambas fases presentes en el electrodo. Esta coexistencia resulta favorable para los procesos catalíticos, ya que contribuye a la eficiencia en la disociación del agua y se complementa con los estudios electroquímicos, los cuales evidencian una mayor reactividad en este electrodo en comparación con aquel sin depósito. Este comportamiento es ventajoso debido a que la hematita presenta una conductividad eléctrica adecuada, propiedad que favorece el transporte electrónico durante el proceso de fotodisociación. Asimismo, la presencia simultánea de hematita y goetita permite combinar de manera beneficiosa características propias de materiales semiconductores, especialmente las asociadas a la hematita.

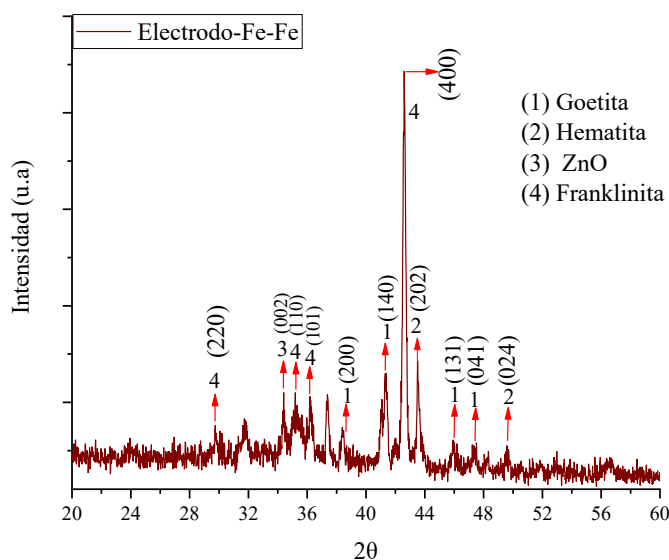


Figura 48 Difracción de Rayos X del Electrodo-Fe-Fe, con sus planos característicos

En la Figura 49 se presenta el difractograma correspondiente al electrodo Ni-Fe, en el cual se evidencia la presencia de múltiples picos bien definidos asociados a fases cristalinas de hierro y

a óxidos mixtos de Ni–Fe. Los principales picos de difracción se encuentran localizados en los ángulos 30.2, 34.4, 35.1, 38.4, 41.2, 43.5, 47.3, 49.5 y 56.4°, los cuales son asignados a las reflexiones (220), (020), (101), (200), (140), (202), (041), (024) y (211), características de los óxidos de hierro (III). Estas señales proporcionan evidencia suficiente para que la presencia de hematita y los cambios de fase hacia goetita sean confirmados.

No obstante, se observa que algunos picos corresponden a la mezcla de óxidos de hierro con níquel, como los ubicados alrededor de 30.0 y 42.6°. Tales reflexiones permiten confirmar que la incorporación de níquel en la superficie del electrodo ha sido efectivamente lograda, ya sea en forma metálica o parcialmente oxidada.

La aparición de ligeros desplazamientos en la posición de algunos picos respecto a los patrones de referencia es atribuida a la posible formación de óxidos mixtos del tipo NiFe_2O_4 (trevorita), cuya presencia se correlaciona con la reflexión ubicada en 30.2°. Este comportamiento indica que, durante el proceso de síntesis o durante el tratamiento térmico, habría sido promovida la difusión del níquel dentro de la red cristalina, lo que a su vez habría favorecido la sustitución parcial de iones Fe por iones Ni.

La coexistencia de las fases Fe_3O_4 , Ni y NiFe_2O_4 es considerada de gran interés desde el punto de vista funcional, debido a que confiere al material una combinación de propiedades. En particular, se reconoce que la hematita puede aportar, e incluso mejorar, la conductividad electrónica y el comportamiento semimetálico (o semiconductor) del sistema. En términos estructurales, se observa que la intensidad de los picos principales, en particular la del pico de mayor intensidad ubicado en 42.6°, correspondiente al plano cristalográfico (400) típico de la magnetita dopada con níquel, es significativamente destacada. Este resultado permite confirmar cambios estructurales debido a la adición de Ni.

En conjunto, los resultados obtenidos por difracción de rayos X permiten demostrar que el electrodo Ni–Fe presenta una estructura compuesta por fases mixtas de óxidos de hierro, cuya

sinergia estructural y electrónica se considera capaz de potenciar la eficiencia en el transporte de carga y la actividad fotoelectrocatalítica en comparación con el Electrodo-UNT.

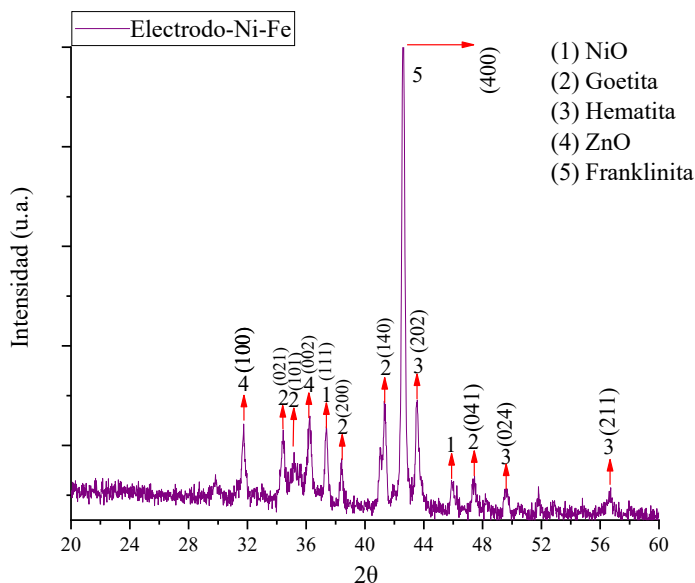


Figura 49 Difracción de Rayos X del Electrodo-Fe-Fe, con sus planos característicos

3.9 Voltamperometría

Para comprender las propiedades fisicoquímicas dentro de una celda electroquímica, fueron considerados parámetros como la corriente eléctrica, el voltaje y la resistencia. Estos parámetros pueden ser representados mediante señales que sirven como base para extraer información sobre las interacciones dinámicas que ocurren en las interfaces de los electrodos. La medición y el análisis precisos de dichas propiedades fisicoquímicas permitieron sentar las bases para establecer correlaciones entre las condiciones teóricas y las respuestas electroquímicas obtenidas experimentalmente.

Cuando una reacción química ocurre en el electrodo de trabajo (WE), las propiedades eléctricas son modificadas debido al movimiento y la redistribución de electrones. En la Figura 50 se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de voltamperometría cíclica, a partir de los cuales se revelan distintos patrones asociados a las propiedades fisicoquímicas del sistema. Las características electrocatalíticas del electrodo pueden ser evaluadas mediante las curvas características de voltamperometría, lo que permite analizar el potencial redox en función del voltaje aplicado al electrodo WE.

Adicionalmente, se observa que los desplazamientos hacia valores más negativos del potencial eléctrico se asocian con procesos de ganancia de electrones (reducción), mientras que los desplazamientos hacia valores más positivos corresponden a procesos de oxidación. Finalmente, se destaca que la intensidad de corriente obtenida en este estudio se encuentra en el rango de los miliamperios (mA).

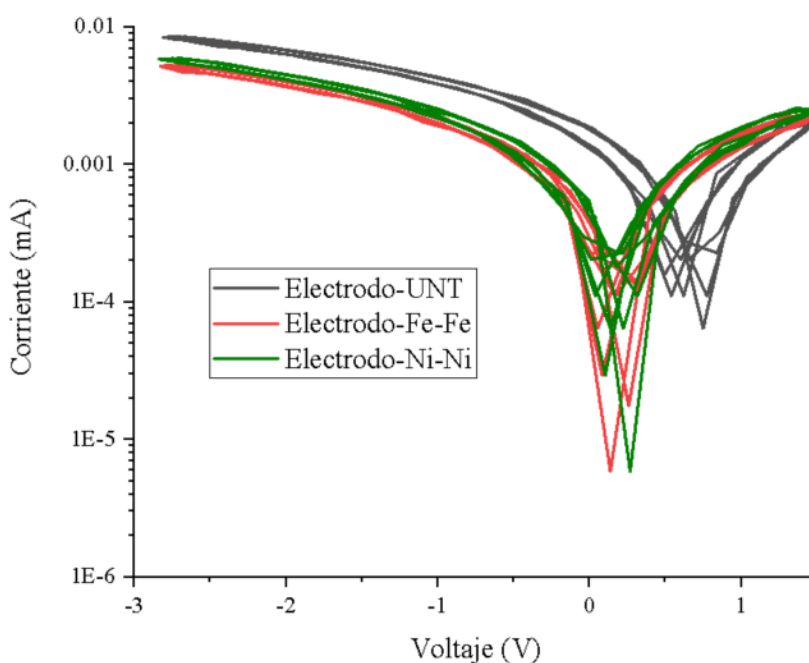


Figura 50 Voltamperograma para los electrodos: Electrodo-UNT (línea negra), Electrodo-Fe-Fe (línea roja), Electrodo-Ni-Ni (línea verde) con luz ultravioleta

La Figura 51 muestra una gráfica I-V correspondiente a los distintos electrodos, tanto con exposición como sin exposición a luz ultravioleta, evidenciándose un impacto significativo en

su comportamiento electroquímico. Los valores de potencial eléctrico se registraron en un intervalo comprendido entre -3 V y 1.5 V , mientras que la corriente fue medida en un rango que abarca desde $10\text{ }\mu\text{A}$ hasta 10 mA .

El Electrodo-UNT muestra la respuesta base del material sin tratamiento, por lo que es utilizado como referencia. Se observa que la radiación de luz ultravioleta modifica ligeramente su comportamiento electroquímico. En general, la exposición a luz UV afecta de manera significativa la respuesta de todos los electrodos; sin embargo, los electrodos dopados con Ni exhiben comportamientos diferenciados bajo las mismas condiciones.

Cada curva $I-V$ presenta una caída notable en 0 V , seguida de una recuperación hacia valores de corriente más elevados en la región negativa del voltaje. El comportamiento registrado para el Electrodo-Fe-Fe y el Electrodo-Ni-Ni evidencia cambios marcados en la actividad electroquímica, reflejados en un aumento de la corriente medida para un mismo voltaje aplicado. Los resultados indican que tanto los electrodos de níquel como los de hierro muestran respuestas distintas, coherentes con lo esperado en este estudio, y en ambos casos se observa una mayor actividad electroquímica, lo que implica una promoción más eficiente del movimiento de electrones.

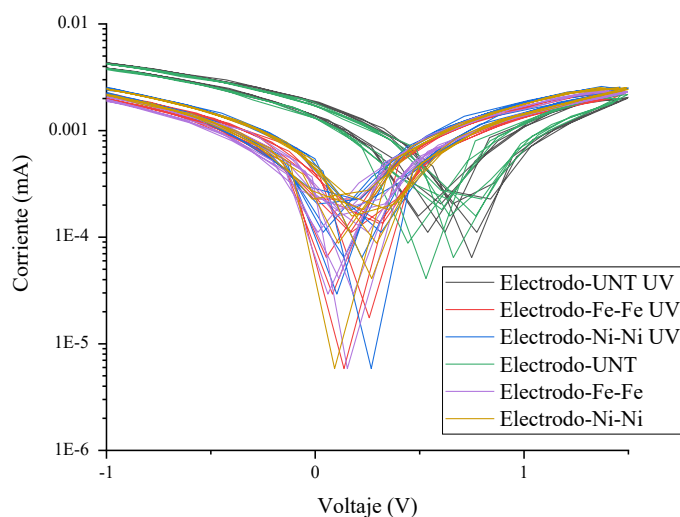


Figura 51 Voltamperograma para los electrodos: Electrodo-UNT, Electrodo-Fe-Fe, Electrodo-Ni-Ni con y sin luz ultravioleta



Los resultados presentados proporcionan una visión clara de cómo el Ni, así como la exposición a la luz ultravioleta, afectan el comportamiento electroquímico de los electrodos. Se demuestra que la incorporación de Ni puede mejorar de manera significativa las propiedades catalíticas del óxido de hierro, hecho claramente apreciable en la región negativa de las curvas I–V, donde la recuperación de la corriente sugiere una mayor capacidad de los electrodos dopados para sostener reacciones redox.

Se ha observado que la influencia de la luz ultravioleta mejora la capacidad de transporte de corriente, ya que la radiación UV facilita la excitación de electrones, incrementando la eficiencia de las reacciones electroquímicas. Este efecto resulta beneficioso para aplicaciones que requieren una actividad catalítica significativa bajo condiciones de iluminación, como en celdas solares y sistemas fotocatalíticos.

Los resultados obtenidos son relevantes para el diseño de electrodos en aplicaciones prácticas, dado que la mayor actividad electroquímica y la respuesta mejorada bajo luz UV sugieren que la incorporación de metales como el níquel contribuye a un aumento en el rendimiento electroquímico. Estudios reportados en la literatura han mostrado efectos similares, encontrando que los óxidos metálicos de níquel mejoran de manera significativa las propiedades electroquímicas, lo cual ha sido evidenciado mediante mediciones de conductividad.

4. Conclusiones

Las simulaciones de transporte electrónico muestran que las islas de Fe presentan una mayor intensidad de corriente bajo la aplicación de un potencial positivo, lo que indica un transporte de electrones más eficiente en comparación con las demás configuraciones modeladas. Este comportamiento es favorecido por la disposición de las islas atómicas, la cual facilita el flujo de electrones y reduce la resistencia interna al transporte de carga. En este sentido, los resultados obtenidos proporcionan una visión teórica que complementa los hallazgos experimentales. Asimismo, el modelado molecular del transporte de carga se presenta como una estrategia efectiva para optimizar la eficiencia de los materiales empleados en la generación de energías verdes.

Mediante DFT y modelado molecular, se identificó que los átomos de Fe presentan un transporte electrónico más favorable. Los resultados obtenidos del estudio de la deformación electrónica se asociaron con la formación de nuevos enlaces, mostrando cómo la redistribución de electrones refleja la estabilidad de las superficies y la facilidad de movimiento dentro de la red atómica. Esta herramienta de simulación molecular permite una comprensión más profunda de las propiedades electrónicas de los materiales, posibilitando la correlación entre la distribución electrónica y los procesos catalíticos, los cuales dependen directamente del transporte electrónico. Adicionalmente, los resultados teóricos confirman la importancia de elementos como el Fe y proporcionan un marco de referencia para el diseño de electrodos destinados a aplicaciones fotocatalíticas. En conclusión, los hallazgos alcanzan el objetivo teórico de correlacionar la distribución electrónica con la actividad catalítica.

Los resultados de SEM proporcionan información crucial sobre las superficies, confirmando que los electrodos presentan recubrimientos uniformes con morfologías rugosas y laminares, acompañadas de aglomeraciones. Esta estructura incrementa el área superficial de las películas sobre los sustratos, lo que potencialmente favorece la transferencia de carga y la eficiencia en procesos de fotocatálisis. Con base en estos resultados, se puede afirmar que las modificaciones con Ni favorecen el proceso de disociación del agua. Por otra parte, la caracterización EDS proporciona información valiosa sobre la composición elemental de las muestras, evidenciando la presencia de O, Al, Fe, Ni y Zn.

La caracterización por voltamperometría cíclica indica que la inclusión de Ni mejora de manera observable la actividad electroquímica de los electrodos, evidenciada experimentalmente por incrementos en la intensidad de corriente, los cuales se asocian con un aumento en el número de sitios activos y en la transferencia de carga. Esta mejora, confirmada experimentalmente, se encuentra respaldada por resultados obtenidos mediante modelado molecular DFT, donde se demuestra que la incorporación de Ni altera significativamente la densidad de estados y reduce la barrera energética para la adsorción y disociación de H₂O, favoreciendo un mecanismo electroquímico viable. Así mismo, la adición de Ni en las muestras se considera, por tanto, crucial para optimizar la respuesta electroquímica. Estos hallazgos permiten concluir que la inclusión de Ni optimiza el material para su uso como fotoelectrodo, constituyendo una alternativa viable para la producción de hidrógeno mediante procesos fotoelectroquímicos.

Los resultados de espectroscopia UV-Vis demuestran que la incorporación de Ni en los electrodos influye de manera significativa en su comportamiento óptico. Se observa que el Electrodo-Ni-Ni presenta una mayor absorbancia en la región ultravioleta, mientras que su respuesta en la región visible disminuye de forma notable. En contraste, se evidencia que ciertos electrodos muestran una respuesta más estable en el rango de 400–700 nm, lo que sugiere que son adecuados para aplicaciones fotoelectroquímicas, dado que la eficiencia en la generación de portadores de carga depende de la absorción en la región visible. Estos resultados son consistentes con reportes previos en donde se han demostrado que la incorporación de dopantes metálicos induce modificaciones significativas en la densidad de estados electrónicos y en el ancho de banda prohibida. En el presente trabajo, los tratamientos térmicos, así como las condiciones de síntesis demostró que favorecen la formación de mezclas de óxidos, los cuales incluyen hematita, óxidos de níquel y también óxidos derivados del sustrato, lo cual concluimos que mejoran la captación de fotones sobre todo en el rango UV-Visible, y que favorece la separación y el transporte electrónico, por lo tanto, se muestran incrementos en las respuestas fotoelectroquímicas. En conclusión, la incorporación de Ni en los electrodos constituye una vía efectiva para optimizar la respuesta óptica, posicionándolos como materiales adecuados para procesos de fotodisociación de agua y la producción sostenible de hidrógeno.



A partir de los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X se confirmó la presencia de los elementos Ni, Fe, Al y Zn, los cuales están asociados tanto a los materiales depositados como al sustrato utilizado. Adicionalmente, se identificaron orientaciones cristalográficas preferenciales en las superficies de los electrodos analizados. En particular, para el Electrodo-Ni-Ni se observaron predominantemente las orientaciones (111) y (200) mientras que para el Electrodo-Fe-Fe fueron (104) y (110), las cuales fueron seleccionadas para su estudio mediante modelado molecular.

Asimismo, se confirmó la presencia de óxidos de hierro en la fase deseada (α), proporcionando una base sólida para correlacionar la composición con las propiedades de los electrodos.



5. Referencias

- Aceves, E. (2005). Análisis de la teoría aceptada sobre la disociación del agua. *Agricultura, sociedad y desarrollo*, 2(2), 1870-5472.
- Adamo, C., Cossi, M., Rega, N., y Barone, V. (2001). *Theoretical Biochemistry, Processes and properties of biological systems*. USA: Elsevier Science B.V. L.A. Eriksson.
- Arriaga, L. y Carbajal, G. (2017). Zinc oxide-iron-aluminum nanostructured cover for photoelectrochemical water splitting. *MRS Advances*.
- Bibek, D., Barsha, D. y Swagat, S. (2020). A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation. *Separation and purification technology*, 116649.
- Ballesteros, M., Roa, G., Vilchis, A.R., Castrejon, V.H., Viguera, S., Balderas, P., y Camacho S, S. (2020). Photocatalytic urchin-like and needle-like ZnO nanostructures synthesized by thermal oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 122703-244.
- Boyd, S., y Long, R. (2022). Electric field effects on photoelectrochemical water splitting perspectives and outlook. *Energies*, 1553.
- English, N. y Rahman, M. (2014). Photo-active and Dynamical Properties of Hematite (Fe₂O₃)-Water Interfaces: An experimental and theoretical study. *Royal Society of Chemistry*.
- Fujishima, A. y Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Haijun, P. y Xiangying, M. (2015). (Ti/Zr,N) Codoped hematite for enhancing the photoelectrochemical activity of water splitting. *Royal Society of chemistry*, 22179.
- Hinuma, Y., Toyao, T. y Kamachi, T. (2023). Density functional theory calculations of oxygen vacancy formation and subsequent molecular adsorption on oxide surface. *Physical Chemistry*, 29435-29444.
- Hoja, J. (2016). First-principles modeling of molecular crystals: structures and stabilities, temperature and pressure. *WIREs Computational Molecular Science*.
- Husien, M., Ashraf, H. y Caesarendra, W. (2020). A brief description of cyclic voltammetry transducer-based non-enzymatic glucose biosensor using synthesized graphene electrodes. *Applied system innovation*, 32.
- Jamadar, A. (2024). Progress in metal oxide-based electrocatalysts for sustainable water splitting. *Materials Reports: Energy*, 100283.



- Kay, A., Grave, D. y Ellis, D. (2016). Heterogeneous doping to improve the performance of thin films hematite photoanodes for solar water splitting. *Energy Letters Core by Zenodo*.
- Longa, Z. (2016). The adsorption and dissociation of water molecule on goethite (010) surface: A DFT approach. *Applied Surface Science*.
- Marquez, M. y Carbajal, G. y Pacheco, J. (2016). Estado de transición de la reacción de síntesis de goetita mediante simulación. *Revista de Simulación y Laboratorio*, 3(7), 25-32.
- Mourdikoudis, S., Pallares, R. y Thanh, N. (2018). Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Royal Society of chemistry*, 10(10).
- Paraguay, F. (2020). Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas. *Mundo Nano*, 101-131.
- Park, K. R. y Cho, H. B. (2018). *Appl Surf Sci*, 785-790.
- Playplov, P. (1982). *Física de estado solido*. Moscú: MIR MOSCÚ.
- Qian, L., Juncao, D. y Ning, Z. (2014). Loading Ni(OH)₂ on the Ti-doped hematite photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Electrochimica Acta*, 383-390.
- Rodríguez, C., Solís, D. y Klimova, T. (2022). Nanomateriales con aplicaciones en catálisis. *OmniaScience*, 169-200.
- Santos, D. y Sequeira, C. (2013). Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Quim Nova*, 1176-1193.
- Schwertmann, U. y Cornell, R. (2000). *Iron Oxides in the laboratory*. Germany: Wiley-VCH.
- Shinde, S., Bansode, R. y Bhosale, C. (2011). Physical properties of hematite thin films: application to photoelectrochemical solar cells. *Journal of Semiconductors*, 013001.
- Silván, K. y Carbajal, G. (2022). Modelado computacional, una herramienta para comprender la ciencia de los materiales. *Ciencia UANL*.
- Solís, D. y Vigueras, E. (2015). *Temas selectos en ciencia de materiales I*. México: Ediciones y gráficos Eón S.A. de C.V.
- Vera, M. (2007). Contenidos temáticos, Electroquímica. *Química General*.
- Villanueva, M. (2019). Liquid plasma lodline doping of electrichemically synthesized. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*.