

Crecimiento y caracterización de capas semiconductoras ultradelgadas y su uso para la disociación del agua

Nuria Jiménez Arévalo

Máster en Energías y Combustibles para el Futuro



MÁSTERES
DE LA UAM
2018 - 2019

Facultad de Ciencias

Máster en
Energías y combustibles para el Futuro

**Crecimiento y caracterización de
capas semiconductoras
ultradelgadas y su uso para la
disociación del agua**

Nuria Jiménez Arévalo

Directores: Dr. Fabrice Leardini y Dra. Isabel Jiménez Ferrer

Tutor: Dr. José Ramón Ares

Lugar de realización: Laboratorio de Materiales de

Interés en Energías Renovables.

Dpto. de Física de Materiales.

Facultad de Ciencias, UAM.



FACULTAD DE
CIENCIAS

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Máster se investiga el uso de borocarbonitruros ($B_xC_yN_z$) en lámina delgada como electrocatalizadores para realizar la reacción de evolución de oxígeno, en una celda fotoelectroquímica empleando dichos materiales como fotoánodos.

La síntesis de dichos materiales se ha realizado sobre sustratos de titanio empleando la deposición química en fase vapor activada por microondas, en la que se empleaba como precursor borano de metilamina ($NH_3CH_2BH_3$). Las muestras crecidas se han caracterizado mediante microscopías óptica, electrónica de barrido y de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía Raman y espectroscopía de pérdida de energía de electrones, concluyéndose que el crecimiento da lugar a láminas delgadas de B-C-N con estructura hexagonal tipo grafitica y, en el caso de que la exposición a las microondas sea superior a 10 segundos, se forma una capa de TiC/TiN debajo de la lámina de B-C-N.

Finalmente, se han estudiado las propiedades de las muestras de B-C-N para la disociación del agua, comprobando que las fotocorrientes y fotopotenciales obtenidos eran los del óxido nativo presente en el sustrato de titanio. Por otra parte, al obtener el potencial de banda plana se ha visto que no se trata de un material apto para realizar la reacción de evolución de hidrógeno, lo que significa que no se trata de un material adecuado para la fotodisociación del agua utilizando únicamente energía luminosa. Sin embargo, las muestras de B-C-N sí son capaces de realizar la reacción de evolución de oxígeno, reacción que se ve mejorada con la presencia del B-C-N debido a sus propiedades electrocatalíticas, que aumentan la corriente en oscuridad y además reducen el sobrepotencial al cual tiene lugar la *OER*.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	2
2.1. Síntesis de las láminas.....	2
2.2. Técnicas de caracterización de las láminas.....	3
2.3. Preparación de la celda fotoelectroquímica.....	4
2.4. Técnicas de caracterización en la celda fotoelectroquímica.....	6
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	7
3.1. Tabla de muestras.....	7
3.2. Caracterización de las muestras.....	8
3.3. Propiedades fotoelectroquímicas de las láminas.....	13
4. CONCLUSIÓN.....	19
5. Agradecimientos.....	19
6. REFERENCIAS.....	20
7. ANEXOS.....	22

1. INTRODUCCIÓN

El uso de la luz solar para la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno, descubierto por Honda y Fujishima en 1972 [1], se considera como uno de los métodos más limpios de obtención de combustibles, que posteriormente puedan ser convertidos en electricidad empleando, por ejemplo, una pila de combustible de hidrógeno [2,3].

En este trabajo se investiga de la viabilidad del uso de compuestos ternarios de B-C-N en lámina delgada para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno (*OER* de sus siglas en inglés), en una celda fotoelectroquímica, empleando dichos materiales como fotoánodos. Estos materiales presentan una gran estabilidad química y están basados en elementos abundantes y baratos. Recientemente han aparecido numerosos estudios muy prometedores sobre sus propiedades electrocatalíticas para la reacción de evolución de hidrógeno (*HER* de sus siglas en inglés) [4,5] y para la reacción de reducción de oxígeno (*ORR* de sus siglas en inglés) [6]. Asimismo, hay algunos trabajos acerca de las propiedades electrocatalíticas de los B-C-N en la *OER* [7] y fotodisociación del agua [8,9].

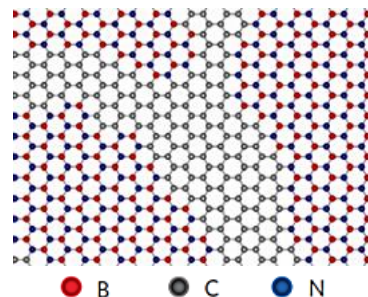


Figura 1. Esquema de la estructura BCN.

Los modelos teóricos predicen que los compuestos ternarios homogéneos de tipo $B_xC_yN_z$ pueden presentar propiedades semiconductoras [10,11] con una energía de banda prohibida graduable según la concentración de boro, carbono y nitrógeno. Sin embargo, conseguir una lámina homogénea de tipo gráfica de B-C-N con enlaces B-C, B-N, C-N y C-C es complicado, debido a la fuerte tendencia a segregar en dominios ricos en carbono y ricos en h-BN con estructura hexagonal tipo gráfica, como se muestra en la Figura 1[4].

Una investigación previa a este Trabajo Fin de Máster [12] muestra la posibilidad de obtener láminas ultradelgadas de tipo B-C-N con alta heterogeneidad química y enlaces entre los tres elementos, empleando un método de síntesis ultrarrápido basado en la deposición química en fase vapor activada por un plasma, y en la que se utiliza muy poco precursor. Dicha investigación, se centró en la síntesis de las láminas de BCN en sustratos de cobre debido a la baja solubilidad de estos átomos en el cobre. En nuestro caso, el crecimiento sobre cobre no es adecuado para el posterior uso de las muestras en la celda fotoelectroquímica, ya que se trata de un material que se corroe fácilmente en un electrolito acuoso [13]. Por tanto, se van a emplear principalmente sustratos de titanio, y se probará también con sustratos de zirconio y platino, utilizando el mismo método de síntesis, ya que son sustratos que han sido empleados previamente para medidas fotoelectroquímicas [14,15]

Las diferentes muestras obtenidas, se han analizado con detalle para conocer su estructura cristalina, su composición química, su morfología y el tipo de enlace que hay entre ellas. Estas caracterizaciones han permitido optimizar algunos parámetros y condiciones de crecimiento de las capas, en particular el tiempo de exposición al plasma generado por la acción de las microondas. Para tiempos de exposición breves se ha conseguido con éxito crecer láminas de B-C-N de estructura hexagonal tipo gráfica, de espesor nanométrico, sobre sustratos de Titanio. Sin embargo, si se alcanzan temperaturas muy altas debido a una exposición prolongada durante la síntesis, conseguimos la formación de TiC y TiN en el interior y una lámina de B-C-N superficial.

Si se desea que los materiales que se sintetizan puedan usarse como fotoánodo en la celda fotoelectroquímica para la descomposición del agua, deberán cumplir las siguientes condiciones [16,17].

1. Energía de banda prohibida superior a 1,23eV. Debido a pérdidas de energía y sobrepotenciales generalmente deberá ser mayor a 2,4eV.
2. Adecuada posición de los bordes de la banda prohibida (banda de valencia y banda de conducción), de tal forma que el máximo nivel de la banda de valencia tenga energía inferior a la energía de oxidación del agua, y el nivel mínimo de la banda de conducción tenga energía superior a la reducción del agua. En la Figura 2 se muestran las reacciones que tienen lugar en la celda fotoelectroquímica.
3. Estabilidad en medio acuoso.
4. Conductividad tipo n si el material es utilizado como fotoánodo.

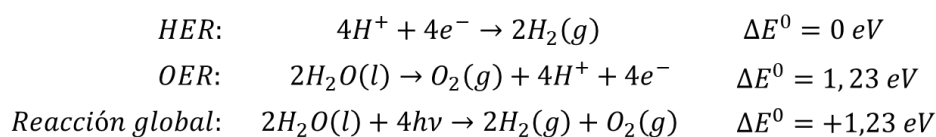


Figura 2. Reacciones que tienen lugar en la celda fotoelectroquímica y las energías a las que tienen lugar vs el electrodo normal de hidrógeno (NHE) a pH=0.

El mecanismo de transferencia de carga que tiene lugar en la celda fotoelectroquímica se detalla en la Figura 3. Cuando se ponen en contacto un semiconductor y un electrolito se establece el equilibrio en la interfase al igualarse los niveles de Fermi de ambos medios ($E_{Fermi}^{SC} = E_{Fermi}^{REDOX}$), generando una región de carga espacial en el semiconductor. Si se ilumina el semiconductor, se generan dos tipos de portadores (electrones y huecos). Los huecos, en la banda de valencia, migrarán a la interfase entre el semiconductor y el electrolito, oxidando al agua para formar O_2 (OER). Por su parte, los electrones viajarán por el circuito externo y llegarán a la interfase entre el cátodo y el electrolito, donde reducirán al agua formando H_2 (HER) [17,18,19].

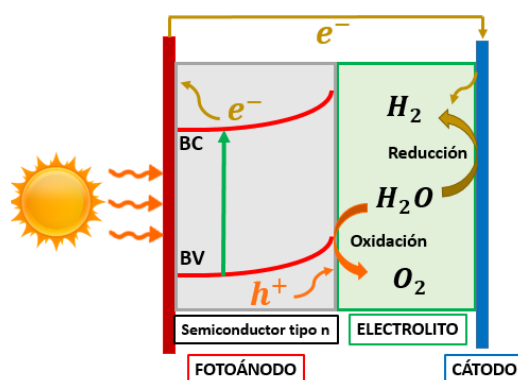


Figura 3. Esquema del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica.

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de las láminas.

El crecimiento de las láminas se ha realizado mediante la Deposición Química en Fase Vapor activada por microondas. Este método requiere la presencia de un precursor, es decir, la presencia de un compuesto químico que contiene los elementos que se desean sintetizar, en nuestro caso

boro, carbono y nitrógeno, y un sustrato sobre el cual se depositarán estos elementos. El precursor empleado ha sido borano de metilamina ($NH_3CH_2BH_3$) [12, 20], y sustratos de titanio, zirconio y platino. Los sustratos se limpiaban previamente en una disolución de ácido nítrico (30% en peso) y ácido fluorhídrico (4% en peso).

Se empleaba la radiación de un microondas convencional, para activar un plasma en el interior de una ampolla de vidrio Pyrex que contenía el sustrato y el precursor en estado sólido en equilibrio con su vapor a una presión reducida (Figura 4a). La presión de vapor de este precursor a temperatura ambiente es $6.10^{-3}mbar$ [21].

Fue necesario el uso de una cámara de guantes en cuyo interior había una atmósfera de argón. Dentro de la cámara se introducían en la ampolla una pequeña cantidad de precursor (0,5mg) y el sustrato. Posteriormente se cerraba herméticamente con una llave para que al extraerla de la cámara permaneciese en su interior la atmósfera de argón, evitando así la interacción del precursor y el sustrato con gases y humedad ambientales que pudiesen degradarlos.

A continuación se hacía vacío ($\leq 10^{-5}mbar$) en la ampolla y se sellaba con ayuda de un soplete. Para evitar la sublimación del precursor durante el sellado se colocaba en la base de la ampolla un Dewar con nitrógeno líquido.

Una vez sellada, se introducía la ampolla en el microondas durante un tiempo aproximado entre 5 y 10 segundos funcionando a una potencia de 800W. Esto generaba un plasma del precursor que envolvía el sustrato, depositándose así una lámina delgada sobre el sustrato (Figura 4b).

Finalmente se extraía el sustrato rompiendo la ampolla.

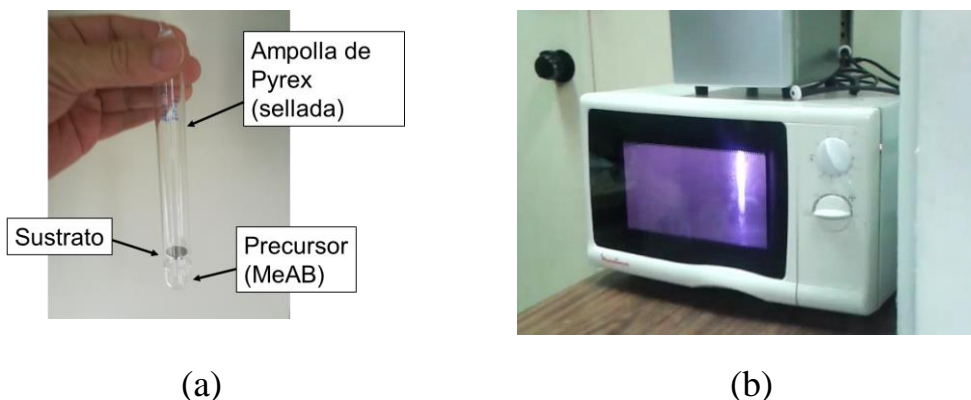


Figura 4. (a) Fotografía de una de las ampollas empleadas en este método. (b) Plasma generado en la ampolla debido a las microondas.

Una de las muestras se creció sobre cobre y se transfirió posteriormente sobre un sustrato de titanio. La técnica de transferencia se detalla en el Anexo 1.

2.2. Técnicas de caracterización

Para caracterizar la morfología de la superficie de las láminas se han empleado las siguientes técnicas de microscopía.

- Microscopía óptica. Se ha utilizado un microscopio óptico *Nikon Eclipse*.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB). Se trata de una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de una superficie, utilizando las interacciones electrón-materia. Se ha utilizado un microscopio *Hitachi S-3000N*, disponible en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid, que posee además

un analizador EDX (dispersión de energías de rayos-X), que nos permite obtener información acerca de la composición química de la muestra.

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM de sus siglas en inglés). Un haz de electrones atraviesa una muestra que permite la formación de una imagen de transmisión. Esta técnica permite la obtención de imágenes de la morfología de la muestra con resolución atómica. El sistema empleado es el *Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM ARM-200F* del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid. Para poder emplear este microscopio era necesaria la transferencia de las muestras a una rejilla de cobre con carbono amorfo que se emplea en TEM, para ello lo que se hacía era crecer la muestra sobre un sustrato de titanio, y posteriormente se rascaba la muestra con ayuda de una cuchilla afilada de acero (bisturí) sobre la rejilla. En la Figura 5 se muestra una imagen de los fragmentos de la muestra que habían sido depositados sobre la rejilla.

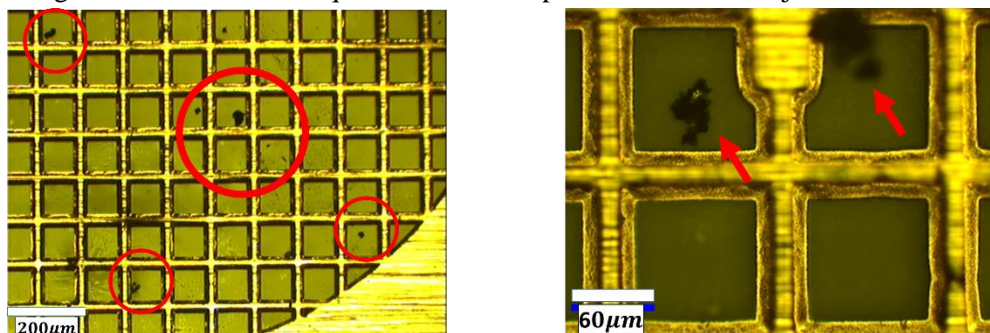


Figura 5. Imágenes de los fragmentos de una muestra transferidos sobre la rejilla de TEM. Se han marcado con un círculo y flechas rojas los fragmentos de una de las muestras transferidas.

Para obtener información estructural y química de las muestras se han empleado las siguientes técnicas.

- Espectroscopía Raman. Se hace incidir un haz de luz láser sobre la muestra y se miden los desplazamientos de la energía que sufre la radiación dispersada debido a las propiedades vibracionales de la muestra, que son características la muestra. Se ha empleado un equipo *Raman WITec ALPHA 300AR*, que se encuentra en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC (ICV-CSIC). Las medidas se realizaron con un láser de 531nm a una potencia de 1mW.
- Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS de sus siglas en inglés). Un haz de electrones atraviesa una muestra que, debido a choques inelásticos con los átomos de la muestra, pierden energía. La cantidad de energía perdida proporciona información acerca de la naturaleza química de los átomos de la muestra, así como del tipo de enlace. El equipo y la forma de transferencia de las muestras que se ha empleado es el mismo que para la microscopía TEM.
- Difracción de Rayos X. Se trata de una técnica en la que se hace incidir un haz de rayos X que difracta en el cristal en direcciones específicas dando información acerca de su estructura cristalina. El equipo empleado fue un difractómetro *X'Pert Pro de Panalytical* en geometría θ y 2θ en configuración de incidencia rasante de $1,7^\circ$, usando radiación $\text{Cu-K-}\alpha$, disponible en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid.

2.3. Preparación de la celda fotoelectroquímica

Para medir las propiedades fotoelectroquímicas de las láminas sintetizadas se ha utilizado una celda fotoelectroquímica de tres electrodos (Figura 6). Como fotoánodo o electrodo de trabajo se

coloca la muestra que se desea estudiar, que tiene un área de $1,2\text{cm}^2$. El cátodo o contraelectrodo es una lámina de platino de aproximadamente 9cm^2 . El electrodo de referencia es de Ag/AgCl (*modelo XR440*), se comunica con el electrolito por medio de una disolución acuosa saturada de KCl y tiene un potencial de equilibrio conocido ($0,484\text{ V}$ con respecto al normal de hidrógeno (NHE)). Su única función es actuar como referencia de medición controlando el potencial del electrodo de trabajo. Los tres electrodos están conectados a un potenciostato *AUTOLAB*® con un módulo *FRA II* y *Software Nova*®, que nos permitirá realizar las medidas.

Por la celda circula un flujo de argón que permite purgar el electrolito. Como electrolito se ha empleado una disolución acuosa de KOH 1M y 0,1M con un pH de 14 y 13 respectivamente, que actúa como conductor iónico.

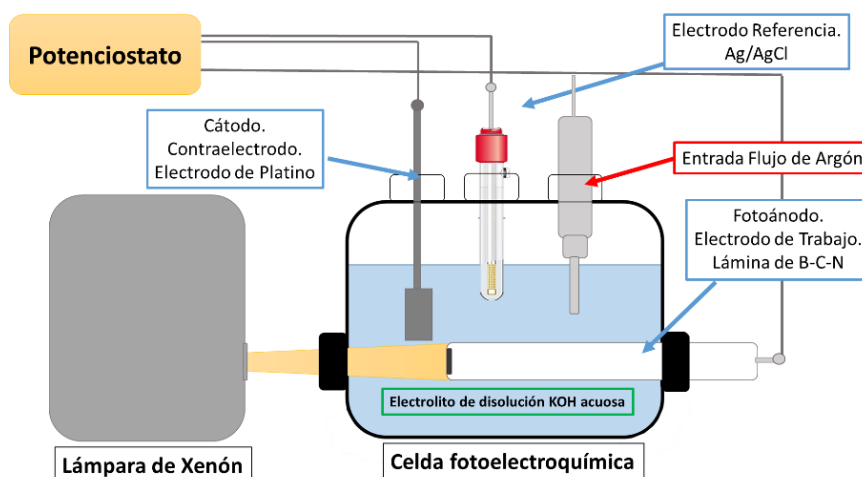


Figura 6. Esquema de la celda fotoelectroquímica de tres electrodos utilizada en este trabajo.

El fotoánodo se ilumina con una lámpara de xenón cuyo espectro se ha medido utilizando un espectrómetro *CCD Ocean (Modelo Flame)* y se muestra en la Figura 7. La lámpara de xenón emite entre los 200nm y los 870nm (aproximadamente), lo que es lo mismo, emite desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, pasando por todo el espectro visible.

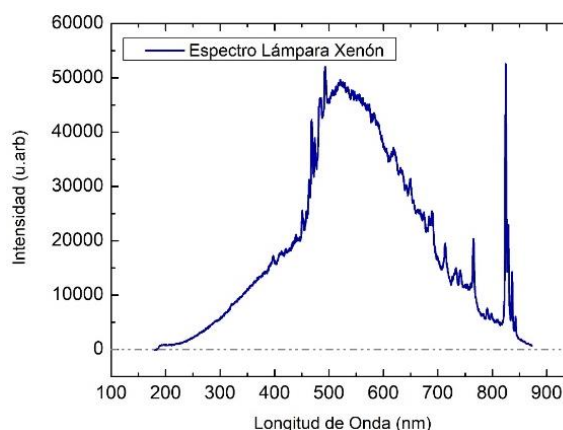


Figura 7. Espectro de la lámpara de xenón.

Algunas de las medidas se realizan con la ayuda de unos filtros ópticos, que permiten variar la energía máxima de los fotones que inciden sobre el fotoánodo. Estos filtros se colocan entre la lámpara y el electrodo de trabajo. Más detalles sobre los filtros se incluyen en el Anexo 2.

Eventualmente se crearán de forma manual situaciones de luz y oscuridad con un periodo de 5, 10 o 15s, para observar de forma más sencilla los efectos de la iluminación en las medidas fotoelectroquímicas.

Las medidas que se realicen estarán referidas al electrodo de referencia. Para uniformar todas estas medidas y poder compararlas mejor con los potenciales redox del agua, emplearemos la ecuación 1 [4], que nos permite pasar del electrodo de Ag/AgCl al electrodo normal de Hidrógeno (NHE).

$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \cdot pH + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (1)$$

Donde $E_{Ag/AgCl}$ es el potencial que se mide con el potencióstato, $E_{Ag/AgCl}^0$ es el potencial de equilibrio del electrodo de referencia (0,484V vs NHE), $0,059 \cdot pH$ resulta de tener en cuenta el pH, y E_{NHE} sería el potencial que estamos midiendo con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

2.4. Técnicas de caracterización en la celda fotoelectroquímica

Las medidas que se van a realizar en la celda fotoelectroquímica son las siguientes:

- **Voltamperometría de barrido lineal.** Es un método voltamperométrico en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo, mientras se aplica sobre él un barrido de potencial. Esta medida proporciona información sobre los procesos de reducción y oxidación que se dan en la interfase semiconductor/electrolito. El barrido de potencial se ha realizado en la mayoría de los casos entre 0,55V y 2,00V con respecto al electrodo normal de hidrógeno.
- **Fotopotencial.** Es la diferencia entre el potencial en circuito abierto bajo iluminación y en oscuridad. Para determinar el fotopotencial se hacen medidas cronovoltamétricas en las que se mide el potencial en función del tiempo para una situación de circuito abierto. Proporciona información acerca del tipo de conductividad de nuestro material (tipo n o tipo p).
- **Fotocorriente.** Es la corriente que atraviesa un material fotosensible como resultado de su exposición a una fuente de iluminación. Se obtiene de la diferencia de corriente entre la situación de iluminación y de oscuridad. Para medirla polarizamos el electrodo de trabajo aplicando una diferencia de potencial (V_{ap}) entre este electrodo y el electrodo de referencia, facilitando así la transferencia de electrones desde el electrolito hacia el semiconductor. Al igual que el fotopotencial, es una medida útil para obtener el tipo de conductividad del material.
- **Espectroscopia de impedancia electroquímica.** Técnica que permite conocer el potencial de banda plana a partir de las medidas de impedancia de la interfase semiconductor/electrolito, con lo que se puede determinar la posición de la banda de conducción, y nos ayuda a determinar si el material es termodinámicamente adecuado para la disociación del agua. Para realizar esta medida se aplica, en oscuridad, una diferencia de potencial sinusoidal sumada a cada potencial de polarización (V_{ap}) y se mide la impedancia electroquímica, que nos permite obtener la capacitancia de la interfase semiconductor/electrolito. A partir de la capacitancia y mediante la ecuación de Mott-Schottky [22] (ecuación 2) se puede obtener el potencial de banda plana.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_d} \right) \left(V_{ap} - V_{bp} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2)$$

Donde A es el área del electrodo de trabajo, e es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío, N_d es la concentración de portadores, V_{ap} es el potencial aplicado en voltios, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y V_{bp} es el potencial de banda plana. Generalmente $\frac{k_B T}{e}$ es una cantidad pequeña, menor que el valor de la incertidumbre de V_{bp} , por lo tanto se suele despreciar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Tabla de muestras

En la Tabla 1 se detalla el nombre, las técnicas con las que se han caracterizado y una breve descripción de cada muestra.

<i>Nombre sustrato/muestra</i>	<i>Técnicas de caracterización</i>	<i>Descripción</i>
Ti-1,2	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Medidas fotoelectroquímicas.	Sustratos de titanio que tienen una capa de óxido nativa
Ti-3	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Medidas fotoelectroquímicas..	Sustratos de titanio sobre los que se intentó crecer mediante DQV activado por microondas, sin éxito.
Ti-4	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Difracción Rayos X.	
Ti-BCN-1,2	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Medidas fotoelectroquímicas.	
Ti-BCN-3.	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. MEB y EDX.	Láminas de B-C-N crecidas sobre sustrato de Titanio con DQV activado por microondas.
Ti-BCN-4.	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. XPS.	
TiCN-BCN-1	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Medidas fotoelectroquímicas.	
TiCN-BCN-2	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Difracción Rayos X. TEM y EELS.	Láminas de B-C-N crecidas sobre sustratos de titanio con DQV activado por microondas, en el cual también se ha formado una capa de TiCN
TiCN-BCN-3.	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. XPS.	
Cu-BCN-Ti	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman. Medidas fotoelectroquímicas.	
ZrCN-BCN	Microscopía óptica. Espectroscopía Raman.	Lámina de B-C-N crecida sobre zirconio con DQV activado por microondas, en la que también parece haberse formado una capa de ZrCN.
Pt-BCN.	Microscopía óptica. Medidas fotoelectroquímicas.	Lámina de B-C-N crecida sobre platino con DQV activado por microondas.

Tabla 1. Nombre de las muestras, técnicas utilizadas para su caracterización y una breve descripción de cada muestra.

El crecimiento en titanio no resulta trivial. Se ha visto que al tratar de crecer una lámina de B-C-N sobre titanio con el método convencional de la deposición química en fase vapor [20], durante el crecimiento se creaba una capa de dióxido de titanio en fase rutilo, en vez de B-C-N (Figura 8). Este resultado, indica que el método convencional oxida el sustrato, debido a la gran afinidad

entre el titanio y el oxígeno a elevadas temperaturas. Por otro lado, el método DQV activado por microondas sí resultó ser adecuado para crecer las láminas de B-C-N sobre sustratos de titanio, como se demostrará más adelante.

El tiempo de exposición a las microondas resulta ser un parámetro crítico en la formación de las láminas. Si el tiempo de exposición a las microondas era de aproximadamente 5 segundos, se conseguía una lámina de B-C-N sobre el sustrato de titanio. Si el tiempo era superior a 10 segundos, el sustrato alcanzaba temperaturas tan elevadas que se ponía al rojo vivo, consiguiéndose así la formación de una lámina de B-C-N exterior y una capa de TiC/TiN interior.

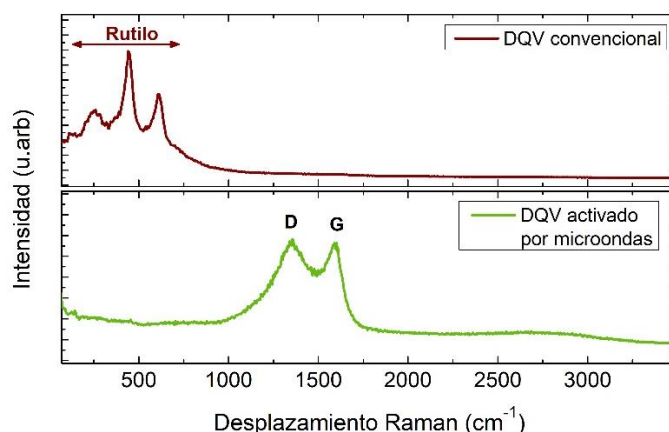


Figura 8. Espectro Raman de dos láminas sintetizadas sobre un sustrato de titanio con el método convencional en rojo y el método activado por microondas en verde. El espectro Raman de DQV activado por microondas se corresponde con la muestra Ti-BCN-3.

3.2. Caracterización de las muestras

En primer lugar se procedió a la caracterización morfológica de las diferentes muestras mediante la **microscopía óptica** (Figura 9). Como podemos comprobar la morfología de las muestras queda condicionada por la morfología del sustrato de Ti.

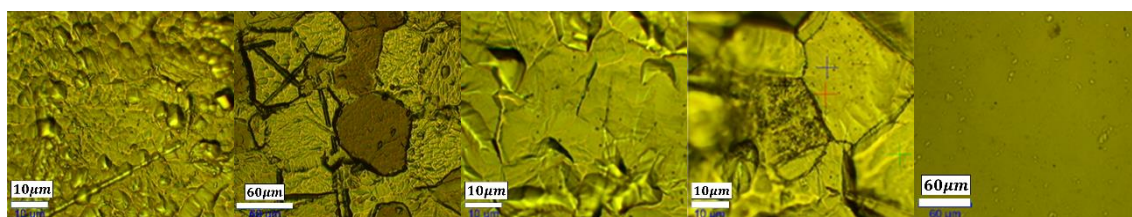


Figura 9. Imágenes del microscopio óptico de la superficie de (de izquierda a derecha) los sustratos de Ti-1, Ti-3, Ti-BCN-1, TiCN-BCN y Cu-BCN-Ti.

Con **microscopía electrónica de barrido** (Figura 10) se pueden obtener imágenes de la superficie con mejor resolución, en las que se vuelve a observar la alta rugosidad que estas presentan.

Los resultados de **EDX** no fueron concluyentes, esto es principalmente debido a que esta técnica es poco sensible al boro y los máximos de emisión del sustrato de Ti y del nitrógeno coinciden, lo que hace muy difícil determinar la presencia de los elementos que se deseaban sintetizar. Por ello, para caracterizar químicamente la muestra se realizó una colaboración con el grupo del Prof. C. Mariani de la Sapienza Università di Roma, a los cuales se les enviaron las muestras Ti-BCN-4 y TiCN-BCN-3, para caracterizar las muestras por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Los resultados se muestran en el Anexo 3, y confirman la presencia de B-C-N en la muestra Ti-BCN-4, y carbonitruro de titanio, además de B-C-N, en la muestra TiCN-BCN-3.

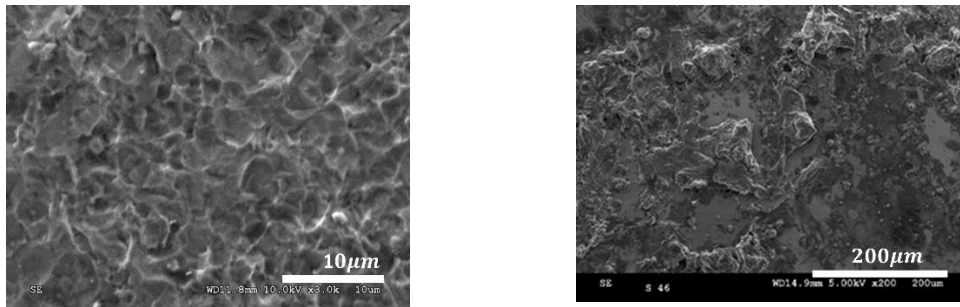


Figura 10. A la izquierda, imagen MEB de una muestra equivalente a Ti-BCN-3. A la derecha, imagen MEB de la muestra TiCN-BCN.

La Figura 11 muestra los resultados obtenidos con **espectroscopía Raman** para los diferentes sustratos y muestras.

Respecto a los sustratos podemos destacar que los espectros de Ti-1 y de Ti-3 son diferentes, lo que confirma que la exposición al plasma cambiaría la estructura del sustrato. Ambos espectros estarían asociados a algún tipo de subóxido de titanio que resulta muy difícil de analizar, ya que no muestra los espectros típicos del rutilo o la anatasa [23, 24] (las formas más conocidas del TiO_2). Ti-1 muestra bandas en 140, 229, 264, 296, 450, 700 y 1353 cm^{-1} , mientras que Ti-3 presenta dos bandas muy anchas una de ellas en torno a 255 cm^{-1} y la otra en torno a 560 cm^{-1} .

Por su parte, las muestras presentan la banda G en 1598 cm^{-1} debida a los enlaces C-C del grafito [25-28], y la banda D en 1361 cm^{-1} asociada a la presencia de defectos en la muestra [25-29]. Estos defectos son debidos principalmente a vacantes o sustituciones de C por B o N en la red C-C. Podemos afirmar entonces, que estas bandas son un indicio de la presencia de una estructura hexagonal, rica en carbono y con alta concentración de defectos, debida a la presencia de dominios de h-BN.

Las diferencias entre ellas residen en desplazamientos Raman inferiores a 1000 cm^{-1} . En el caso de Ti-BCN-1 y Ti-BCN-2, se puede apreciar la presencia de un subóxido de titanio similar al que se observa en el Ti-3. El método DQV activado por microondas puede oxidar la muestra debido a la gran afinidad del titanio por cualquier traza de oxígeno que no se haya eliminado al hacer vacío. Sin embargo, en el Ti-BCN-3 no se observa dicha banda del subóxido de titanio. Esta variación entre unas muestras y otras, podría ser debida al sellado de la ampolla, si durante el mismo entra algo de aire o no.

En el caso de TiCN-BCN-1 y TiCN-BCN-2, se observa la existencia de cuatro picos adicionales en 274 cm^{-1} , 353 cm^{-1} , 584 cm^{-1} y 668 cm^{-1} , que son debidos a la formación de TiC y TiN [30,31].

Esto también se observa para el ZrCN-BCN, aunque con cierto desplazamiento hacia valores del desplazamiento Raman inferiores (191 cm^{-1} , 268 cm^{-1} y 558 cm^{-1}) [32].

Finalmente, en la lámina Cu-BCN-Ti no se observa ninguna banda en desplazamientos inferiores a 1000 cm^{-1} .

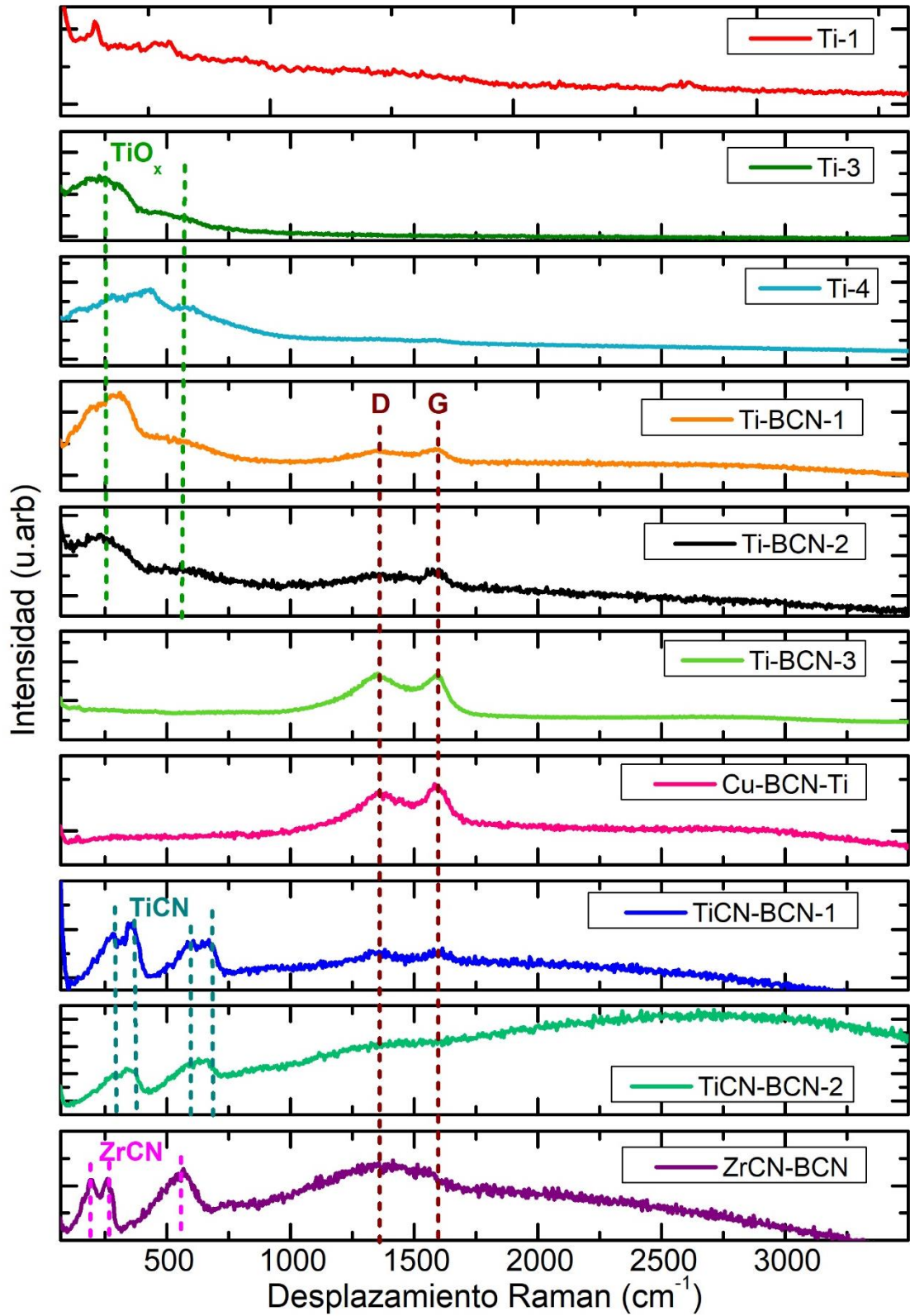


Figura 11. Espectros Raman obtenidos bajo excitación de 532nm para los sustratos Ti-1, 3, 4, y las muestras Ti-BCN-1,2,3, Cu-BCN-Ti, TiCN-BCN-1,2 y ZrCN-BCN.

Debido a que las láminas de B-C-N crecidas sobre Cu se estudiaron con bastante detalle en investigaciones anteriores [12,20], hemos realizado una caracterización más precisa de las muestras TiCN-BCN-1, 2 y 3.

En primer lugar, se realizó **difracción de rayos X** sobre la muestra Ti-4 y sobre la muestra TiCN-BCN-2. En la Figura 12 se muestran los patrones de difracción de ambas muestras y, mediante símbolos, se ha marcado el compuesto al que está asociado cada pico. Esto nos permite confirmar la presencia de grafito hexagonal [33], titanio hexagonal [34] y un subóxido de titanio de tipo $TiO_{0,3}$ [35], con estructura cristalina hexagonal, en la muestra Ti-4.

La difracción de rayos X en la muestra TiCN-BCN-2, confirman la presencia de titanio hexagonal y una estructura cristalina cúbica de TiCN [30].

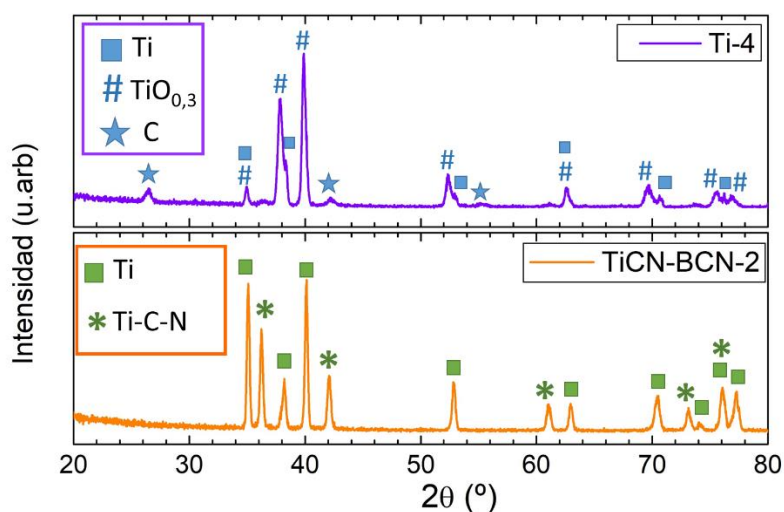


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X del sustrato Ti-4 y la muestra TiCN-BCN-2. Los símbolos indican que ese pico de difracción está asociado a un compuesto determinado, cuya leyenda se encuentra a la izquierda de la gráfica.

La **microscopía electrónica de transmisión** ha permitido la obtención de imágenes de la morfología de la muestra de mucha mejor resolución y a escala atómica (Figuras 13a y 13b). Además, mediante **espectroscopía EELS** se ha podido confirmar la presencia de boro, carbono, nitrógeno y titanio en la muestra. En la Figura 13b se presenta una imagen de la muestra TiCN-BCN-2, en la que se pueden apreciar dos regiones. La más clara de ellas es la región más delgada y se ha marcado con el número 1. La región más oscura es una región más gruesa, y se ha marcado con el número 2.

La Figura 13d muestra el espectro *EELS* de la región 1, en el que se observa la existencia de boro, carbono y nitrógeno. La Figura 13e muestra el espectro *EELS* de la región 2, en el que además de todos los elementos anteriores, se observa también la presencia de titanio.

Tras comprobar que no existe diferencia entre la energía a la cual se dan los picos de boro, carbono y nitrógeno entre una región y otra, se procedió a medir el espectro *EELS* de cada elemento presente en la muestra de forma más precisa, resultados que se presentan en la Figura 13e.

Cada elemento presenta dos picos. El de menor energía sería el pico debido a los enlaces π (L_3 en el caso del titanio) y el de mayor energía a los enlaces σ (L_2 en el caso del titanio), lo que indica que el tipo de enlace formado es sp^2 . Las posiciones de cada pico se detallan en la Tabla 2, en la que además se comparan nuestros resultados con los de algunos compuestos que se

esperaría obtener, lo que nos permite confirmar la presencia de h-BN, grafito, TiC y TiN, en la muestra.

Los resultados anteriores, nos llevan a la conclusión de que nuestro material presenta una capa exterior de B-C-N y una capa interior de carbonitruro de titanio, formando lo que se conoce como una estructura *core-shell*, compuestos con un núcleo diferente a su corteza. Esto se observa claramente al realizar un mapeo de la región marcada en naranja de la Figura 13c, cuyos resultados se presentan en la Figura 13g, y muestran la presencia de boro, carbono y nitrógeno en todo el área estudiada, mientras que la presencia de titanio queda limitada a la región 2.

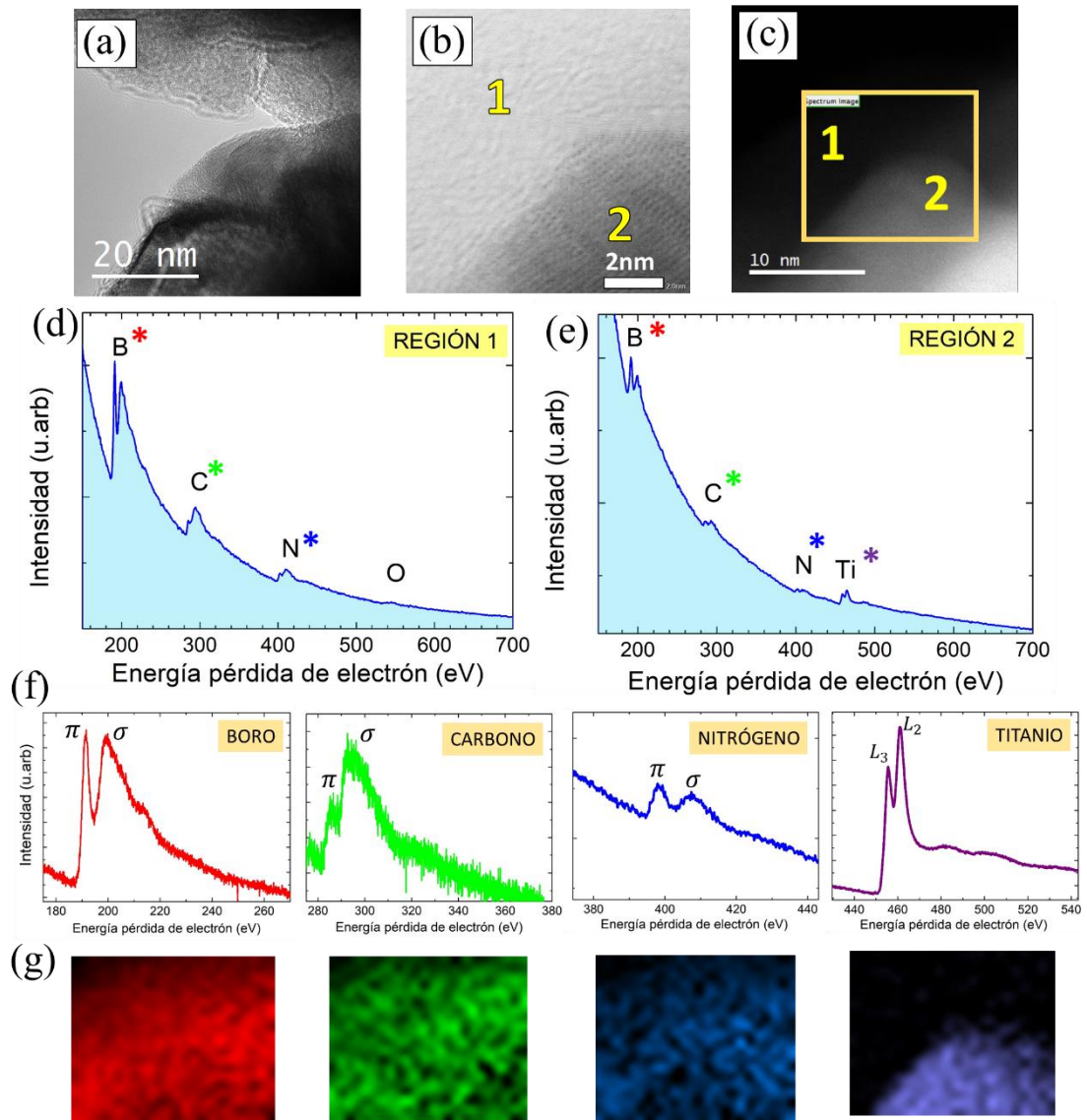


Figura 13. Muestra TiCN-BCN-2. (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión obtenida con alta resolución. (b) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de barrido, las zonas marcadas con 1 y 2 son las regiones donde se van a obtener los espectros *EELS*. (c) Mapeo por pixels de la Figura 13b, área encuadrada en naranja cuya composición se quiere conocer (se han marcado también las regiones 1 y 2). (d) Espectro *EELS* de la región 1, en el que se ha marcado la región de energías asociadas a cada elemento. (e) Espectro *EELS* de la región 2, en el que se ha marcado la región de energías asociadas a cada elemento. (f) Espectros *EELS* medidos con mayor resolución para cada elemento. (g) Mapeo de la distribución de boro (rojo), carbono (verde), nitrógeno (azul) y titanio (morado), de la región de la Figura 13c marcada con un recuadro naranja.

Fase	B-K (eV)		C-K (eV)		N-K (eV)		Ti-L (eV)	
	π	σ	π	σ	π	σ	L ₃	L ₂
h-BN [36]	190,7	197,8			399,3	406,3		
C-grafito [37]			285,1	292,1				
TiN [36]					397,4	407,0	455,7	461,3
TiC [36]			285,8	294			455,0	459,6
TiB ₂ [36]	189,0	192,8					452,7	458,2
Ti [38]							458,0	463,10
TiCN-BCN-1	191,3	199,2	285,5	293,8	398,22	407,6	455,5	461,0

Tabla 2. Posición de los picos de los espectros *EELS* obtenidos experimentalmente de forma precisa para cada elemento (Figura 13f), comparados con los picos de los espectros del h-BN, del grafito, del TiN, del TiC, del TiB₂ y del Ti.

Además, se midieron los espectros del boro, carbono y nitrógeno dos días diferentes, lo que confirmaría la reproducibilidad de los resultados (Anexo 4).

3.3. Estudio de las propiedades fotoelectroquímicas de las muestras

Una vez estudiadas las características morfológicas, estructurales y composicionales de las muestras, se procede a estudiar sus propiedades para su uso como fotoánodo en una célula fotoelectroquímica. De los sustratos y muestras caracterizados se van a investigar como fotoánodo los sustratos Ti-1 y Ti-3, para discernir los efectos del sustrato o de la capa de óxido que se ha creado durante la síntesis, y las muestras Ti-BCN-1, Ti-BCN-2, TiCN-BCN-1.

Cabe mencionar que también se realizaron medidas fotoelectroquímicas de Cu-BCN-Ti, pudiéndose comprobar que la transferencia de la lámina de B-C-N a un sustrato de titanio no es el método más adecuado si se desea aplicar este material a la disociación del agua, ya que la lámina de B-C-N acaba desprendiéndose, quedando a la vista el sustrato de titanio. Las medidas que han permitido llegar a esta conclusión se muestran en el Anexo 5. También se pudo medir Pt-BCN, que, aunque se degradó rápidamente, mostraba fotocorrientes y fotopotenciales típicos de un semiconductor tipo p, por lo que se descarta su uso como fotoánodo, aunque sugiere la posibilidad de poder crecer láminas de B-C-N con conductividad tipo p (Anexo 6). Un análisis más detallado de esto deberá realizarse en el futuro.

En primer lugar se midieron las propiedades fotoelectroquímicas del sustrato de titanio sobre el cual crecían las muestras y se comprobó la reproducibilidad de las mismas (Anexo 7). Por lo que, en principio, podemos descartar que cualquier variación en las medidas fotoelectroquímicas entre muestras similares, sean producto del sustrato.

Posteriormente, se determinó la influencia de la molaridad del electrolito en las propiedades de la muestra, o lo que es lo mismo, como afecta el pH a la fotoelectroquímica. Para ello se hicieron medidas de voltamperometría de barrido lineal, en las que además se crearon manualmente condiciones de iluminación y oscuridad, de forma que se pudiese apreciar el efecto de la luz en la corriente para diferentes potenciales aplicados. En la Figura 14 se muestran las curvas de voltamperometría de barrido lineal para los sustratos Ti-1 y Ti-3, y las muestras Ti-BCN-1 y TiCN-BCN-1. En naranja las medidas para un electrolito acuoso de KOH 1M, y en negro de 0,1M. En la Figura 14a, correspondiente con el sustrato Ti-1, se ha marcado con la palabra *ON* la corriente que se corresponde cuando se ilumina el fotoánodo y, con la palabra *OFF*, cuando el fotoánodo se encuentra en oscuridad. Esto mismo se da en el resto de medidas.

En la mayoría de los casos, la molaridad parece no tener un efecto significativo sobre las fotocorrientes, que presentan aproximadamente el mismo valor. Para Ti-1 y Ti-3, la molaridad

tampoco parece tener efectos en la corriente en oscuridad. Sin embargo, tanto Ti-BCN-1 como TiCN-BCN-1, ven aumentada la corriente en oscuridad cuando aumenta la molaridad. De hecho, para el último valor del potencial medido (2V vs NHE), la muestra Ti-BCN-1 presenta una corriente en oscuridad a 1,0M cinco veces superior que a 0,1M. Por su parte, la muestra TiCN-BCN-1, presenta una corriente en oscuridad a 1,0M en 2V vs NHE cuarenta veces superior al mismo valor del potencial en un electrolito 0,1M.

Esto se debe a que, en el caso de los sustratos, la reacción de evolución de oxígeno se encuentra limitada por la transferencia de carga en la superficie del fotoánodo. Así pues, esta reacción se encontraría saturada a 0,1M, por lo que aumentar la molaridad no implicaría un aumento de la transferencia de carga. Sin embargo, vemos que las muestras que contienen B-C-N o TiC/TiCN mejoran la transferencia de carga entre el electrolito y el fotoánodo al aumentar la molaridad, y por lo tanto el pH, mejora la corriente electroquímica, al aumentar la llegada de iones a la superficie.

Por otra parte, de las Figuras 14a y 14b, se puede afirmar que las diferencias entre el Ti-1 y Ti-3 son mínimas, ya que muestran una fotocorriente y una corriente en oscuridad similares. Esto implica que el óxido nativo en el sustrato de titanio y el óxido formado durante la síntesis, son similares desde el punto de vista fotoelectroquímico.

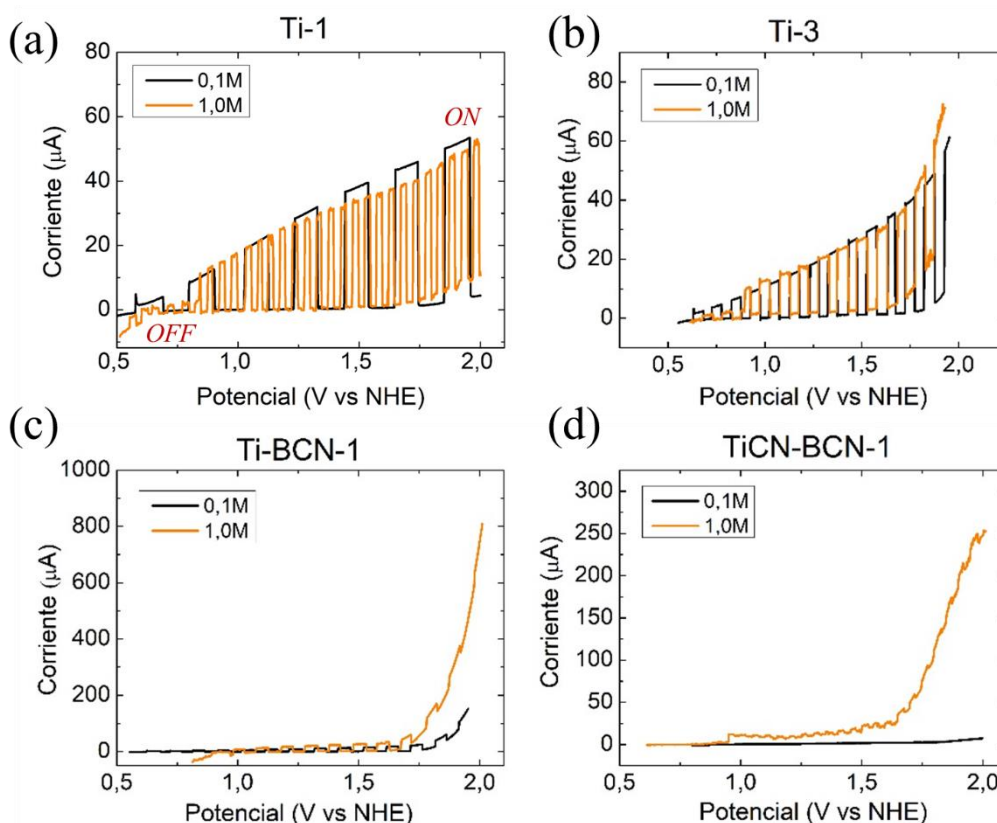


Figura 14. Efectos de la molaridad en las muestras (a) Ti-1, (b) Ti-3, (c) Ti-BCN-1, (d) TiCN-BCN-1. En naranja LSW de 1,0M y en negro LSW de 0,1M. Los resultados de TiCN-BCN-1 en molaridad 0,1M que se exponen, son en condiciones de iluminación.

Tras estudiar la influencia de la molaridad, podemos determinar los valores del fotopotencial y de la fotocorriente con medidas de cronovoltametría y cronoamperometría. La forma de analizar estas medidas es la siguiente. La Figura 15a muestra una medida de cronovoltametría, y la Figura 15b muestra una medida de cronoamperometría. En ambos casos para el sustrato Ti-1.

El fotopotencial, o la fotocorriente, resulta de la diferencia de potencial, o de corriente, que existe cuando iluminamos y cuando oscurecemos, por lo que puede medirse dos veces (FP1 y FP2, los fotopotenciales de la Figura 15a y FC1 y FC2, las fotocorrientes de la Figura 15b). El valor del fotopotencial es, por lo tanto, la media entre dos valores que se han obtenido en una misma medida. Lo mismo para el valor de la fotocorriente.

Gracias a la toma y al análisis de múltiples medidas para cada sustrato y muestra, se ha podido obtener la media y la desviación estándar los fotopotenciales en circuito abierto y de las fotocorrientes a un potencial aplicado de 2,3V vs NHE. Estos resultados se muestran en la Figura 15c y 15d en forma de histograma.

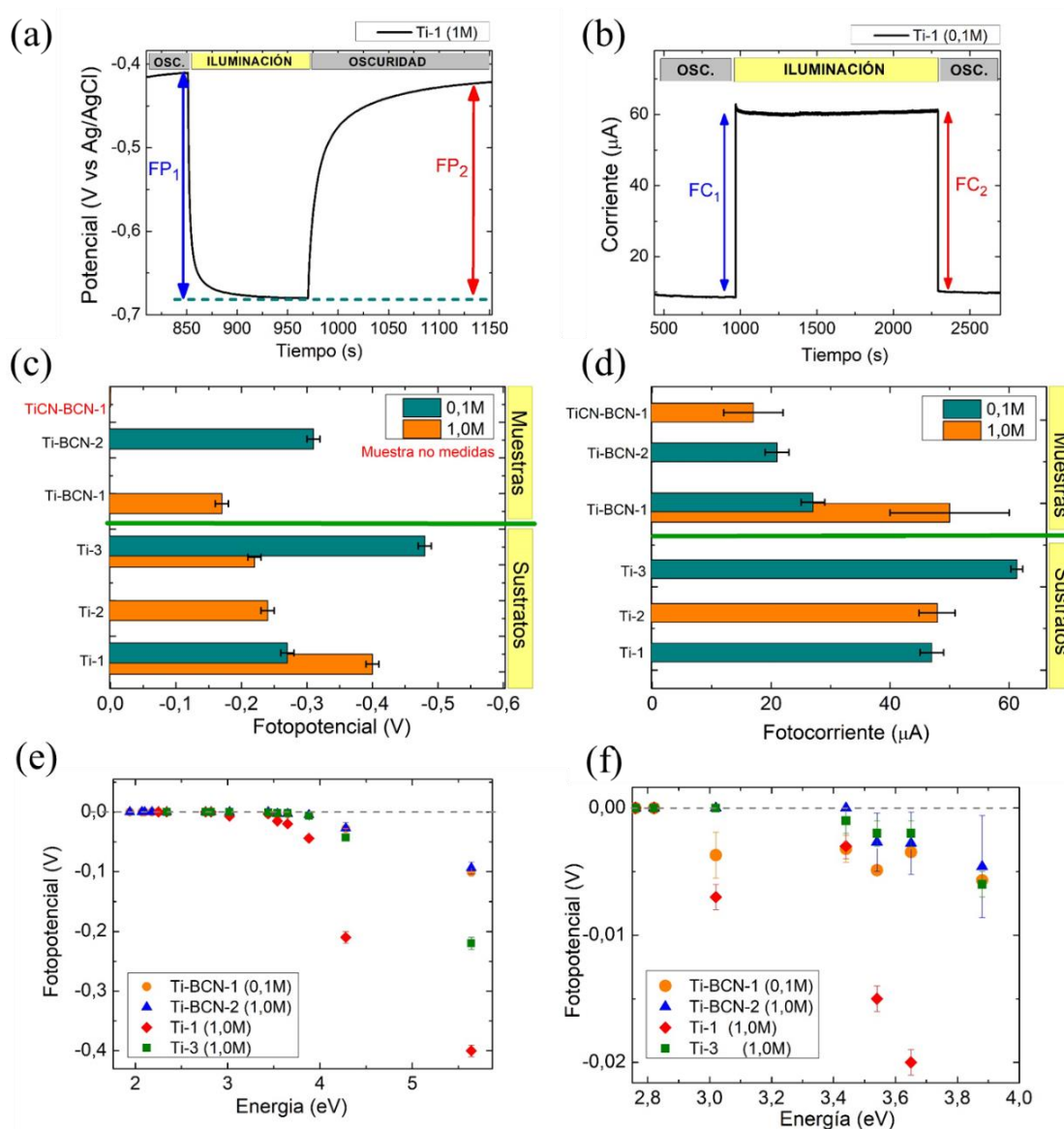


Figura 15. (a) Medida representativa del potencial en circuito abierto y del fotopotencial para Ti-1 (1M). (b) Medida representativa de la fotocorriente para Ti-1 (0,1M) con un potencial aplicado de 2,3V vs NHE . (c) Fotopotenciales para las muestras y sustratos a molaridad 1,0M y 0,1M. (d) Fotocorrientes para las muestras y sustratos a molaridad 1,0M y 0,1M. (e) Fotopotencial en función de la energía de los fotones incidentes. (f) Figura 15e ampliada en la región de energías entre 2,8eV y 4eV.

Podemos confirmar la conductividad tipo n de nuestros materiales, ya que los fotopotenciales son negativos y las fotocorrientes positivas [39], por lo que son aptos para ser usados como fotoánodo. Sin embargo, los valores de las fotocorrientes y los fotopotenciales, son similares en todas las medidas (sustratos y muestras), lo que nos sugiere que la fotorespuesta sería la del óxido nativo del sustrato, en parte debido a la delgadez de las láminas de B-C-N y a la capa de TiC/TiN, que dejarían pasar los fotones, que se absorberían en el sustrato.

Este resultado se puede comprobar al calcular el valor de la energía de banda prohibida, midiendo los fotopotenciales cuando se filtra la luz utilizando filtros ópticos. Las Figuras 15e y 15f muestran el fotopotencial de los sustratos Ti-1 y Ti-3, y las muestras Ti-BCN-1 y Ti-BCN-1, frente a la energía de los fotones incidentes en el fotoánodo. Se observa que el valor de la energía de banda prohibida se encontraría en todos los casos en $3,2 \pm 0,2eV$. Al haber sido tomadas estas medidas a partir del valor del fotopotencial, este valor de la energía de banda prohibida se correspondería con el valor del óxido nativo en el titanio [40, 41]. Curiosamente, el valor de la energía de banda prohibida de los B-C-N medida con absorción óptica utilizando un espectrofotómetro, resulta ser también del orden de $3,2eV$ [20].

A partir de medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, y la ecuación de Mott-Schottky, se obtiene el potencial de banda plana, que en un semiconductor tipo n sirve de medida de la posición de la banda de conducción. En la Figura 16a, se muestra la medida de la capacitancia en la muestra Ti-BCN-1, en electrolito 1M, en función del potencial aplicado, para tres frecuencias diferentes. El punto en el cual la extrapolación del ajuste lineal de las curvas cortan con el cero del eje Y (C^{-2}), nos da la posición del potencial de banda plana. La Figura 16b muestra los potenciales de banda plana de las muestras y los sustratos, que han sido obtenidos mediante la realización de varias medidas lo que nos ha permitido sacar la media y la desviación típica. Estas medidas, al realizarse en oscuridad, si reflejarían la conducta de las láminas de B-C-N o TiC/TiN. De hecho, podemos ver que en molaridad 1,0M queda claro que el potencial de banda plana de TiCN-BCN-1 es superior al de Ti-BCN-1,2, y que el de estas últimas es superior al de los sustratos.

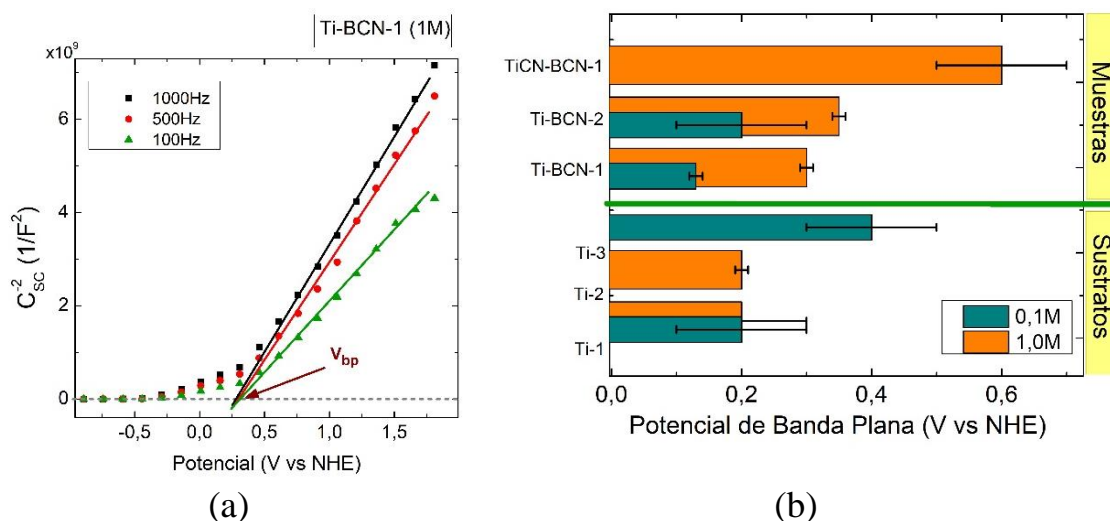


Figura 16. (a) Determinación del potencial de banda plana (V_{bp}) a partir de la curva Mott-Schottky de la muestra Ti-BCN-1 en KOH 1.M (b) Potencial de banda plana de las distintas muestras y sustratos.

La medida del potencial de banda plana de las muestras y sustratos, junto con el valor de la energía de banda prohibida de los sustratos (obtenida con medidas de fotopotencial) y de las muestras (obtenida con un espectrofotómetro), nos llevan a la conclusión de que nuestras muestras y sustratos pueden llevar a cabo la reacción de oxidación del agua, pero no la reacción de reducción. Para que esta última tuviera lugar, debería encontrarse el borde inferior de la banda de conducción a potenciales (energías) por encima del potencial al cual se da la reacción de evolución de hidrógeno. Un diagrama de energías en la Figura 17, nos ayuda a colocar a nuestros sustratos y materiales con respecto a los niveles redox del agua.

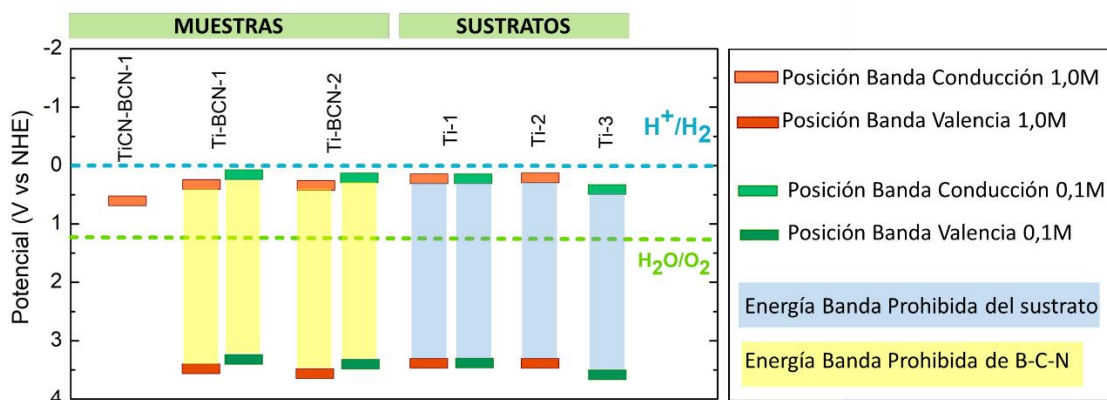


Figura 17. Diagrama de potenciales en V vs NHE que nos permite comparar los niveles de la banda de conducción y de valencia de las muestras y los sustratos, con los potenciales redox del agua. La posición de la banda de valencia de la muestra TiCN-BCN-1 no se incluye puesto que aún no se conoce el valor de su energía de banda prohibida.

A pesar de que los efectos en los fotopotenciales y fotocorrientes descritos anteriormente parecen ser del sustrato, cabe destacar que las muestras que poseen una capa de B-C-N presentan propiedades como catalizador de la reacción de oxidación del agua (*OER*).

Para estudiar la medida en la que influye el que haya o no una lámina de B-C-N, vamos emplear el sobrepotencial al cual comienza a darse la reacción de evolución de oxígeno. En este caso definimos el sobrepotencial como la diferencia entre el valor del potencial al cual comienza a haber una corriente significativa de $10\mu A$ y el potencial al cual tiene lugar la *OER* a pH=0 (1,23V vs NHE) (ecuación 3).

$$\eta_{@10\mu A} [V] = E(I = 10\mu A) - 1,23 \quad (3)$$

La Figura 18a muestra una voltamperometría de barrido lineal para los sustratos Ti-1 y Ti-3, y las muestras Ti-BCN-1, Ti-BCN-2 y TiCN-BCN-1, empleando un electrolito con molaridad 1,0M. Estas medidas se comparan además con un sustrato de platino (medido en este trabajo en las mismas condiciones), el cual se considera el electrodo ideal para la electrolisis del agua [42]. La Figura 18b, muestra la región de potenciales entre 1,2V vs NHE y 2,0V vs NHE ampliada. En esta región se ha representado la medida realizada para el material que presenta menor sobrepotencial (Ti-BCN-2) y para el que presenta mayor sobrepotencial (Ti-1). Las medidas de todos los sobrepotenciales se detallan en la Tabla 3.

En base a estas medidas, podemos afirmar que el crecimiento de una lámina de B-C-N sobre un sustrato de titanio, reduce el sobrepotencial al cual tiene lugar la *OER*. En el caso de que lo que

haya crecido sea TiC/TiN y una capa de B-C-N, el sobrepotencial se ve reducido al mismo valor aproximadamente, por lo que las propiedades catalíticas estarían claramente asociadas a la lámina de B-C-N. Este descubrimiento es muy importante, ya que no hay muchos materiales que presenten un sobrepotencial tan bajo [42, 43].

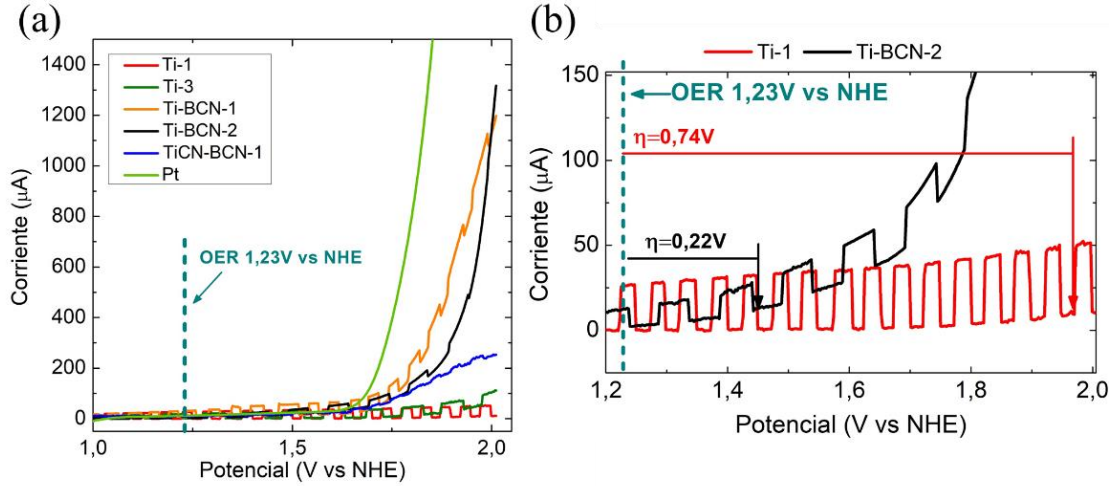


Figura 18. (a) Voltamperometría de barrido lineal para los sustratos Ti-1,3 y las muestras Ti-BCN-1,2 y TiCN-BCN-1, todas ellas a 1,0M. Además se han incluido la medida de voltamperometría de barrido lineal en condiciones de oscuridad para un sustrato de platino (1,0M). (b) Ampliada la región entre 1,2 V vs NHE y 2,0V vs NHE, para el sustrato Ti-1 y la muestra Ti-BCN-2. Se han marcado los correspondientes sobrepotenciales.

Electrodo	$\eta_{@10\mu A}$ [V]
Ti-1	0,74
Ti-3	0,53
Ti-BCN-1	0,23
Ti-BCN-2	0,22
TiCN-BCN-1	0,23

Tabla 3. Sobrepotenciales que presentan los sustratos Ti-1,3 y las muestras Ti-BCN-1,2 y TiCN-BCN-1, obtenidos según la ecuación 3.

Finalmente, se puede determinar la estabilidad de algunas de las muestras al medio acuoso. En la Figura 19a se muestra la voltametría de barrido lineal para la muestra Ti-BCN-1 realizada en diferentes días y la de la muestra Ti-BCN-2 realizada en un mismo día. Dichas medidas no solo sugieren que las láminas de B-C-N son estables en medio acuoso.

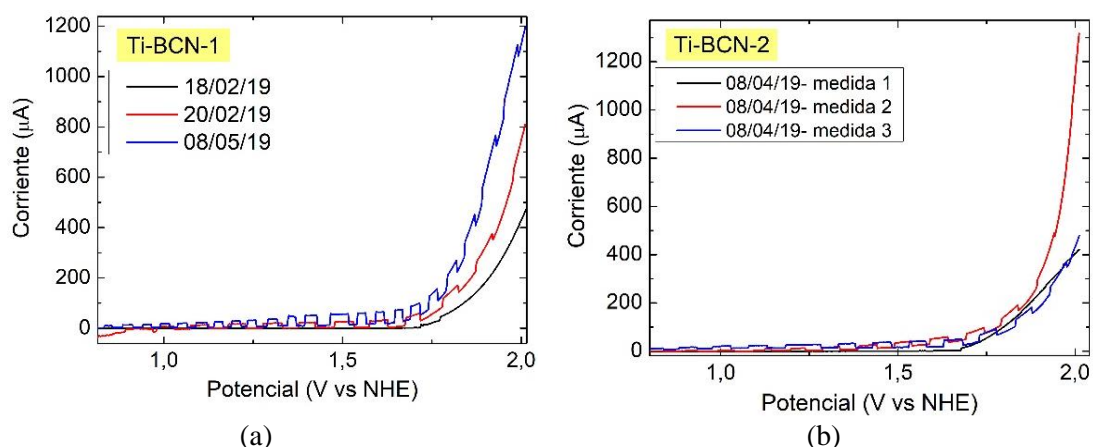


Figura 19. (a) Voltamperometría de barrido lineal para (a) Ti-BCN-1 en 1,0M medidas de diferentes días (b) Ti-BCN-2 en 1,0M medidas en un mismo día. Las medidas en negro de ambas gráficas han sido tomadas en oscuridad.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo muestra que el método de la deposición química en fase vapor activada por microondas permite la síntesis de láminas delgadas de B-C-N sobre sustratos de titanio, lo cual no se había conseguido con el método de la deposición química en fase vapor convencional. Además, este método permite la síntesis de forma muy rápida y barata, a partir de una pequeña cantidad de precursor.

Asimismo, se ha observado que si el tiempo de exposición al plasma era superior a los 10 segundos, se conseguía la síntesis de una lámina de B-C-N con estructura cristalina grafitica, en el exterior y una de TiN/TiC de estructura cúbica, en el interior, resultados que han sido abalados por espectroscopía Raman, espectroscopía de pérdida de energía por electrones y difracción de rayos X.

Se han estudiado las propiedades de las muestras de B-C-N para la disociación del agua, comprobando que las fotocorrientes y fotopotenciales obtenidos eran los del óxido nativo presente en el sustrato de titanio. Por otra parte, al obtener el potencial de banda plana se ha visto que no se trata de un material apto para realizar la *HER*, pero sí para realizar la *OER*. Esto significa que no se trata de un material adecuado para la fotodisociación del agua utilizando únicamente energía luminosa.

Sin duda, el mayor descubrimiento han sido las propiedades electrocatalíticas del B-C-N para la reacción de evolución de oxígeno, ya que no solo aumentaba la corriente en oscuridad, sino que también se disminuía el sobrepotencial al cual tiene lugar dicha reacción.

Las perspectivas de trabajo y futuras líneas de investigación que deja abiertas esta investigación son: el crecimiento de capas de B-C-N sobre TiO_2 (material que sí es capaz de fotodisociar el agua) para mejorar sus propiedades electrocatalíticas, y el estudio de la influencia de los B-C-N en algunos de los sustratos que ya se han empezado a estudiar, como son el zirconio o el platino.

5. Agradecimientos

Agradezco el apoyo de los miembros del grupo MIRE del Departamento de Física de Materiales de la UAM, en particular a Fernando Moreno por su ayuda con el sellado de las ampollas. Asimismo, agradezco a la Facultad de Ciencias de la UAM la concesión de una ayuda para realizar el Trabajo Fin de Master, que ha permitido realizar las medidas de microscopía electrónica y de espectroscopia Raman incluidas en esta memoria.

REFERENCIAS

- [1] Fujishima, Akira, and Kenichi Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *Nature* **238** (1972): 37.
- [2] Lewis, Nathan S., and Daniel G. Nocera. "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103** (2006): 15729-15735.
- [3] Jodra, Luis Gutiérrez. "El hidrógeno, combustible del futuro." *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* **99** (2005): 49-68.
- [4] Chhetri, Manjeet, et al. "Superior performance of borocarbonitrides, B_xC_yN_z, as stable, low-cost metal-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction." *Energy & Environmental Science* **9** (2016): 95-101.
- [5] Rao, Chintamani Nagesa Ramachandra, and Manjeet Chhetri. "Borocarbonitrides as Metal-Free Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction." *Advanced materials* **31** (2019): 1803668.
- [6] Wang, Shuangyin, et al. "BCN graphene as efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction." *Angewandte Chemie International Edition* **51** (2012): 4209-4212.
- [7] Balakrishnan, Thiruparasakthi, et al. "BCN-Co₃O₄ hybrid—a highly efficient catalyst for the oxygen evolution reaction and dye degradation." *RSC Advances* **6** (2016): 79448-79451.
- [8] Huang, Caijin, et al. "Carbon-doped BN nanosheets for metal-free photoredox catalysis." *Nature communications* **6** (2015): 7698.
- [9] Li, Mengzhu, et al. "Graphene with atomic-level in-plane decoration of h-BN domains for efficient photocatalysis." *Chemistry of Materials* **29** (2017): 2769-2776.
- [10] da Rocha Martins, Jonathan, and Helio Chacham. "Disorder and segregation in B–C–N graphene-type layers and nanotubes: tuning the band gap." *Acs Nano* **5** (2010): 385-393.
- [11] Zhu, Jun, et al. "Interpolation of atomically thin hexagonal boron nitride and graphene: electronic structure and thermodynamic stability in terms of all-carbon conjugated paths and aromatic hexagons." *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011): 10264-10271.
- [12] Leardini, Fabrice, Jiménez Arévalo, N. et al. "A fast synthesis route of boron–carbon–nitrogen ultrathin layers towards highly mixed ternary B–C–N phases." *2D Materials* **6** (2019): 035015.
- [13] Liu, Tao, et al. "Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater." *Electrochimica Acta* **52** (2007): 3709-3713..
- [14] Bard, Allen J., and Marye Anne Fox. "Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen." *Accounts of Chemical Research* **28** (1995): 141-145.
- [15] Barawi, M., et al. "Titanium trisulphide (TiS₃) nanoribbons for easy hydrogen photogeneration under visible light." *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015): 7959-7965.
- [16] Eduardo Flores Cuevas. Trisulfuros metálicos bidimensionales para fotogeneración y acumulación de hidrógeno. *Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid*. (2017).
- [17] Velasco, Jaime González. *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Editorial Reverté, 2012.
- [18] Bard, Allen J. "Photoelectrochemistry." *Science* **207** (1980): 139-144.

- [19] Li, Jiangtian, and Nianqiang Wu. "Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review." *Catalysis Science & Technology* **5** (2015): 1360-1384.
- [20] Leardini, Fabrice, et al. "Chemical vapor deposition growth of boron–carbon–nitrogen layers from methylamine borane thermolysis products." *Nanotechnology* **29** (2017): 025603.
- [21] Alton, E. R., et al. "Vapor Pressures of the Methylamine-Boranes and Ammonia-Triborane1." *Journal of the American Chemical Society* **81** (1959): 3550-3551.
- [22] Gelderman, K., L. Lee, and S. W. Donne. "Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation." *Journal of chemical education* **84** (2007): 685.
- [23] Ohsaka, Toshiaki, Fujio Izumi, and Yoshinori Fujiki. "Raman spectrum of anatase, TiO₂." *Journal of Raman spectroscopy* **7** (1978): 321-324.
- [24] Balachandran, U. G. E. N., and N. G. Eror. "Raman spectra of titanium dioxide." *Journal of Solid State Chemistry* **42** (1982): 276-282.
- [25] Wang, Hao, et al. "Towards the controlled CVD growth of graphitic B–C–N atomic layer films: the key role of B–C delivery molecular precursor." *Nano Research* **9** (2016): 1221-1235.
- [26] Pimenta, M. A., et al. "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy." *Physical chemistry chemical physics* **9** (2007): 1276-1290.
- [27] Ferrari, Andrea C. "Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects." *Solid state communications* **143** (2007): 47-57.
- [28] Ni, Zhenhua, et al. "G-band Raman double resonance in twisted bilayer graphene: Evidence of band splitting and folding." *Physical Review B* **80** (2009): 125404.
- [29] Kaniyoor, Adarsh, and Sundara Ramaprabhu. "A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene." *Aip Advances* **2** (2012): 032183.
- [30] Zheng, Jianyun, et al. "Properties of TiN/TiCN multilayer films by direct current magnetron sputtering." *Journal of Physics D: Applied Physics* **45** (2012): 095303.
- [31] Escobar-Alarcon, L., et al. "Microstructural characterization of Ti–C–N thin films prepared by reactive crossed beam pulsed laser deposition." *Applied Surface Science* **257** (2011): 9033-9037.
- [32] Cavaleiro, A., and S. Carvalho. "Chemical and structural characterization of ZrCNAg coatings: XPS, XRD and Raman spectroscopy." *Applied Surface Science* **346** (2015): 240-247.
- [33] Sanc, I. "Pattern: 00-041-1478, Graphite-2H, Polytechna." *Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia, ICDD Grant-in-Aid* (1990).
- [34] Sailer, R. McCarthy, G. "Pattern 00-044-1294 Titanium" *North Dakota, USA, ICDD Grant-in-cid* (1993).
- [35] Holmberg, B. "Pattern 01-073-1581 Titanium Oxide" *Acta Chemica Scandinavica* **16** (1962).
- [36] Schmid, Herbert K. "Phase identification in carbon and BN systems by EELS." *Microscopy Microanalysis Microstructures* **6** (1995): 99-111.
- [37] Philip Ewels, Thierry Sikora, Virginie Serin, Chris P. Ewels and Luc Lajaunie. "A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu." *Microscopy and Microanalysis*, available on CJO2016 <https://eelsdb.eu/spectra/graphite/>

- [38] Philip Ewels, Thierry Sikora, Virginie Serin, Chris P. Ewels and Luc Lajaunie. "A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu." *Microscopy and Microanalysis*, available on CJO2016 <https://eelsdb.eu/spectra/titanium/>
- [39] Monllor Satoca, D. Fotoelectroquímica de electrodos nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. *Tesis Doctoral en la Universidad de Alicante*. 5, 3, 174-186. (2010).
- [40] Ranganathan, Kamalakannan, et al. "Study of photoelectrochemical water splitting using composite films based on TiO₂ nanoparticles and nitrogen or boron doped hollow carbon spheres as photoanodes." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **422** (2016): 165-174.
- [41] Lei, Cai-Xia, et al. "Self-assembly of ordered mesoporous TiO₂ thin films as photoanodes for cathodic protection of stainless steel." *Electrochimica Acta* **87** (2013): 245-249.
- [42] Jamesh, Mohammed-Ibrahim, and Xiaoming Sun. "Recent progress on earth abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting—a review." *Journal of Power Sources* **400** (2018): 31-68.
- [43] Eftekhari, Ali. "Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction." *Materials Today Energy* **5** (2017): 37-57.

ANEXOS

Anexo 1: Técnica de transferencia de la muestra BCN-3 de cobre a titanio.

El proceso de transferencia se llevó a cabo en la Sala Blanca del IMDEA Nanociencia, con la ayuda de F. Jiménez y el Dr. Granados.

En primer lugar, como la lámina había crecido por las dos caras del sustrato, se atacaba una de las caras con ataque reactivo con iones, *reactive ion etching* en inglés (RIE), lo cual hacía que se desprendiera la lámina de B_xC_yN_z de esa cara.

A continuación, se cubría la otra cara con PMMA (polimetilmetacrilato) mediante spin coating a 5000rpm durante un minuto y se dejaba secar el PMMA durante 2 minutos a una temperatura de 180°C. De esta forma se protegía la lámina y facilitaba su manipulación.

Finalmente, se atacaba químicamente el cobre con una solución de persulfato de amonio (APS), se eliminaban los restos del mismo con agua desionizada MiliQ, y se depositaba sobre el sustrato de transferencia (titanio en este caso). Con el fin de eliminar el agua que quedara intercalada entre las láminas y el sustrato, se dejaban en vacío dinámico (10⁻² mbar) durante varias horas. Pasado ese tiempo se eliminaba el PMMA sumergiendo las láminas en diclorometano (CH₂Cl₂) a 40°C durante unos minutos.

Anexo 2: Información de los filtros ópticos

Filtro	Longitud de onda mínima de los fotones incidentes (nm)	Energía que se filtra (eV)
8	450	2,76
7	440	2,82
6	410	3,02
5	360	3,44
4	350	3,54
3	340	3,65
2	320	3,88
1	290	4,28
0	220	5,64

Anexo 3: Medidas de XPS

En este apartado se muestran los resultados de XPS obtenidos por el grupo de investigación del Prof. C. Mariaani de la Sapienza Università di Roma. Para la muestra Ti-BCN-4 (Figura A.1) se observa la presencia de boro, carbono y nitrógeno. Para la muestra TiCN-BCN-3 (Figura A.2) se observa la presencia de boro, carbono, nitrógeno y titanio.

Ti-BCN-4

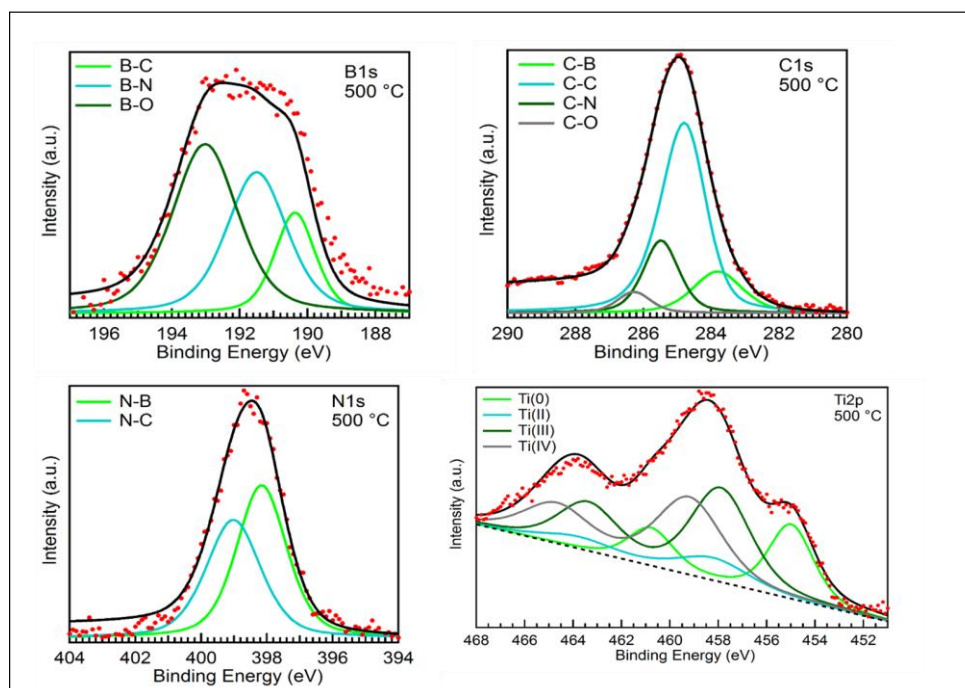


Figura A.1. Resultados de XPS para la muestra Ti-BCN-4.

TiCN-BCN-3

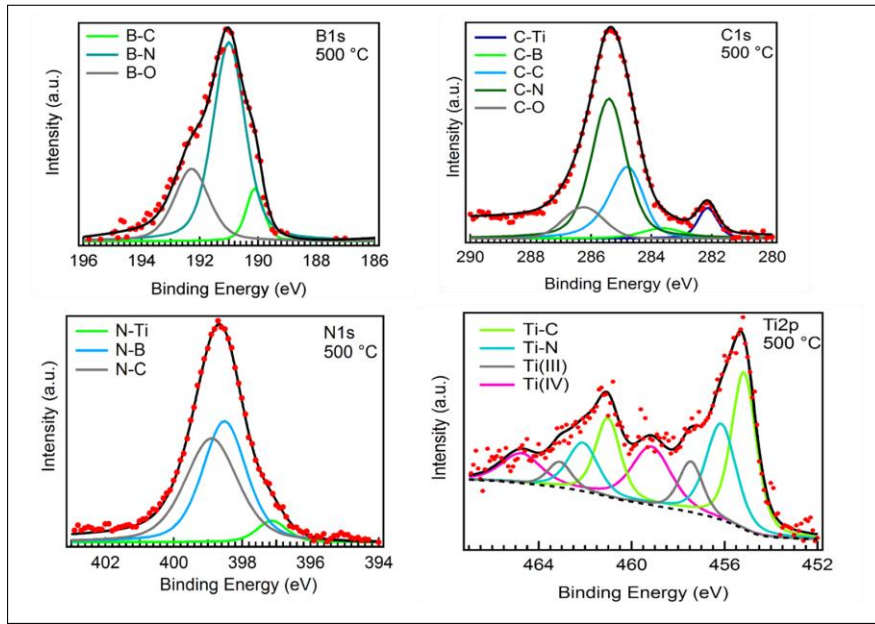


Figura A.2. Resultados de XPS para la muestra TiCN-BCN-3.

Anexo 4. Reproducibilidad de las medidas EELS para el BCN.

En la Figura A.3 se muestran las medidas de EELS para la muestra Ti-BCN-2 en dos días diferentes para las regiones de energías asociadas al boro, carbono y nitrógeno, lo que confirmaría la reproducibilidad de los resultados

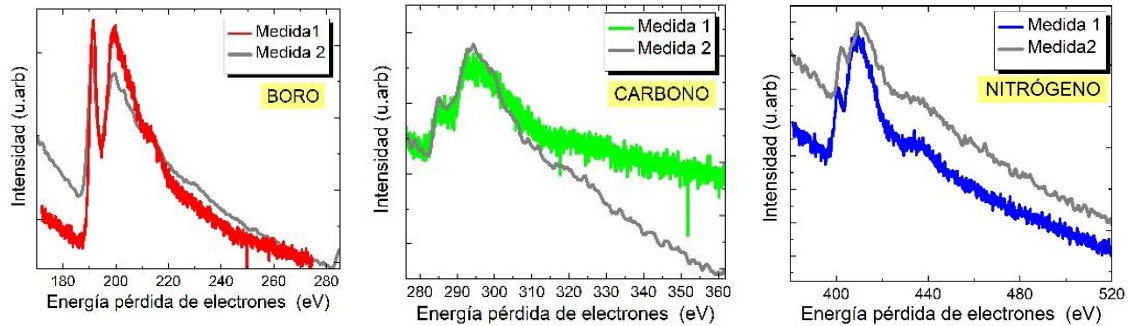


Figura A.3. Reproducibilidad de las medidas de EELS para el boro, carbono y nitrógeno. Medida 1 fue previa a medida 2.

Anexo 5. Medidas de voltamperometría de barrido lineal de la muestra Cu-BCN-Ti, comparada con el sustrato Ti-2.

En la Figura A.4. se aprecia no solo que la forma de la curva es muy similar en ambas muestras, sino que además la muestra Cu-BCN-Ti se degrada en el tiempo, ya que la medida 1 muestra mayor corriente en oscuridad que la medida 2.

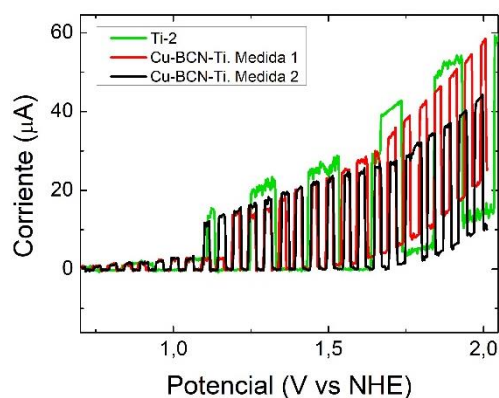


Figura A.4. Voltamperometría de barrido lineal para dos medidas consecutivas de la muestra Cu-BCN-Ti y para la muestra Ti-2.

Anexo 6. Medidas de la muestra Pt-BCN.

En este apartado se muestran dos medidas del potencial en circuito abierto. Como podemos ver en la primera medida (Figura A.5.a) los fotopotenciales son positivos, es decir, el potencial en circuito abierto aumenta en iluminación. Esto querría indicar que la muestra crecida se trataría de un semiconductor tipo p, por lo que no sería apto su uso como fotoánodo.

La Figura A.5.b muestra una segunda medida de potencial en circuito abierto, realizada 1 hora y media después de la primera medida. Se puede ver que la muestra se ha degradado ya que no responde a la luz.

Ambas medidas que se muestran en la Figura * han sido tomadas con un electrolito acuoso de KOH con molaridad 0,1M.

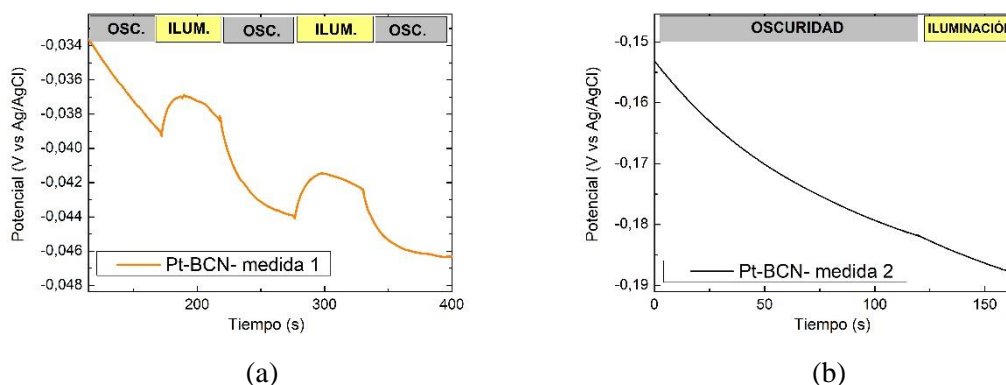


Figura A.5. Medidas de potencial en circuito abierto para la muestra Pt-BCN (a) primera medida (b) segunda medida (realizada 1h y 30min después de la primera)

Anexo 7. Reproducibilidad de las medidas de voltamperometría de barrido lineal de los sustratos de titanio.

La Figura A.6 muestra la comparación entre las medidas de voltamperometría de barrido lineal para la muestra Ti-1 y la muestra Ti-2, lo que confirma la reproducibilidad de las medidas. Ambas medidas han sido tomadas en una disolución acuosa de KOH 1,0M.

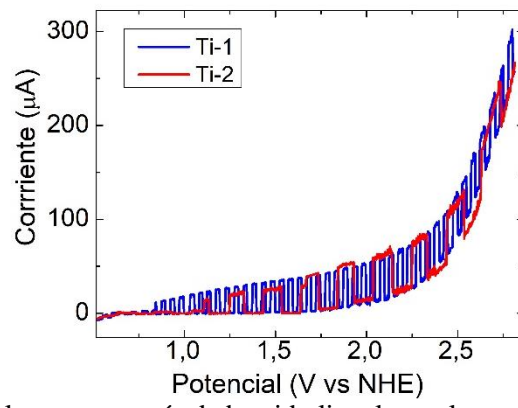


Figura A.6. Voltamperometría de barrido lineal para la muestra Ti-1 y Ti-2.