

# COMPOSITO DE CuO/TiO<sub>2</sub> OBTENIDO UTILIZANDO UNA NUEVA Y SENCILLA TÉCNICA

## CuO/TiO<sub>2</sub> COMPOSITE OBTAINED USING A NEW AND SIMPLE TECHNIQUE

F. FORCADE<sup>a</sup>, B. GONZÁLEZ<sup>a</sup>, R. SNYDERS<sup>b,c</sup>, G. GUIBBIERS<sup>b,c</sup>, S. SANTANA<sup>d</sup> Y E. VIGIL<sup>a,d†</sup>

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba

b) Química de las Interacciones Plasma-Superficie, Centro de Investigaciones en Materiales y Polímeros (CIRMAP), Universidad de Mons, Bélgica

c) Centro de Investigaciones Materia Nova, Universidad de Mons, Bélgica

d) Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba, evigil@fisica.uh.cu<sup>†</sup>

† autor para la correspondencia

Recibido 10/2/2015; Aceptado 28/10/2015

Actualmente existe interés en la interfaz tridimensional CuO/TiO<sub>2</sub> por sus posibles aplicaciones en la conversión de la energía solar. Se utiliza una técnica sencilla para crecer óxido de cobre por deposición de baño químico dentro de los mesoporos de una capa nanocrystalina de TiO<sub>2</sub>. La estructura obtenida constituye una interfaz tridimensional CuO/TiO<sub>2</sub>. Se utilizaron soluciones acuosas de formiato de cobre (II) y acetato de cobre (II) como precursores del óxido de cobre. Se presentan los resultados del análisis estructural y morfológico de estas capas. Estos se obtuvieron con las técnicas de microscopía electrónica de barrido, perfilometría, espectroscopía UV-visible, micro-Raman y difracción de rayos X. Los resultados evidencian la presencia de nanocristales de CuO cuando se emplea una solución acuosa de formiato cúprico como precursor. Sin embargo, el CuO no es cristalino cuando se utiliza la solución de acetato cúprico como precursor.

Interest exists in the three-dimensional interface CuO/TiO<sub>2</sub> due to its possible applications for solar energy conversion. A simple technique is used to grow copper oxide by chemical bath deposition inside the mesopores of the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> layer. The resulting structure constitutes a three-dimensional interface CuO/TiO<sub>2</sub>. Aqueous solutions of copper (II) formate and copper (II) acetate were used as copper oxide precursors. Results of the structural and morphological analysis are presented. They were obtained using scanning electron microscopy, profilometry, UV-visible spectroscopy, micro-Raman and X-ray diffraction. Results show the presence of CuO nanocrystals when an aqueous solution of cupric formate is employed as precursor. But CuO is not crystalline in composites obtained using the cupric acetate solution as precursor.

PACS: Nanocrystalline material fabrication, 81.07.Bc; Optical properties of nanocomposites, 78.67.Sc; Films structure and morphology, 68.55.-a.

### I. INTRODUCCION

En la actualidad las interfaces tridimensionales nanoestructuradas son muy estudiadas por sus posibles aplicaciones. Es evidente que el área real de la superficie de nanotubos o nanocilindros es mucho mayor que el área aparente. También lo es cuando nanopartículas en contacto entre sí forman una estructura mesoporosa. En todas estas estructuras, el área real resultante puede ser considerada como una interfaz tridimensional plegada dentro del volumen de la capa.

La interfaz CuO/TiO<sub>2</sub> ha sido reportada anteriormente para la conversión de la radiación solar [1-3], sensores [4] y fotocatalisis [5,6]. Se han estudiados diferentes tecnologías para crecer tales interfaces: impregnación por fase líquida [1-3,5,6] sol-gel [7] y fotoelectroquímica [8,9]. Por otra parte, la bibliografía muestra indefiniciones respecto a la interfaz CuO/TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, existen discrepancias con relación al tipo y al valor de la banda prohibida del CuO [10-14]. Además se han reportado diferentes valores para la posición relativa de su banda de conducción respecto al vacío [11,13] (y sus referencias), siendo posible que la banda de conducción del CuO esté por encima de la del TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, es posible que la interfaz CuO/TiO<sub>2</sub> funcione mejor en convertir la radiación solar que la de Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> debido a su menor

ancho de la banda prohibida.

En este trabajo se reporta un nuevo y sencillo método para depositar CuO dentro de una matriz mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. Una ventaja adicional de esta relativa a otras interfaces tridimensionales que se utilizan para la conversión de la energía solar en electricidad o energía química, es que los óxidos empleados son inocuos. La técnica propuesta está diseñada para que ocurra la penetración completa del CuO en la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. Depositar dentro de los intersticios nanométricos de TiO<sub>2</sub> es difícil de lograr con la mayoría de las técnicas de deposición usadas para obtener las estructuras tridimensionales; debido a que se cubre la superficie, se obstruyen los poros y se logra muy poca penetración.

Se analizan los resultados de la técnica propuesta empleando dos precursores diferentes: formiato cúprico y acetato cúprico. Para analizar la morfología de la superficie externa se utiliza microscopía electrónica de barrido (SEM). Con ayuda de la espectroscopía UV-visible y la perfilometría se comparó la absorción resultante al utilizar los diferentes precursores y se determinó el coeficiente de absorción efectivo. La utilización de la difracción de rayos X (DRX) y la técnica de micro-Raman, permitió el análisis estructural de las capas.

## II. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

### II.1. Obtención de la capa mesoporosa de CuO/TiO<sub>2</sub>

Todas las capas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> utilizadas en este trabajo fueron depositadas mediante la técnica conocida como "doctor blade" utilizando el nanopolvo comercial de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (el tamaño medio de los nanocristales es de 25nm) [15]. Las capas se depositan sobre un vidrio óptico utilizando esta técnica y se secan al aire. Posteriormente se tratan térmicamente en aire durante una hora a 450°C.

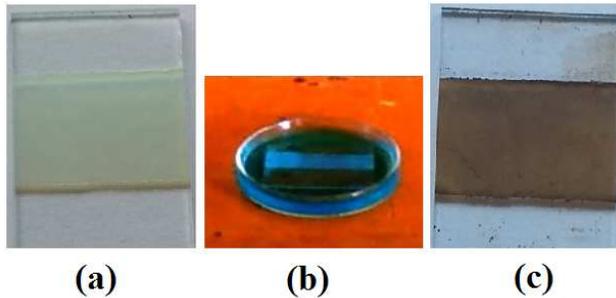


Figura 1. Obtención del nanocomposito CuO/TiO<sub>2</sub>. (a) Capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> obtenida por la técnica "doctor blade". (b) Inmersión de la capa mesoporosa en el precursor. (c) Capa final después del tratamiento térmico.

Para obtener el compuesto de CuO/TiO<sub>2</sub>, las películas porosas de TiO<sub>2</sub> se sumergen en la solución precursora durante 18 horas para que esta penetre completamente en la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> [8] como se observa en la figura 1b. En la Tabla 1 se presentan las soluciones precursoras utilizadas. Una vez embebida la muestra se retira, se seca la superficie con un papel absorbente y se le da un tratamiento térmico durante 3 horas a 500°C. En este proceso se obtiene el CuO producto de la evaporación del H<sub>2</sub>O y la descomposición de la sal de Cu (II). Se espera que una cantidad pequeña de nanocristales, nanopartículas amorfas o una capa muy delgada de CuO, se deposite en los poros originando el cambio de coloración en la capa nanoestructurada de TiO<sub>2</sub> (ver figura 1a y 1c).

Tabla 1. Muestras analizadas

Tipo de muestra	Soluto usado en la solución acuosa	Concentración [mm]
160A	acetato de Cu(II) (Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )	160
40A	acetato de Cu(II) (Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )	40
20A	acetato de Cu(II) (Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> )	20
160F	formiato de Cu(II) (Cu(HCOO) <sub>2</sub> )	160
40F	formiato de Cu(II) (Cu(HCOO) <sub>2</sub> )	40

### II.2. Caracterización

Para conocer la morfología de la superficie de las muestras, estas fueron observadas por microscopía electrónica de

barrido (SEM) empleando un microscopio electrónico de barrido Philips XL 20.

El espesor de las películas se determinó utilizando un perfilómetro Dektak 150. La presencia de CuO y las propiedades ópticas de las películas se determinaron a partir de los experimentos de transmitancia con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5G de doble haz en un rango espectral de 200 hasta 1300nm.

La estructura cristalina de las capas fue determinada por los patrones de DRX en el rango de:  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$ , con un equipo Empyrean Panalytical. La radiación utilizada corresponde a la línea K $\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ). El software usado para el análisis por DRX fue el HighScore versión 3.0 (2012). Todos los espectros Raman se midieron usando un sistema de micro-Raman Bruker Senterra cuya fuente de excitación es un láser de Nd:YAG ( $\lambda = 532\text{nm}$ ).

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Utilizando SEM se analizaron las superficies de muestras que no se secaron con papel absorbente antes del tratamiento térmico que se aplica para descomponer la sal de Cu(II). En las imágenes correspondientes a las muestras tipo 160F y 40F en la figura 2 se aprecian partículas cuyos bordes obedecen a planos cristalinos.

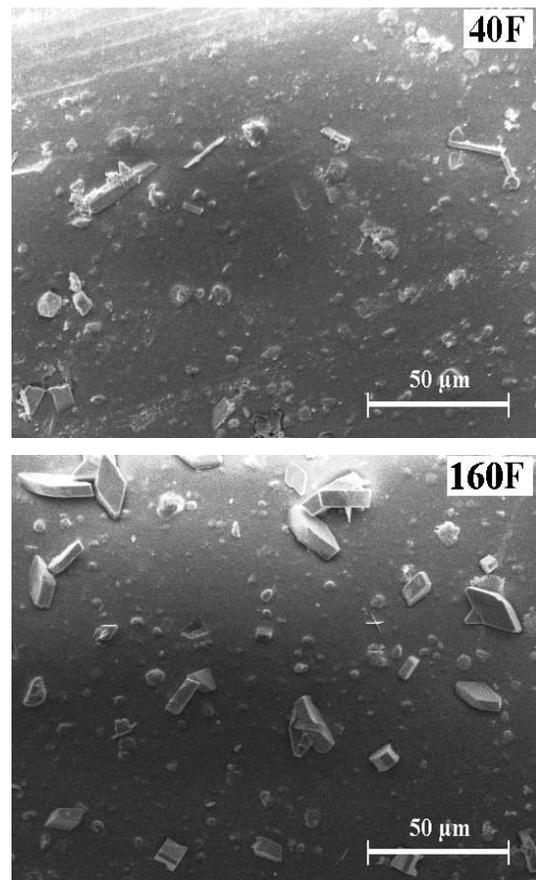


Figura 2. Imágenes de las superficies observadas mediante SEM para las muestras tipo F con capas mesoporosas CuO/TiO<sub>2</sub> estudiadas. En estos casos no fue eliminada de sus superficies la solución que las moja cuando se extraen de la solución precursora.

Para las muestras del tipo 40A y 160A (figura 3) se observa que las partículas de óxido de cobre en la superficie son menores. Las imágenes SEM indican una mayor tendencia del CuO a solidificarse en forma cristalina cuando se utiliza la solución de formiato cúprico como precursor. A partir de estas observaciones, se introdujo el secado de las muestras para que no quedaran restos de solución precursora sobre la superficie de las capas antes del tratamiento térmico.

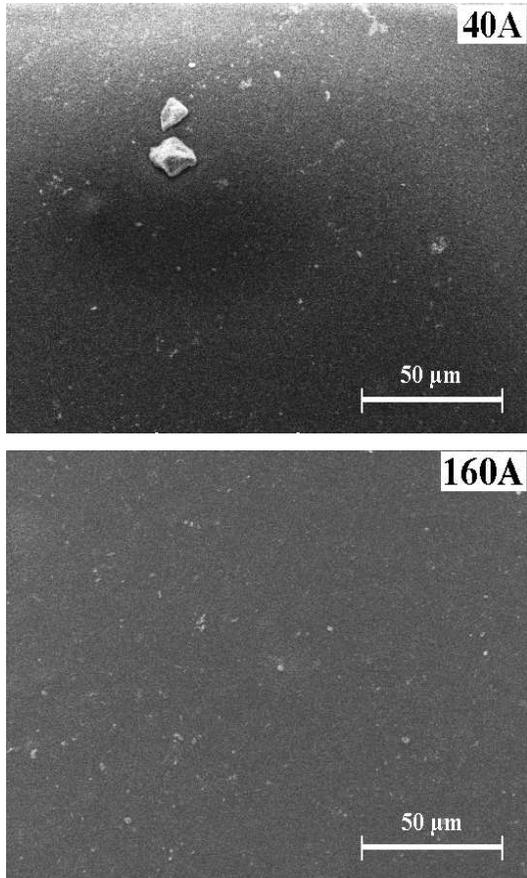


Figura 3. Imágenes de las superficies observadas mediante SEM para las dos muestras tipo A con capas mesoporosas CuO/TiO<sub>2</sub> estudiadas. En estos casos no fue eliminada de sus superficies la solución que las moja cuando se extraen de la solución precursora.

Después del tratamiento térmico, el color azul claro de las muestras (debido a la sal de Cu(II) dentro de los poros de la capa de TiO<sub>2</sub>) cambió a marrón indicando la descomposición de las sales de Cu(II). La observación visual de las muestras reveló que para una mayor concentración de la solución precursora, las muestras tienden a ser más oscuras. Para analizar la presencia del óxido de cobre depositado dentro de las capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> se realizaron experimentos de transmitancia de la luz. Las muestras tienen distintos espesores, por tanto las más gruesas deben retener una mayor cantidad de solución precursora dentro de sus poros y presentar una mayor absorción de la radiación. Para poder compararlas, se midió el espesor de las capas y a partir de la transmitancia de las mismas se determinó un coeficiente de absorción efectivo  $\alpha(h\nu)$  según la expresión:

$$\alpha h\nu = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{T(h\nu)} \quad (1)$$

En esta expresión  $t$  es el espesor de la muestra y  $T(h\nu)$  es la transmitancia medida en el espectrofotómetro UV-visible cuando se toma como blanco al sustrato (vidrio óptico). Se conoce que, en el borde de absorción, la dependencia de este fenómeno con la energía de los fotones  $h\nu$  (o sea con la longitud de onda) es mucho más fuerte que la dependencia de la reflexión superficial y la dispersión con la longitud de onda. Además, la incidencia normal sobre la superficie de la muestra disminuye las pérdidas por reflexión especular. Teniendo en cuenta estas observaciones  $\alpha(h\nu)$  se emplea como un coeficiente de absorción efectivo para comparar las muestras entre sí. Este coeficiente efectivo no es completamente independiente del espesor de la muestra debido a la dispersión de la luz dentro de la misma. Al valor del coeficiente de absorción hallado contribuyen la absorción del CuO y la absorción de la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. Esta es despreciable para las regiones del espectro con energías muy inferiores al gap del TiO<sub>2</sub> ( $E_g = 3,2\text{eV}$  para anatasa y  $E_g = 3,0\text{eV}$  para rutilo) donde se encuentra el borde de absorción del óxido de cobre.

En la figura 4 se observa la dependencia con la energía de los fotones del coeficiente efectivo espectral para los 5 tipos de muestras estudiadas. En la figura 4 se evidencia que las muestras obtenidas usando soluciones precursoras de Cu (II) tienen un incremento de la absorción para energías más bajas, es decir para las mayores longitudes de onda, en comparación con la muestra de TiO<sub>2</sub>. En este intervalo espectral el TiO<sub>2</sub> no muestra absorción de la luz debido al valor del ancho de banda prohibida de la anatasa y del rutilo. Se observan máximos y mínimos producto del fenómeno de la reflexión en una capa delgada.

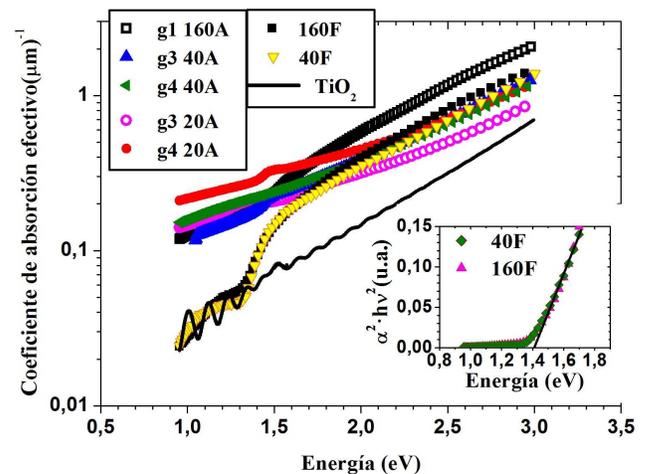


Figura 4. Espectros del coeficiente efectivo de absorción óptica para los diferentes tipos de muestras analizadas. Se muestra también el espectro del coeficiente efectivo de absorción óptica de una capa de TiO<sub>2</sub>.

Si se compara la absorción de las muestras teniendo en cuenta las distintas concentraciones, no se observa una dependencia lineal como podía esperarse. Esto último puede atribuirse a que la concentración del óxido depositado esté determinada por la adsorción de las moléculas de la sal de Cu (II) en las paredes de los poros durante el tiempo de inmersión. Consecuentemente debe ocurrir un proceso de difusión de las sales en solución hacia el interior de los poros; dependiendo

este fenómeno no solo de la concentración de la solución precursora y tendiente a una saturación.

Es conocida la siguiente expresión para los cristales semiconductores:

$$(\alpha(h\nu) \cdot h\nu)^{n/2} = C(h\nu - E_g) \quad (2)$$

Al graficar la parte izquierda de la expresión 2 en función de  $h\nu$ , cuando se obtiene un ajuste lineal para  $n = 1$ , se está en presencia de un material de gap indirecto; mientras que, para un material de gap directo, se obtiene un ajuste lineal cuando  $n = 4$ . Lo anterior es válido para los cristales semiconductores cuya estructura cristalina presenta una banda prohibida de energía o gap. En el inserto de la figura 4 se graficó la expresión 2 para las muestras obtenidas utilizando el formiato de Cu(II) como precursor. Estas son las que presentan un borde de absorción (ver figura 4) que indica la presencia de una estructura cristalina ordenada y la existencia de una banda prohibida de energía. Se obtuvo un ajuste lineal para  $n = 4$ . O sea, se obtiene que el óxido de cobre tiene un gap directo con valor de energía  $E_g = 1.4\text{eV}$ . Un valor de  $1.35 < E_g < 1.44\text{eV}$  ha sido reportado por diferentes autores para el óxido cúprico (CuO) [16-18]. La presencia del óxido cúprico es esperada del diseño del experimento en el que se descomponen las sales las sales de Cu(II) y al no existir condiciones para una reacción de reducción.

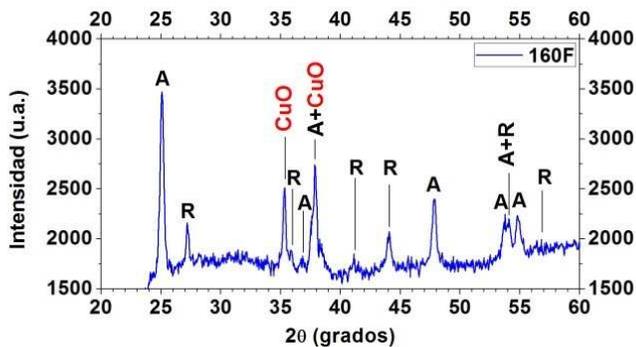


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a una muestra obtenida a partir de una solución acuosa de formiato de cúprico 160mM como precursor.

El valor de  $E_g$  alrededor de  $1.4\text{eV}$  también se observa de la posición del borde de absorción en la figura 4 para las muestras obtenidas utilizando el formiato cúprico. Se puede explicar que no se observe el borde de absorción para las muestras en que se utilizó la solución de acetato cúprico como precursor por la absorción debida a una estructura desordenada o amorfa. O sea, no existe una banda prohibida porque no existe el orden que corresponde a una fase cristalina. Esto se corroboró con el análisis por DRX. Se confirma la presencia de picos de CuO cuando se emplea el formiato cúprico como precursor y para ambas concentraciones de este; aunque los máximos son más intensos cuando se utiliza formiato cúprico 160 mM (ver figura 5). Para las capas obtenidas con acetato cúprico solamente se observan picos correspondientes a la anatasa y al rutilo. La ausencia de los picos de difracción del CuO confirma el que sea desordenado y explica las diferencias

de la absorción de las muestras para los valores de energía inferiores al gap en la figura 4.

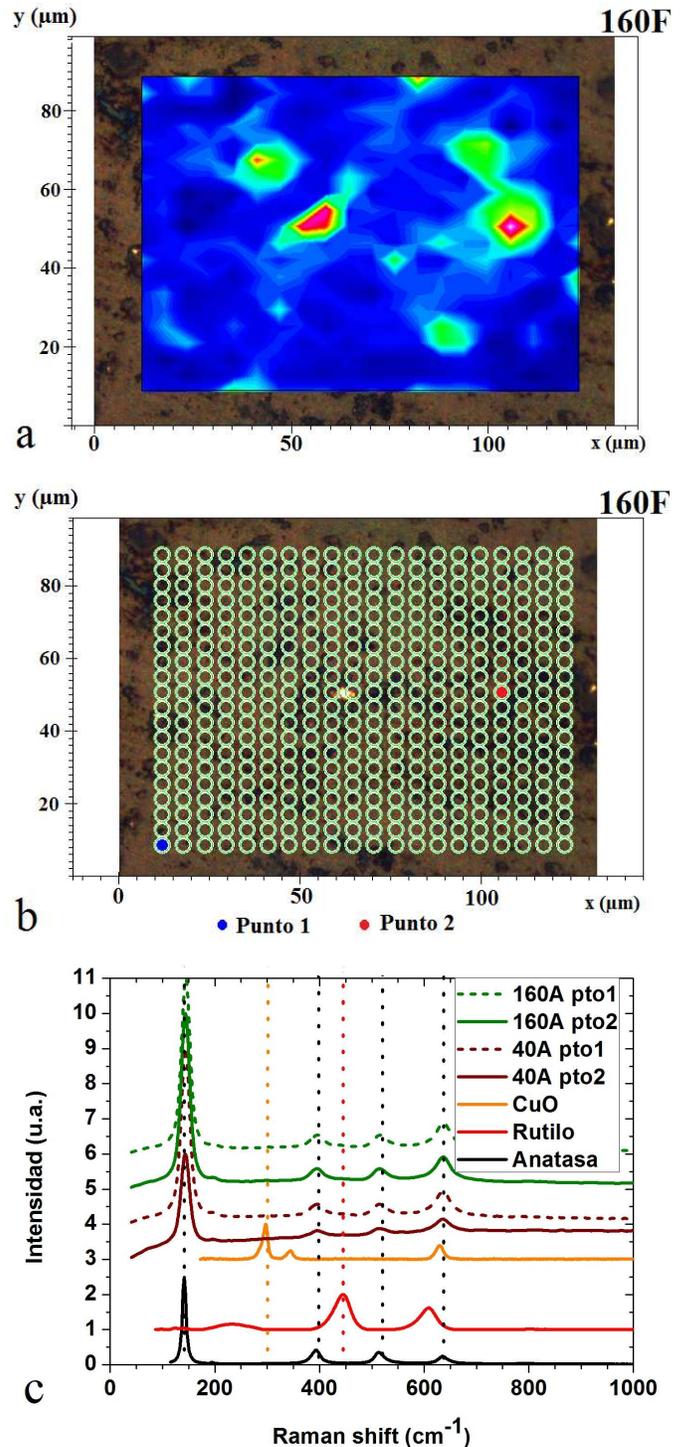


Figura 6. (a) Imagen química que indica diferencias en la composición superficial en la capa 160F. (b) Arreglo utilizado para la selección de puntos en la imagen química. (c) Espectros Raman correspondientes a los dos puntos diferentes de la superficie de las capas hechas a partir de formiato cúprico.

El equipo de DRX empleado utiliza la expresión de Scherrer para, en dependencia de la muestra analizada, dar el diámetro  $\phi$  de las cristalitas o de los nanocristales. Para ello utiliza el denominado "ancho completo a la mitad del máximo", F.W.H.M., por sus siglas en inglés. Se utilizó la línea

correspondiente al plano (-111) del CuO. El equipo halla un valor  $\phi = 35\text{nm}$  cuando la concentración de la solución de formiato cúprico es 40mM y  $\phi = 43\text{nm}$  cuando esta es de 160mM. Esto implica que la masa de los cristales de CuO es mayor que la masa que se habría formado a partir de las sales de Cu (II) contenida en el volumen de un poro. Por ejemplo, suponiendo un poro esférico de 40 nm de diámetro lleno de solución de formiato de Cu(II), se formarían  $2.67 \cdot 10^{-19}\text{g}$  de CuO. Sin embargo, la masa de un cristal de óxido de Cu(II) de este diámetro es  $2.12 \cdot 10^{-16}\text{g}$ . Se reafirma que durante el tiempo de inmersión el soluto en las soluciones precursoras se adhiere a las paredes de los poros. Eso a su vez favorece un proceso de difusión del soluto hacia el interior de los poros.

En los análisis utilizando micro-Raman para cada tipo de muestra se obtuvieron imágenes de composición química como ejemplifica la figura 6.a para la muestra 160F. A partir de estas imágenes en cada muestra se seleccionaron dos puntos con el auxilio del arreglo de 400 puntos que se ilustra en la figura 6.b para la muestra 160F. Los dos puntos seleccionados mostraban la mayor diferencia dada por la coloración de la imagen de composición química. En la figura 6.c se muestran los espectros de micro-Raman correspondientes a dos puntos diferentes de la superficie para las muestras tipo F. Desafortunadamente, como se muestra en la figura 6.c, el pico de Raman en  $640\text{cm}^{-1}$  para la anatasa coincide con un pico presente en el CuO dificultando la identificación de los picos. Además, en la espectroscopía Raman está establecido [?,19] que el ancho medio de los picos crece y los picos se mueven debido al carácter nanocrystalino. Por otra parte, se debe tener en cuenta que el espectro de Raman correspondiente a un punto de la superficie no representa la composición por unidad de volumen de la muestra.

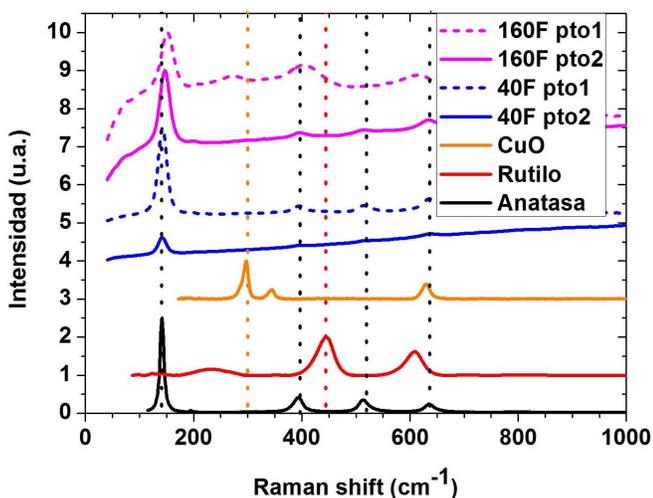


Figura 7. Espectros Raman correspondientes a dos puntos diferentes de la superficie de la muestra tipo 160A y 40A.

En el punto 1 de la muestra tipo 40F los picos que se observan corresponden al espectro Raman de la anatasa (ver figura 6.c). En el espectro correspondiente al punto 2 de esta muestra los picos están prácticamente ausentes. Esto puede deberse a la presencia de CuO en ese punto que tiene composición

química diferente a la del punto 1. Por otra parte, el desorden cristalino provoca el ensanchamiento de los picos, y puede originar que no se resuelvan picos correspondientes a CuO. Esto puede explicar la línea ascendente que se observa. El espectro correspondiente al punto 2 de la muestra tipo 160F es similar al del punto 2 de la muestra 40F aunque el último refleja un mayor desorden. El espectro del punto 1 perteneciente a la muestra 160F difiere significativamente del espectro de la anatasa. La contribución del CuO se refleja en los picos cercanos en  $600\text{cm}^{-1}$  y  $300\text{cm}^{-1}$  (ver 6c).

En los puntos 1 y 2 de las muestra 40A y 160A, en la figura 7, los picos observados se corresponden al espectro Raman de la anatasa ( $400, 515$  y  $640\text{cm}^{-1}$ ). Estos no evidencian la presencia de óxido cúprico visible en los experimentos de absorción óptica. Esto concuerda con el carácter desordenado o amorfo del óxido cúprico obtenido cuando se emplea como precursor una solución acuosa de acetato cúprico.

Para aseverar las características de la distribución del óxido de Cu(II) en el  $\text{TiO}_2$  a nivel nanométrico, en estos momentos se encuentran en progreso análisis en profundidad con mayor resolución que los aquí reportados; los cuales serán publicados a posteriori.

#### IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron capas del compuesto  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  utilizando una técnica sencilla para depositar dentro de los mesoporos de una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  a partir de soluciones acuosas de acetato de Cu (II) y de formiato de Cu (II) como precursores. Según los experimentos realizados, cuando se utiliza la solución acuosa de acetato de Cu (II), el CuO depositado en el  $\text{TiO}_2$  poroso no es cristalino. Por el contrario, cuando se utiliza una solución acuosa de formiato de Cu (II) para la deposición se obtienen nanocristales de CuO, lo que se observa claramente de los patrones de difracción de rayos X. Este resultado también se reafirma con los experimentos de absorción óptica y micro-Raman. El procesamiento de los patrones de DRX indicó que las dimensiones de los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  y de CuO son similares en los nanocompuestos de  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  obtenidos usando el formiato cúprico como precursor. De los resultados obtenidos se infiere que las sales precursoras de Cu(II) se adsorben en los poros de  $\text{TiO}_2$  durante el tiempo de inmersión. A partir de las mediciones de absorción óptica se ratificó que la banda prohibida del CuO es directa, siendo  $E_g = 1.4\text{eV}$ ; lo que coincide con algunos autores y discrepa de otros.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Se reconoce el apoyo del WBI de la Región de Valonia, Bélgica, que ha posibilitado la colaboración entre el instituto Materia Nova, Universidad de Mons y la Universidad de La Habana.

#### REFERENCES

- [1] J. Yu, Y. Hai y M. Jaroniec, J. Colloid Interface Sci. 357, 223 (2011).

- [2] D. Praveen Kumar, M.V. Shankar, M. Mamatha Kumari, G. Sadanandam, B. Srinivas y V. Durgakumari, *Chem. Commun.* 49, 9443 (2013).
- [3] P. Khemthong, P. Photai y N. Grisdanurak, *Int. J. Hydrog. Energy.* 38, 15992 (2013).
- [4] J. Deng, L. Wang, Z. Lou y T. Zhang, *J. Materials Chem. A* 2, 9030 (2014).
- [5] G. S. Pozan, M. Isleyen y S. Gokcen, *Applied Catalysis B: Environmental.* 140–141, 537 (2013).
- [6] Z. Rui, Y. Huang, Y. Zheng, H. Ji y X. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 372, 128 (2013).
- [7] X. Zhang y A. Tang, *Mater. Express.* 2, 239 (2012).
- [8] E. Vigil, B. González, I. Zumeta, C. Domingo, X. Doménech, y J.A. Ayllón, *Thin Solid Films.* 489, 50 (2005).
- [9] E. Morrison, D. Gutiérrez-Tauste, C. Domingo, E. Vigil y J.A. Ayllón, *Thin Solid Films.* 517, 5621 (2009).
- [10] F. Marabelli, G.B. Parravicini y F. Salghetti-Drioli, *Phys. Rev. B.* 52, 1433 (1995).
- [11] K. Nakaoka, J. Ueyama y K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* 151, C661 (2004).
- [12] D. Barreca, G. Carraro, V. Gombac, A. Gasparotto, C. Maccato, P. Fornasiero y E. Tondello, *Adv. Funct. Mater.* 21, 2611 (2011).
- [13] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu y S. Yang, *Progress in Materials Science.* 60, 208 (2014).
- [14] A.S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, A. P.O'Mullaned y K. Kalantar-zadeh, *J. Mater. Chem. C* 2, 5247 (2014).
- [15] G.P. Smestad y M. Gratzel, *J. Chem. Educ.* 75, 752 (1998).
- [16] F.P. Koffyberg y F.A. Benko, *J. Appl. Phys.* 53, 1173 (1982).
- [17] K. Nakaoka, J. Ueyama y K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* 151, C661 (2004).
- [18] C. Chia-Ying, A. Kosi, F. Nicholas, S. Vibha Rani, D. Sahab, E. Sheryl, *Journal of Hydrogen Energy.* 36, 15519 (2011). Y. Djaoued, S. Badilescu, P.V. Ashrit, D. Bersani, P.P. Lottici y J. Robichaud, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 24, 255 (2002).
- [19] E. Barborini, I.N. Kholmanov, P. Piseri, C. Ducati, C.E. Bottani y P. Milani, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3052 (2002).