



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares

Ana Korina Díaz García



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Ana Korina Díaz García

Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Ana Korina Díaz García



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

FACULTAD DE CIENCIAS

**CÉLULAS TÁNDEM FOTOELECTROQUÍMICAS PARA LA GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO Y OTROS COMBUSTIBLES SOLARES**

ANA KORINA DÍAZ GARCÍA

**Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE**

DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

Dirigida por:

ROBERTO GÓMEZ TORREGROSA

FINANCIACIÓN A CARGO DE CONACyT (MÉXICO)



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Don ROBERTO GÓMEZ TORREGROSA, catedrático de Química Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICA:

Que el trabajo con título "Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares", presentado por la titulada en Maestría en Ciencias Sra. Ana Korina Díaz García para aspirar al grado de Doctor en Químicas dentro del programa de Ciencia de Materiales, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo mi supervisión.

Y para que así conste a los efectos oportunos, se firma el presente certificado en Alicante, a de julio de 2017.

Roberto Gómez Torregrosa



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Doña MARÍA PAZ GALACHE PAYA, directora del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante,

CERTIFICA:

Que la presente memoria, titulada "Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares", presentada por la titulada en Maestría en Ciencias Sra. Ana Korina Díaz García para aspirar al Grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante, bajo la dirección del Dr. Roberto Gómez Torregrosa.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Alicante, a de julio de 2017.

María Paz Galache Paya

AGRADECIMIENTOS

Cuatro años se dicen muy fácilmente. Sin embargo, cuatro años pueden ser toda una vida. En cuatro años un ser humano nace, aprende a caminar, a hablar, a razonar...

Estos cuatro años de doctorado, han sido una etapa determinante en mi formación no sólo profesional sino también personal. Me han permitido alcanzar metas y sueños, conocer personas y lugares, aprender, experimentar y disfrutar. Por ello, estoy más que agradecida, ya que detrás de todo esto, ha habido personas que han contribuido a que haya sido una hermosa experiencia.

En primer lugar, debo agradecer a Dios por haberme otorgado la salud y la fortaleza que noche tras noche le pedía, desde el primer día que llegué a España. Asimismo, debo agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme concedido la beca doctoral con duración de cuatro años, ya que definitivamente sin su apoyo económico, la realización de este doctorado hubiera sido prácticamente imposible.

Agradezco al Dr. Roberto Gómez Torregrosa por haberme aceptado en su grupo de investigación en la Universidad de Alicante y, por compartir conmigo su conocimiento y experiencia en la investigación. Su contribución en mi formación es valiosa y, gracias a él, yo he aprendido muchas cosas del mundo de la investigación. Asimismo, debo agradecer a la Dra. Teresa Lana Villarreal, que también ha contribuido de manera importante en mi formación teórica y experimental. También agradezco al Dr. Pedro Luis Bonete Ferrandez por su asistencia y apoyo.

Agradezco al Dr. Radim Beránek, por permitirme realizar una estancia de investigación en su grupo de investigación en la Universidad de Ulm, Alemania. Del mismo modo, le agradezco al Dr. Dariusz Mitoraj por su apoyo académico durante mi estadía en Alemania.

Agradezco a mis compañeros de doctorado, especialmente a los del Grupo de Investigación de Fotoquímica y Electroquímica de Semiconductores. Creo que debo hacer mención explícita de la gran ayuda que me brindó los primeros meses de mi Doctorado María Isabel Díez García. Asimismo, siempre estaré agradecida con

todos, por el compañerismo y el ambiente laboral que compartimos día tras día. Y, a todos aquellos que más allá del compañerismo, me brindaron su amistad y su confianza, siempre tendrán un lugar en mi corazón y por supuesto, en México.

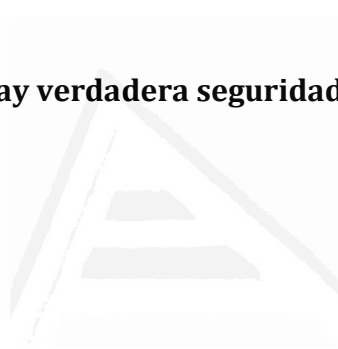
Agradezco por supuesto a mis familiares, quienes desde lejos y a veces desde cerca, siempre me brindaron ánimos para seguir adelante, en especial a mi madre. También agradezco a mis amigos, quienes desde México y el mundo, me brindaban palabras de aliento.

Debo agradecer también al personal de “Akralingua” por ayudarme a conseguir mi acreditación en inglés a través de Cambridge y por refrescarme un poco mis conocimientos en alemán, que mucho me sirvieron en mi estadía en Alemania. Asimismo, también agradezco al equipo del gimnasio “Élite fitness club” por contribuir a mantenerme en buena condición física. Del mismo modo, agradezco al personal de la cafetería universitaria “Don Jamón” donde solía ir a comer y nunca me sentó mal su comida.

Agradezco a España, que ha sido mi segunda patria, me ha cobijado con su precioso clima, su deliciosa gastronomía y su cálida gente. Indudablemente, España siempre tendrá un sitio en mi corazón, en especial San Vicente del Raspeig y Alicante.

Finalmente, agradezco a Nicolás, quien fue quien me animó a atreverme a salir de mi país y vivir esta experiencia inolvidable y digna de ser recordada como una de las mejores decisiones de mi vida.

“En la vida, no hay verdadera seguridad salvo creer en uno mismo”



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A mi madre, por apoyarme y estar siempre ahí para escuchar.

A Milena, por ser mi familia de este lado del mundo.

A Nicolás, por animarme y atreverse conmigo.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo 1. Introducción

1.1. Contexto de la investigación.	3
1.2. Semiconductores.	6
1.2.1. Estructura electrónica.	6
1.2.2. Propiedades ópticas de los semiconductores.	12
1.3. Interfase electrolito-semiconductor.	14
1.4. Electrodo nanoestructurado y compacto.	25
1.5. Células electroquímicas fotosintéticas. Funcionamiento, configuraciones y antecedentes.	29
1.5.1. Eficiencias.	36
1.5.2. Dispositivos prácticos.	38
1.6. Materiales semiconductores para fotoelectrodos.	39
1.6.1. Requisitos de los fotoelectrodos y efectos compensatorios.	39
1.6.2. Fotocátodos.	41
1.6.2.1. CuCrO_2 .	45
1.6.2.2. CN.	47
1.6.3. Fotoánodos.	50
1.6.3.1. WO_3 .	53
1.7. Objetivos.	56
1.7.1. Objetivo general.	56
1.7.2. Objetivos particulares.	56
1.8. Referencias.	57

Capítulo 2. Métodos experimentales

2.1. Técnicas preparativas.	73
2.1.1. Materiales.	73
2.1.1.1. CuCrO_2 .	79
2.1.1.2. CN.	79
2.1.1.3. WO_3 .	80
2.1.2. Electrodo.	82

2.1.2.1. CuCrO ₂ .	83
2.1.2.2. CN.	83
2.1.2.3. WO ₃ .	84
2.2. Células fotoelectroquímicas y fuentes de iluminación.	86
2.3. Técnicas Electroquímicas.	95
2.3.1. Voltametría cíclica.	95
2.3.2. Voltametría lineal.	97
2.3.3. Cronoamperometría fotoelectroquímica potencioestática.	98
2.3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).	101
2.3.5. Medidas de impedancia Mott-Schottky.	104
2.4. Técnicas Espectroscópicas.	105
2.4.1. Espectroscopía UV-Visible de absorción.	107
2.4.2. Espectroscopía de fluorescencia.	111
2.4.3. Difracción de rayos X.	116
2.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	119
2.5. Técnicas Microscópicas.	121
2.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	122
2.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	125
2.6. Otras técnicas.	127
2.6.1. Perfilometría mecánica.	127
2.6.2. Electrodo detector de oxígeno.	127
2.6.3. Cromatografía de gases.	128
2.7. Referencias.	129

Capítulo 3. Fotocátodos de CN

3.1. Introducción.	135
3.2. Caracterización física.	137
3.2.1. Difracción de rayos X.	137
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.	138
3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.	139
3.2.4. Espectroscopía UV-Visible de absorción.	141

3.3. Propiedades electroquímicas.	143
3.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.	143
3.3.2. Medidas espectroelectroquímicas a potencial controlado.	148
3.4. Discusión.	152
3.5. Conclusiones.	158
3.6. Referencias.	159

Capítulo 4. Fotocátodos de CuCrO_2

4.1. Introducción.	165
4.2. Caracterización física.	167
4.2.1. Difracción de rayos X.	167
4.2.2. Microscopía electrónica de barrido.	167
4.2.3. Espectroscopía UV-Visible de absorción.	169
4.3. Propiedades electroquímicas.	170
4.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.	170
4.3.2. Estrategias de mejora.	180
4.4. Conclusiones.	182
4.5. Referencias.	183

Capítulo 5. Fotoánodos de WO_3

5.1. Introducción.	189
5.2. Caracterización física.	191
5.2.1. Caracterización estructural.	191
5.2.2. Caracterización espectroscópica.	193
5.3. Propiedades electroquímicas.	196
5.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado en oscuridad.	196
5.3.2. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado bajo iluminación.	198
5.3.3. Medidas de impedancias.	205
5.3.4. n-butilamina como capturador de huecos.	207
5.4. Conclusiones.	213

5.5. Referencias.	215
Capítulo 6. Célula tandem fotoelectroquímica	
6.1. Introducción.	221
6.2. Caracterización física.	223
6.2.1. Difracción de rayos X.	223
6.2.2. Microscopía electrónica de barrido.	223
6.3. Propiedades electroquímicas.	225
6.3.1. Medidas fotoelectroquímicas individuales de los fotoelectrodos a potencial controlado.	225
6.3.2. Medidas fotoelectroquímicas en la celda tandem.	227
6.4. Conclusiones.	235
6.5. Referencias.	236
Conclusiones	239
Glosario de símbolos	243
Anexo. Contribuciones científicas	249

CAPÍTULO 1

Introducción



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 1. Introducción.

1.1. Contexto de la investigación.

1.2. Semiconductores.

1.2.1. Estructura electrónica.

1.2.2. Propiedades ópticas de los semiconductores.

1.3. Interfase electrolito-semiconductor.

1.4. Electrodo nanoestructurados y compactos.

1.5. Células electroquímicas fotosintéticas. Funcionamiento, configuraciones y antecedentes.

1.5.1. Eficiencias.

1.5.2. Dispositivos prácticos..

1.6. Materiales semiconductores para fotoelectrodos.

1.6.1. Requisitos de los fotoelectrodos y efectos compensatorios.

1.6.2. Fotocátodos.

1.6.2.1. CuCrO_2 .

1.6.2.2. CN.

1.6.3. Fotoánodos.

1.6.3.1. WO_3 .

1.7. Objetivos.

1.7.1. Objetivo general.

1.7.2. Objetivos particulares.

1.8. Referencias.

1.1. Contexto de la investigación.

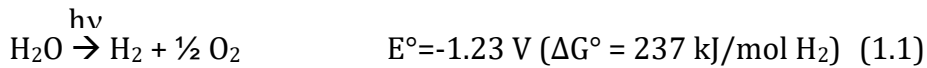
Actualmente, la humanidad se enfrenta a una crisis energética¹ y medioambiental debida principalmente al agotamiento de los combustibles fósiles y a la acumulación de los gases que producen el efecto invernadero, principalmente el CO₂.² De hecho, el panel intergubernamental del cambio climático (por sus siglas en inglés, IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change) ha reportado que es el CO₂ la fuente primaria del cambio climático y, como consecuencia, del calentamiento global.³ Ante tal situación, se han incrementado los esfuerzos para reducir su impacto ambiental, que se concretan tanto en métodos preventivos como de reparación. Las estrategias preventivas se encuentran relacionadas directamente con el desarrollo de energías renovables, mientras que las estrategias reparadoras están enfocadas a su implementación en instalaciones industriales que producen emisiones masivas de CO₂.⁴ Ante esta problemática, es inminente la necesidad de encontrar fuentes alternativas de energía que le permitan a la sociedad satisfacer sus necesidades energéticas para continuar con los estándares de vida deseados.⁵

Es en este contexto en el que se han desarrollado fuentes de energía sostenibles como son la energía eólica, la hidroeléctrica, la que aprovecha las corrientes de las mareas y los océanos, la geotérmica, la biomasa, la nuclear y la solar.⁶ Entre estas, es la energía solar la que tiene mayor capacidad de generación a nivel mundial⁷ y la única que podría satisfacer con seguridad nuestras necesidades energéticas.^{1,8,9}

Debido a que la energía solar tiene una naturaleza intermitente (ciclos de día y noche, días nublados, etc.) y a que, en ciertos momentos, la capacidad de almacenamiento de energía se verá rebasada, es crucial implementar soluciones que cubran las necesidades futuras de almacenamiento.² Es aquí donde surge el hidrógeno como vector energético,^{8,10,11} permitiendo el almacenamiento de energía solar en forma de un combustible que, a diferencia de las baterías y los sistemas de almacenamiento mecánicos, sea no solo de fácil transporte, sino también con una alta densidad de almacenamiento de energía. El hidrógeno puede ser sintetizado por electrólisis y transformado posteriormente con facilidad en

electricidad con celdas de combustible, con lo que la nueva infraestructura energética se traduciría en un futuro próximo en luz solar, hidrógeno y electricidad,¹² tal y como se ilustra en la Fig. 1.1.

Para transformar la energía solar en hidrógeno, es necesaria agua debido a que es una fuente abundante y conveniente de este.^{13,14} De acuerdo a la Ecuación 1.1, la reacción de disociación del agua es:



De esta manera, se estarían utilizando para generar hidrógeno dos de nuestros recursos más abundantes en la Tierra: agua y luz solar.

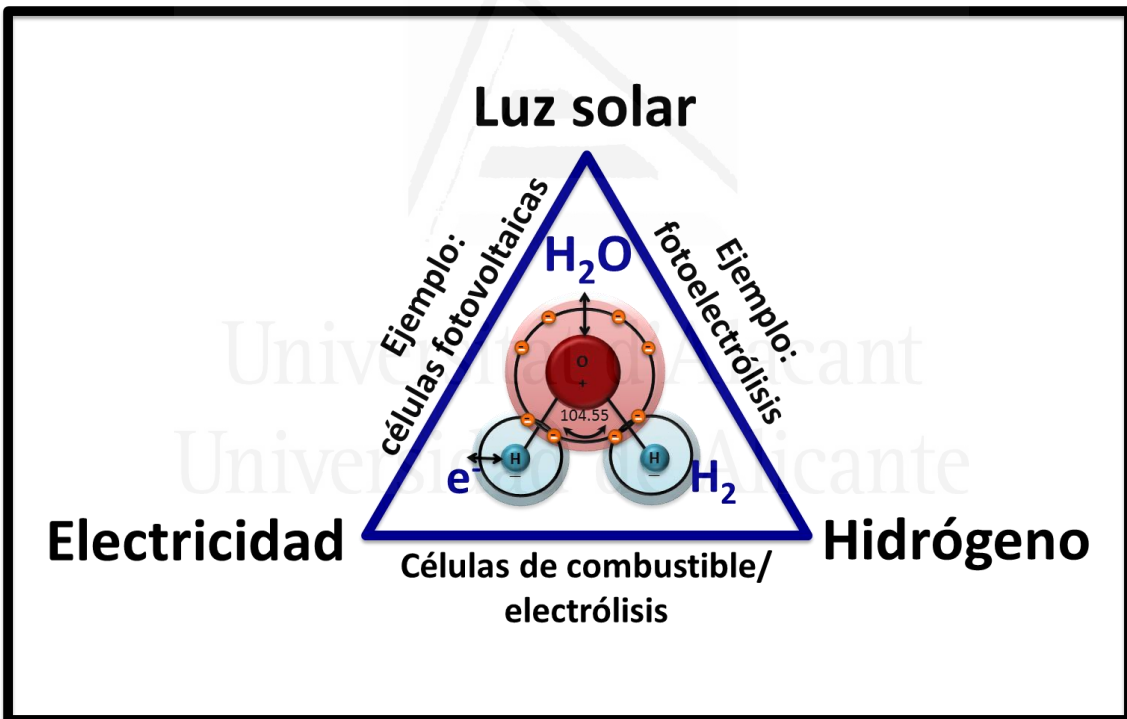


Fig. 1.1. Triángulo de la posible nueva infraestructura energética.

Referente a la transformación de la luz solar y el agua en hidrógeno, existen diferentes rutas: (1) la disociación del agua vía fotoelectroquímica, (2) la disociación del agua vía fotocatalítica, (3) la conversión termoquímica, (4) los

métodos fotobiológicos, (5) la fotosíntesis artificial molecular,^{1,15} etc. Esta tesis se centra en la disociación del agua vía fotoelectroquímica, que presenta tres ventajas fundamentales en comparación con las otras rutas:

1. El hidrógeno y el oxígeno se producen sobre electrodos diferentes por lo que se tiene una fácil separación de estos gases y, por lo tanto, no se necesita invertir en procedimientos de separación adicionales.
2. Se lleva a cabo a temperatura ambiente, por lo que su aplicación no se ve limitada a gran escala.
3. El dispositivo para llevar a cabo la disociación del agua vía fotoelectroquímica puede construirse con materiales inorgánicos, que tienen en general mayor durabilidad que los sistemas biológicos y orgánicos.

El tercer punto incluye los componentes clave de un sistema fotoelectroquímico para la disociación del agua, que son los materiales electródicos. En otras palabras, el éxito del sistema está en función del material del que está hecho el electrodo semiconductor, siendo este tópico uno de los retos más importantes en esta tesis.

Finalmente, las proyecciones futuras indican que la población mundial irá en aumento y, por ende, el consumo de energía. Lo anterior sumado al incremento de los estándares de vida en la sociedad y al agotamiento de los combustibles fósiles hace urgente la necesidad de hallar una fuente de energía almacenable a un precio asequible.¹⁶ La disociación del agua vía fotoelectroquímica es una posibilidad,^{1,8,12} para la que aún queda mucho por descubrir. No obstante, esta tesis constituye mi aportación personal.

1.2. Semiconductores.

1.2.1. Estructura electrónica.

Las propiedades de los semiconductores pueden ser descritas en función de su estructura electrónica a partir de los conceptos de la teoría del orbital molecular,^{17,18} que establece que el solapamiento de un gran número de orbitales atómicos en un sólido, conduce a un gran número de orbitales moleculares que, al estar tan estrechamente espaciados en energía, forman bandas de niveles de energía casi continuas. Las bandas están separadas por lo que se conocen como bandas prohibidas, que se extienden sobre valores de energía potencial electrónica para los cuales no hay niveles electrónicos.

En términos de la teoría del orbital molecular, la interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular enlazante y otro antienlazante. Sin embargo, debido a que el número de átomos que existe es muy grande, el número de orbitales moleculares también lo es, por lo que estos orbitales moleculares, que tienen energías tan parecidas, quedan mejor descritos como bandas. Los niveles energéticos llenos constituyen la banda de valencia, mientras que la banda de conducción está constituida por el conjunto de niveles energéticos vacíos.¹⁹ El borde superior de la banda de valencia de un semiconductor es análogo al orbital molecular más alto ocupado (por sus siglas en inglés, HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) en una molécula, mientras que el borde inferior de la banda de conducción es el análogo en estado sólido al orbital molecular más bajo desocupado (por sus siglas en inglés, LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

En los metales, la banda de valencia está llena y la banda de conducción se encuentra parcialmente llena o semi-llena. Como consecuencia, los electrones pueden moverse a través del cristal permitiendo la conductividad. De hecho, es la libertad de movimiento de los electrones en los metales lo que les confiere buena conductividad. En cambio, en los aislantes, el espacio energético (anchura de banda prohibida) entre la banda de valencia (llena) y la banda de conducción

(vacía) es tan grande que los electrones son incapaces de conducir la electricidad. Finalmente, en los semiconductores se tiene una situación intermedia entre los metales y los aislantes. El espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción no es tan grande como en el caso de los aislantes por lo que, si se suministra una cantidad de energía mayor a su anchura de banda prohibida, es posible promover electrones de valencia a la banda de conducción. Se generan de esta manera portadores móviles y, como resultado, en la banda de valencia queda un hueco (o agujero) que puede ser tratado como una partícula discreta con una carga positiva y que, al igual que el electrón, actúa como “portador de carga”. Como consecuencia, la conductividad está íntimamente ligada a la movilidad de los portadores de carga. En la Fig. 1.2 se hace una comparación de las anchuras de banda prohibida y estructura electrónica para un metal, un semiconductor y un aislante.^{1,17,20}

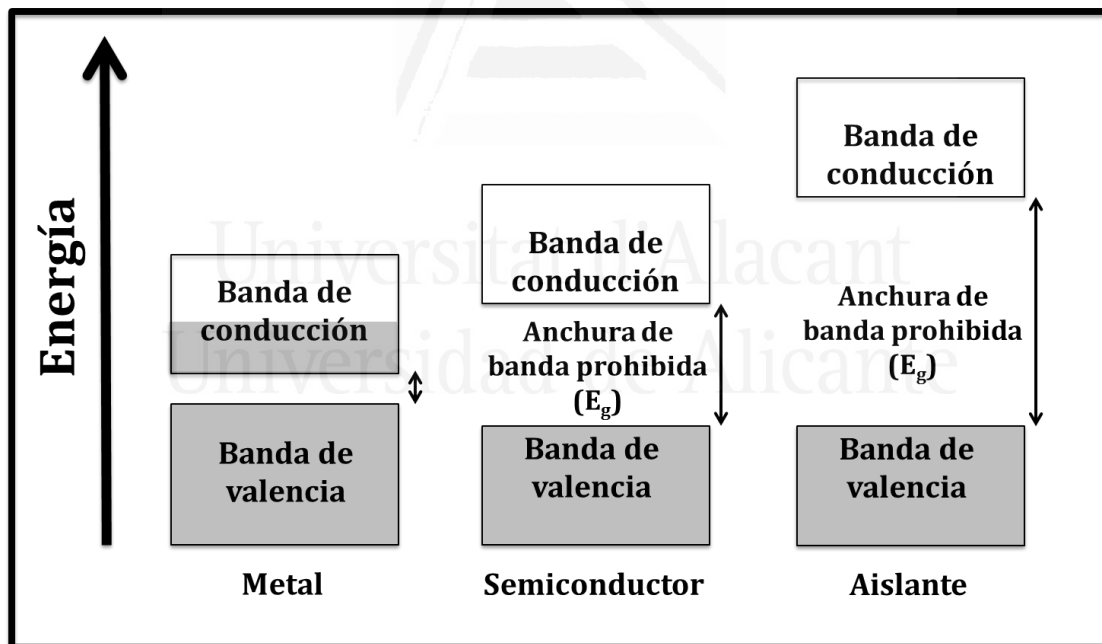


Fig. 1.2. Comparación de la anchura de banda prohibida y estructura electrónica para un metal, un semiconductor y un aislante.

Por otro lado, la conductividad de un semiconductor también puede incrementarse a través del dopado,^{8,18,20} es decir, mediante la adición de pequeñas cantidades de

ciertas impurezas. Existen dos tipos de semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. Los primeros son aquellos que no han sido dopados y, por ende, tienden a exhibir conductividades bajas como consecuencia de su baja densidad de portadores. Los segundos son aquellos que se han sometido a la adición de impurezas. Si las impurezas con las que se dopa al semiconductor son deficientes en electrones, se denominan impurezas aceptoras y los semiconductores reciben el nombre de semiconductores tipo p, en donde la p significa positivo. El comportamiento de los semiconductores tipo p se basa en que los electrones (de la banda de valencia) se mueven en una cierta dirección, lo que equivale a que los huecos (o agujeros) positivos se muevan en la dirección opuesta, convirtiéndose así en conductores eléctricos. Por el contrario, si las impurezas con las que se dopa al semiconductor proporcionan electrones de conducción, se denominan impurezas donadoras y los semiconductores reciben el nombre de semiconductores tipo n, en donde la n significa negativo. El comportamiento de los semiconductores tipo n se basa en que el electrón de la banda de conducción se puede mover a través de la estructura y funcionar como un electrón de conducción (ver Figs. 1.3 y 1.4).^{21,22}

El modelo estadístico que representa mejor el comportamiento de los electrones en el sólido es el de Fermi-Dirac^{20,23} (llamado así por los investigadores que lo desarrollaron Enrico Fermi y P. A. Dirac) pues permite establecer los niveles electrónicos que tienen una probabilidad alta (~ 1) o baja (~ 0) de encontrarse ocupados por un electrón:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right)} \quad (1.2)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y ε_F es la energía de Fermi, que se define como la energía para la cual la probabilidad de encontrar un electrón es $\frac{1}{2}$ (si existe un estado electrónico a esa energía). A partir de la ecuación de Fermi-Dirac puede deducirse también que, para el nivel de Fermi, se tiene una probabilidad de ocupación exactamente de $\frac{1}{2}$, debido a que si $\varepsilon = \varepsilon_F$, entonces $f(\varepsilon) = 1/(1 + \exp(0)) = 1/(1 + 1) = 1/2$.

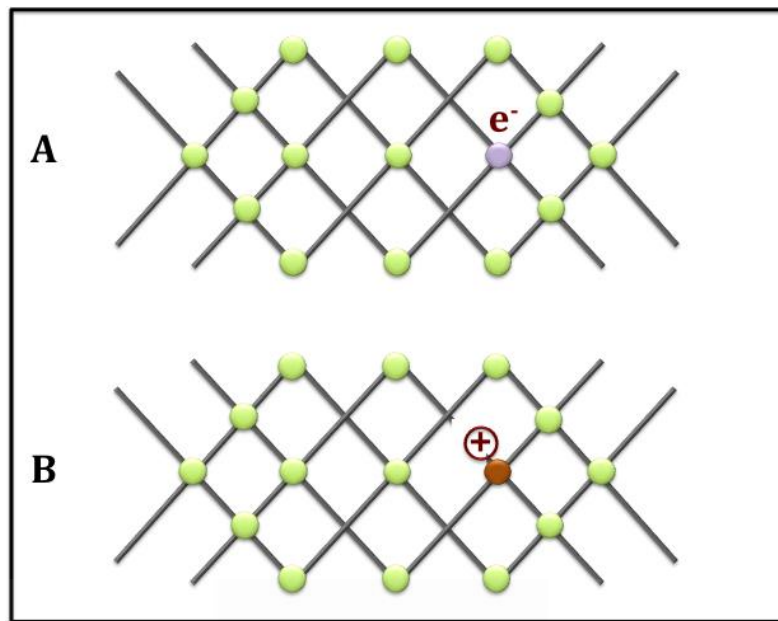


Fig. 1.3 Representación de un semiconductor A) tipo n y B) tipo p.

Es a través de la estructura electrónica de un semiconductor que se puede obtener información sobre la anchura de banda prohibida, la densidad de estados (sus siglas en inglés, DOS, density of states) y la concentración de portadores de carga.^{8,20,23}

La densidad de estados se refiere al número de estados permitidos dentro de un intervalo de energía potencial electrónica por unidad de volumen y, no es uniforme a lo largo de una banda debido a que los niveles se encuentran, a determinados valores de energía, más cerca unos de otros que a otros valores.^{17,24} Es importante destacar que teóricamente la densidad de estados es cero en la banda prohibida porque no hay estados accesibles.

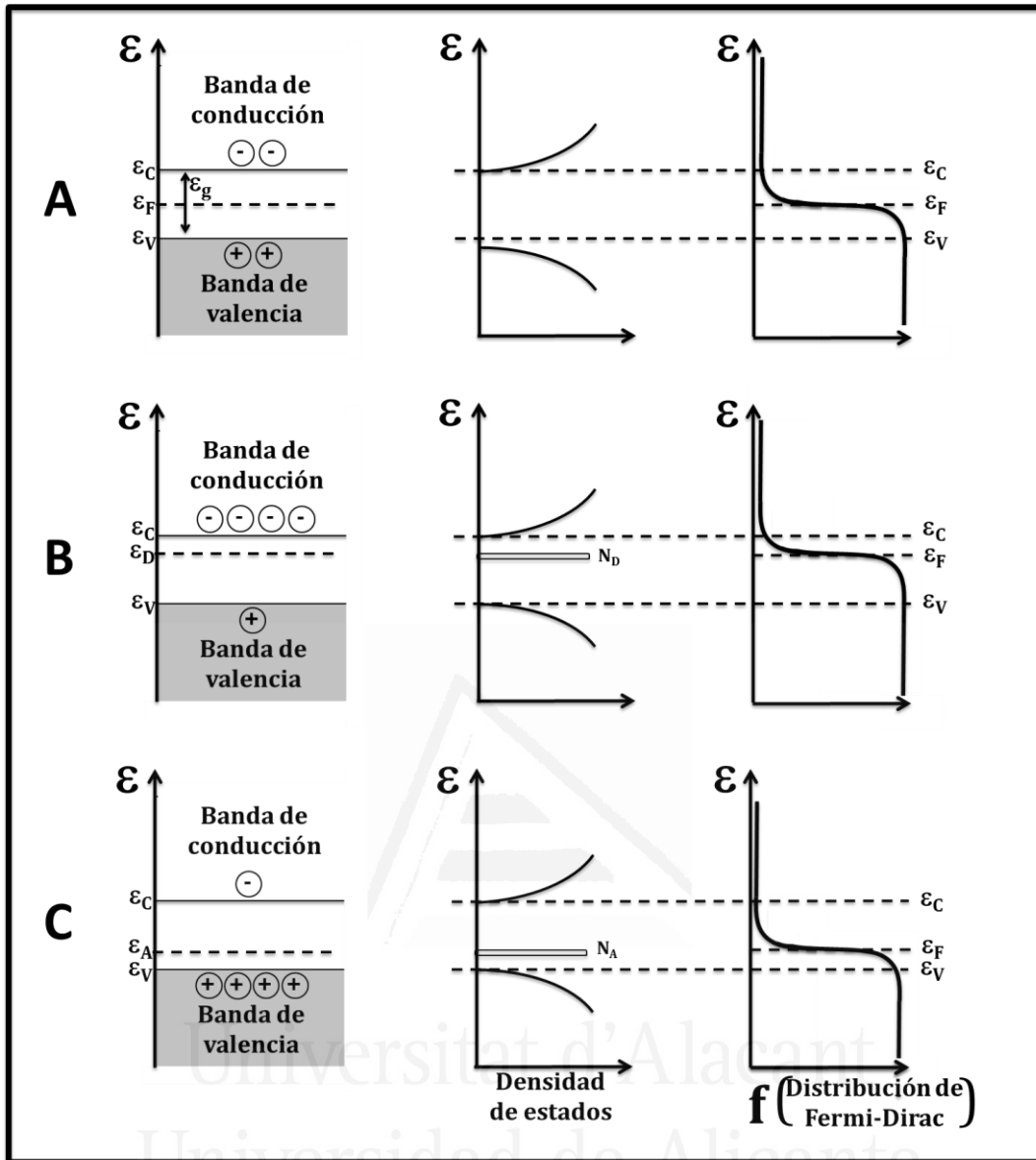


Fig. 1.4 Diagrama de bandas esquemático, densidad de estados y distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor A) intrínseco, B) tipo n y C) tipo p; ϵ_C , ϵ_V y ϵ_F representan las energías del borde inferior de la banda de conducción, del borde superior de la banda de valencia y de Fermi; mientras que ϵ_D y ϵ_A representan los niveles de la energía de las especies donadoras y aceptoras, respectivamente.

Las densidades de estados para las bandas de conducción y de valencia (D_C y D_V , respectivamente), vienen dadas por las ecuaciones 1.3 y 1.4:

$$D_C = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_C)^{1/2} \quad (1.3)$$

$$D_V = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m_h^*)^{3/2} (\varepsilon_V - \varepsilon)^{1/2} \quad (1.4)$$

donde ε_C es la energía del borde inferior de la banda de conducción, ε_V es la energía del borde superior de la banda de valencia, m_e^* es la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción, m_h^* es la masa efectiva de los huecos en la banda de valencia y \hbar es la constante de Plank reducida ($\hbar = h / 2\pi$). Cabe señalar que la masa efectiva es la que se asocia a un portador de carga en el interior de un sólido y es dependiente del sólido en cuestión.

Por otro lado, para los semiconductores, la concentración de los portadores de carga generados se rige por la estadística de Boltzmann, lo que se debe a que, en general, la densidad de portadores es baja y, en ese caso, el modelo estadístico de Fermi-Dirac se puede sustituir por el de Boltzmann.²⁰ En este caso y a partir de las ecuaciones 1.3 y 1.4 se puede llegar a las siguientes expresiones para la densidad de electrones en la banda de conducción (n) y de huecos en la banda de valencia (p):

$$n = N_C \exp\left(-\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT}\right) \quad (1.5)$$

$$p = N_V \exp\left(\frac{\varepsilon_V - \varepsilon_F}{kT}\right) \quad (1.6)$$

N_C y N_V son las llamadas densidades efectivas de estados en la banda de conducción y en la de valencia. En el caso de un semiconductor intrínseco se cumple que:

$$n \cdot p = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{\epsilon_g}{kT}\right) \quad (1.7)$$

donde n_i es la concentración de electrones o huecos en el semiconductor intrínseco. En el caso de los semiconductores extrínsecos, el número de portadores dependerá de las impurezas que se hayan introducido en la estructura del material. Sin embargo, el producto de las concentraciones de los electrones y los huecos no depende de la posición del nivel de Fermi o del tipo de conductividad.

1.2.2. Propiedades ópticas de los semiconductores.

Las propiedades ópticas de los semiconductores constituyen una de las más importantes fuentes de información acerca de la estructura electrónica ya que, a través de la absorción de luz, puede conocerse entre otras cosas el valor de la anchura de banda prohibida.^{1,14,23}

Cuando la frecuencia del fotón incidente es lo suficientemente grande como para que su energía exceda la anchura de banda prohibida, habrá un incremento abrupto en la absorción de radiación incidente, generándose lo que se conocen como transiciones ópticas de los semiconductores, las cuales pueden ser directas o indirectas, (ver Fig. 1.5).^{20,22,25}

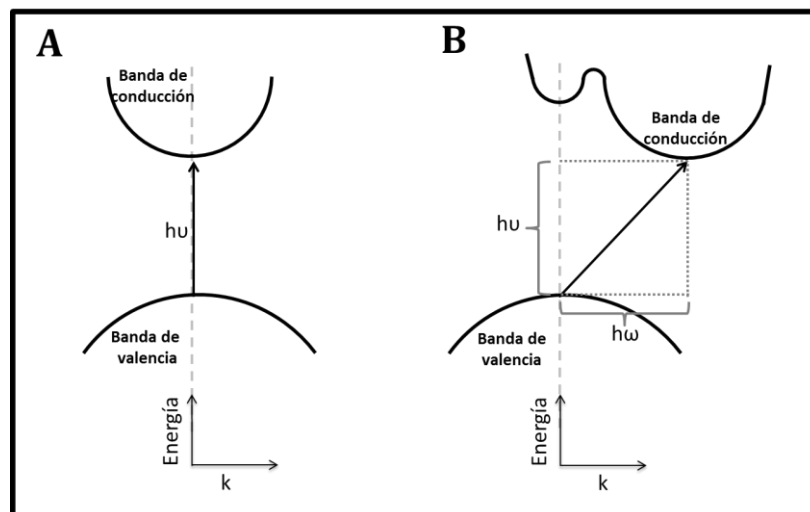


Fig. 1.5 Transiciones ópticas de los semiconductores con una anchura de banda prohibida o band gap A) directo o B) indirecto.

Las transiciones directas son aquellas en las que el borde superior de la banda de valencia está localizado en el mismo vector de ondas k que el borde inferior de la banda de conducción. En las transiciones indirectas esto no sucede, es decir, el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción se encuentran en diferentes puntos del espacio k . Como consecuencia, las transiciones directas necesitan únicamente de la excitación de los electrones mediante fotones. Sin embargo, las transiciones indirectas necesitan vibraciones en la red cristalina, es decir, fonones, siendo, por tanto, menos probable que ocurran.^{23,26}

La anchura de banda prohibida puede determinarse mediante medidas de espectroscopia UV-Visible de absorción (ver sección 2.4.1).²⁷ Si se asume que las curvas E frente a k en la parte inferior de la banda de conducción y en la parte superior de la banda de valencia presentan formas parabólicas, entonces el coeficiente de absorción puede expresarse como,

$$\alpha = \frac{A (h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (1.8)$$

donde A es una constante y m depende de la naturaleza del tipo de transición óptica: $m = 1/2$ para transiciones directas y $m = 2$ para transiciones indirectas. Como resultado, se obtiene lo que se conoce como “gráfica de Tauc”, que incluye la extrapolación de la parte lineal del gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$ hasta su corte con el eje de abscisas, lo que proporciona la anchura de banda prohibida indirecta, mientras que la extrapolación de la parte lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$, proporciona la anchura de banda prohibida directa (Fig. 1.6).

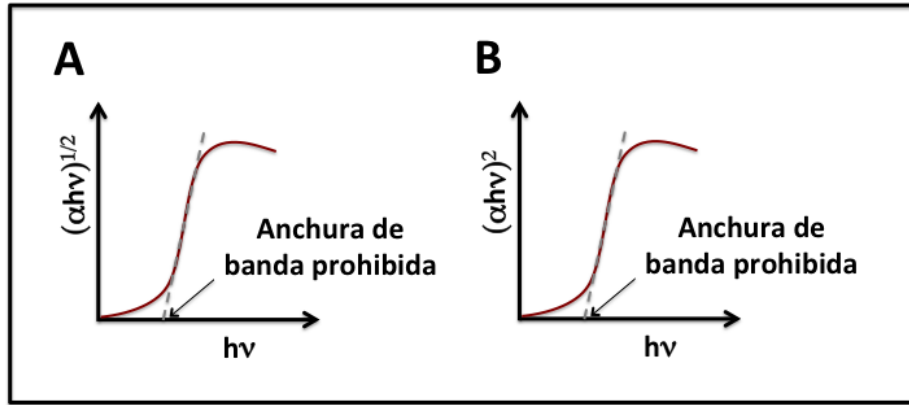


Fig. 1.6 Gráfica de Tauc para la anchura de banda prohibida A) indirecta y B) directa.

1.3. Interfase electrolito-semiconductor.

Cuando dos materiales entran en contacto, por ejemplo, un semiconductor con un metal o con otro semiconductor, existe una transferencia de carga entre ellos hasta que se llega a un equilibrio. Una situación semejante se presenta cuando un semiconductor se sumerge en una disolución acuosa que contiene un par redox. Se entiende por par redox aquél formado por una especie oxidada Ox y otra reducida Red, el cual es capaz de establecer un equilibrio de intercambio electrónico:



siendo z el número de electrones intercambiados.

Cuando la especie oxidada captura un electrón, se transforma en especie reducida, lo que corresponde al nivel redox lleno. Tras la captura, su interacción con el disolvente variará (debido a la carga negativa extra que ahora presenta). Como consecuencia, el polo negativo del disolvente se alejará del ion reducido, con lo que su potencial aumentará por lo que la especie reducida estará por debajo en energía potencial de la especie oxidada (nivel vacío). En otras palabras, los niveles ocupados corresponderían a los estados electrónicos de las especies reducidas, mientras que los niveles desocupados corresponderían a estados electrónicos de

las especies oxidadas (ver Fig. 1.7).^{20,28-34} La diferencia de energía entre ambos será:

$$\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red} = 2\lambda \quad (1.10)$$

donde λ es la energía de reorganización de las moléculas de disolvente en la esfera de solvatación del ion (considerada igual tanto para la especie oxidada como para la especie reducida). A esto hay que añadir que los niveles energéticos no son discretos debido a fluctuaciones térmicas del disolvente por lo que presentan un continuo de estados cuya función de distribución es de tipo gaussiano y fue demostrada por primera vez por Gerischer:³¹

$$W = \left(\frac{1}{4\pi\lambda kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{(\varepsilon_t - \varepsilon)^2}{4\lambda kT} \right) \quad (1.11)$$

donde ε_t es la energía media de la especie oxidada o reducida. La Ecuación 1.11 proporciona la probabilidad (W) de encontrar a la especie oxidada o reducida con una energía ε .

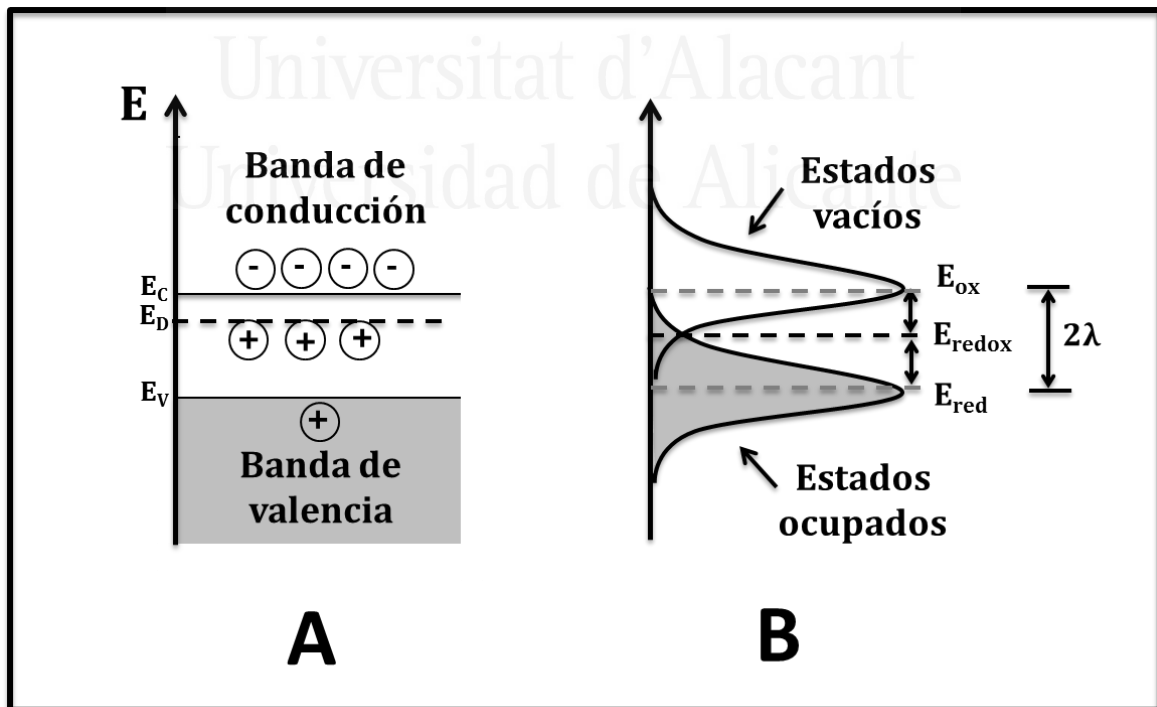


Fig. 1.7 Diagrama de los niveles de energía para A) un semiconductor tipo n y B) un par redox en disolución, donde E_D representa la energía de la impureza donadora.

En términos generales, cuando un semiconductor entra en contacto con un electrolito, los niveles de Fermi de ambas fases tenderán a igualarse. Debido a que, para un semiconductor tipo n, el nivel de Fermi se encuentra generalmente más alto en la escala de energía potencial que el del electrolito, habrá un flujo de electrones del semiconductor hacia el electrolito a través de la interfase existente entre ellos. Esto se traduce en la formación de una región de carga espacial (SCR, por sus siglas en inglés, Space Charge Region) llamada zona de empobrecimiento, que a su vez provocará la aparición de una diferencia de potencial entre la superficie y el seno del semiconductor ($\Delta\phi_{sc}$).²⁰ El flujo electrónico se detendrá cuando se establezca un equilibrio entre los niveles de Fermi de las dos fases, obteniéndose un doblado de bandas hacia arriba (ver Fig. 1.8 A). Para compensar el exceso de carga positiva en la región de carga espacial del semiconductor y mantener la electroneutralidad del sistema, se acumulan aniones procedentes de la disolución en la región interfacial. El concepto del doblado de bandas fue desarrollado por primera vez por Schottky y Mott.³⁵⁻³⁸ Para el caso de un semiconductor tipo p, la situación es totalmente opuesta, es decir, el nivel de Fermi se encuentra generalmente más bajo en la escala de energía potencial que el del electrolito, por lo que el doblamiento de bandas será hacia abajo (ver Fig. 1.8 B).^{1,8,39-43}

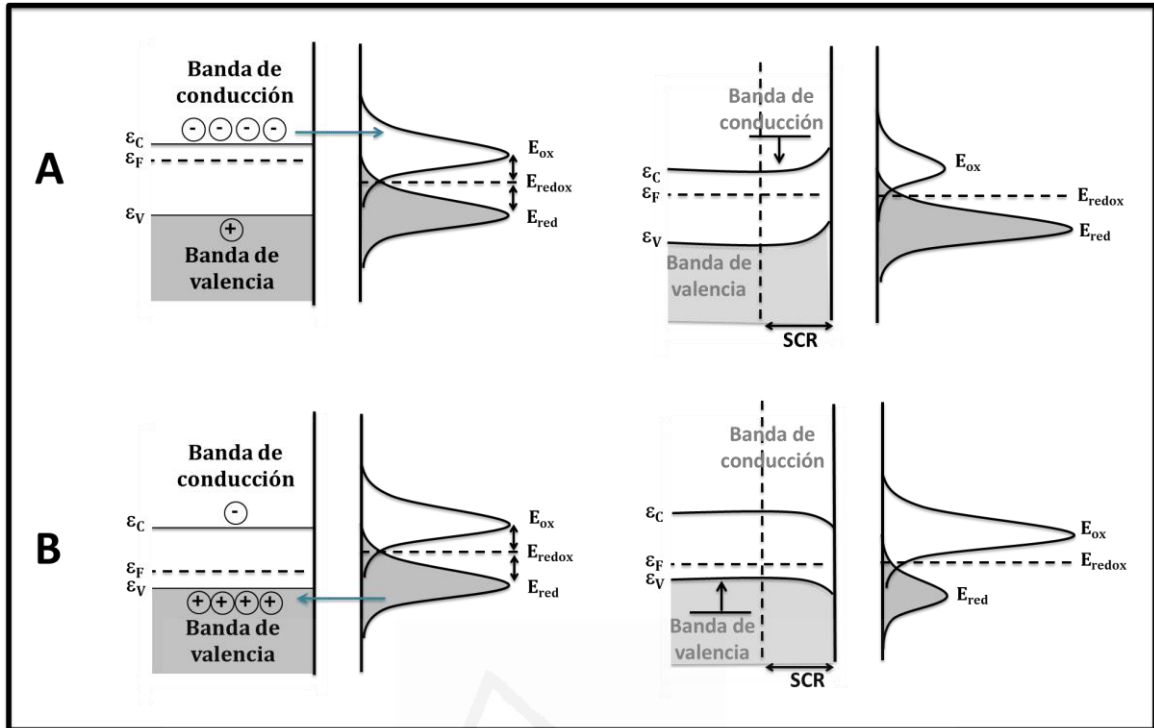


Fig. 1.8 Representación de la transferencia electrónica entre un par redox y un semiconductor A) tipo n y B) tipo p.

En general, en la interfase electrolito-semiconductor, se distinguen tres zonas (ver Fig. 1.9): (1) La capa de Helmholtz que va desde la superficie del sólido hasta el plano externo de Helmholtz (OHP, por sus siglas en inglés, Outer Helmholtz Plane) y en la que se localizan de manera ordenada los contraiones que compensan la carga eléctrica en la región interfacial del semiconductor. Cabe destacar que el plano interior de Helmholtz (IHP, por sus siglas en inglés, Inner Helmholtz Plane), es donde se encuentran los centros eléctricos de los iones adsorbidos específicamente. (2) La región de Gouy-Chapman, que es donde los iones se distribuyen de forma difusa y se extiende desde la OHP hasta el seno del electrolito. (3) La región de carga espacial, situada en el interior del semiconductor y de la que ya se ha hablado anteriormente.⁴⁴⁻⁴⁶

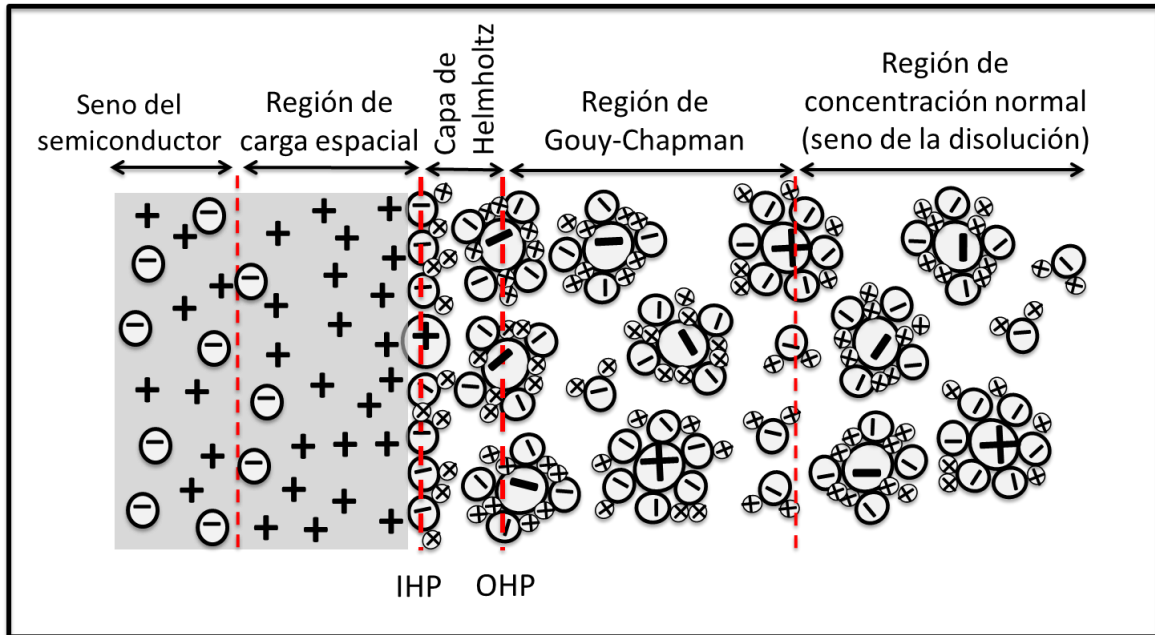


Fig. 1.9 Representación de la interfase electrolito-semiconductor para un semiconductor tipo n.

La interfase electrolito - semiconductor puede ser modelada como varios condensadores de placa paralela conectados en serie con capacidades C_{SC} , C_H y C_{GC} que corresponden a las capacidades del semiconductor (región de carga espacial), de la capa de Helmholtz y de la región de Gouy-Chapman (zona difusa), respectivamente. Considerando que la concentración del electrolito es lo suficientemente alta, la contribución de la zona difusa puede despreciarse con lo que la capacidad de la interfase electrolito - semiconductor dependería solo de C_{SC} y C_H :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1.12)$$

Se distinguen dos casos:

1. Fermi level pinning. Cuando $C_{SC} \gg C_H$ (para semiconductores con alto grado de dopado), un cambio en el potencial del electrodo no provocará un cambio significativo en la concentración de los portadores de carga del

semiconductor. Por lo tanto, el nivel de Fermi se encuentra fijo con respecto a los bordes de las bandas.

2. Band edge level pinning. Cuando $C_{SC} \ll C_H$ (para semiconductores con bajo grado de dopado), un cambio en el potencial del electrodo provocará un desplazamiento del nivel de Fermi con respecto a los niveles de energía de los bordes de las bandas de valencia y de conducción en superficie. Los bordes de las bandas en la superficie del semiconductor no varían su energía potencial (posición) cuando cambia el potencial aplicado.

Además, existe un valor de potencial aplicado para el cual no hay curvatura de bandas en el semiconductor; es el llamado potencial de banda plana (E_{fb} , flat band potential).^{33,47-50} Por lo tanto, para cualquier valor de potencial aplicado E , se tiene que la curvatura de las bandas puede calcularse como:

$$|\Delta\phi_{SC}| = |E - E_{fb}| \quad (1.13)$$

En la Fig. 1.10 se muestran las posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia para diversos semiconductores en contacto con un electrolito a pH=0, así como el valor de la anchura de banda prohibida. A este respecto, debe mencionarse que las posiciones de las bandas de valencia y de conducción deben favorecer las reacciones de oxidación y reducción del agua si el material pretende aplicarse a la fotoelectrólisis del agua.^{34,51} Es decir, la banda de valencia debe estar más abajo (debe ser de potencial más positivo) que el potencial para el desprendimiento de oxígeno, mientras que la banda de conducción debe estar más arriba (debe estar a un potencial más negativo) que el potencial para el desprendimiento de hidrógeno. Sin embargo, algunos autores como Gerischer y, más tarde Weber, han señalado que realmente son las posiciones de los cuasi-niveles de Fermi los que deben de ser considerados (ver más adelante).^{47,52}

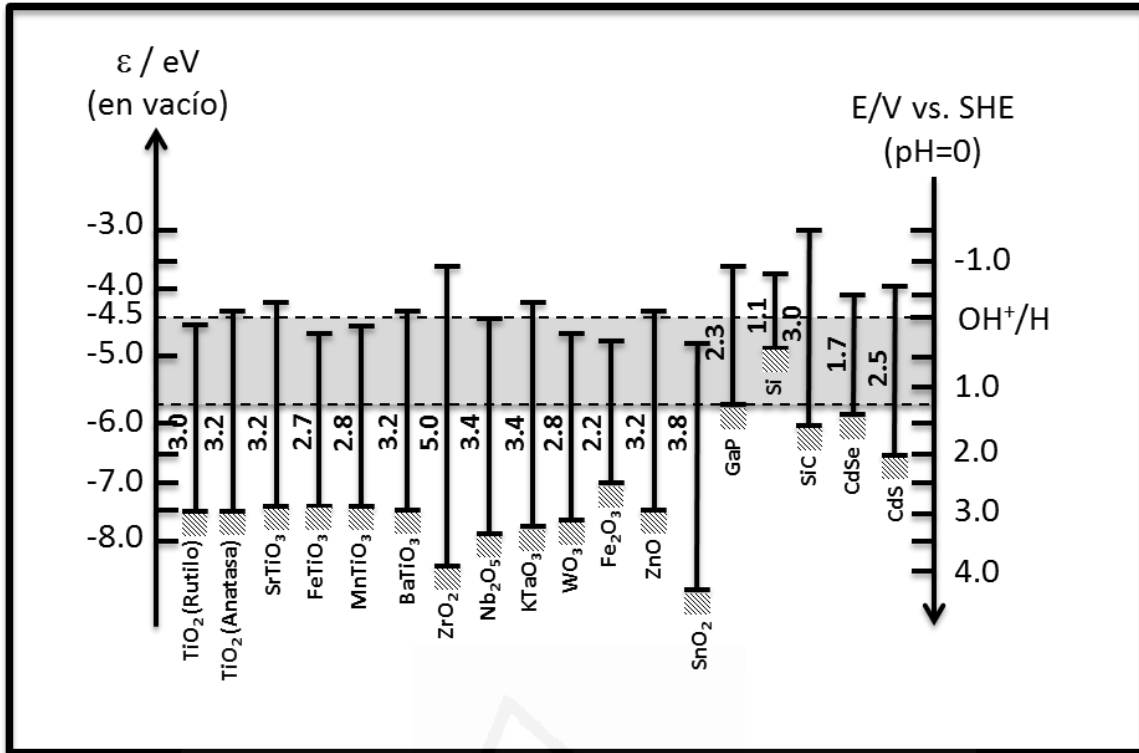


Fig. 1.10 Posiciones relativas de los bordes de las bandas de conducción y de valencia a pH=0 y valor de la anchura de banda prohibida (en eV) para diversos semiconductores en la escala de potencial de electrodo y de energía potencial electrónica.

Hasta ahora, se ha hablado de las propiedades electrolito-semiconductor en condiciones de oscuridad. Sin embargo, estas propiedades pueden modificarse significativamente en presencia de luz debido a que al incidir sobre el semiconductor un haz de fotones cuya energía sea igual o mayor al valor de anchura de banda prohibida del semiconductor en cuestión, se generan pares electrón-hueco (excitones, si no están disociados), que crean una situación de no-equilibrio, provocando la división del nivel de Fermi en dos cuasi-niveles de Fermi, uno para los electrones ($\mathcal{E}_{F,n}^*$) y otro para los huecos ($\mathcal{E}_{F,p}^*$).^{31,40,43-54}

Los cuasi-niveles de Fermi son una medida directa de la concentración de electrones y huecos en un cierto punto x en el semiconductor bajo condiciones de no equilibrio y se definen como,

$$n = n_0 + \Delta n = N_c \exp\left(\frac{-(\epsilon_c - \epsilon_{F,n}^*)}{kT}\right) \quad (1.14)$$

$$n = p_0 + \Delta p = N_v \exp\left(\frac{-(\epsilon_{F,p}^* - \epsilon_v)}{kT}\right) \quad (1.15)$$

Donde, n_0 y p_0 son las densidades de los portadores de carga en el equilibrio, es decir, en oscuridad y, Δn y Δp son las densidades de portadores de carga adicionales generados bajo iluminación. Para un semiconductor tipo n, $n = n_0 + \Delta n \approx n_0$ y $p = p_0 + \Delta p \approx \Delta p$, lo que quiere decir que la variación relativa en la concentración de portadores de carga mayoritarios (en este caso, electrones) será pequeña como consecuencia de la iluminación, mientras que la variación relativa en la concentración de portadores de carga minoritarios (huecos) será grande. Como consecuencia, el cuasi-nivel de Fermi de los electrones será muy parecido al nivel de Fermi en oscuridad y el cuasi-nivel de Fermi de los huecos estará muy por debajo de este (ver Fig. 1.11 A). En semiconductores tipo p, ocurrirá lo contrario (ver Fig. 1.11 B).

El que un electrodo semiconductor actúe como fotoánodo o fotocátodo depende de sus portadores de carga minoritarios. Si el semiconductor es tipo n, serán los huecos (portadores de carga minoritarios) los que migrarán hasta la superficie del semiconductor y serán transferidos a disolución, induciendo la oxidación de las especies reducidas, registrándose una corriente anódica. Por otro lado, los electrones (portadores de carga mayoritarios) migrarán hacia el seno del semiconductor debido al campo eléctrico en la región de carga espacial. Por el contrario, si el semiconductor es tipo p, serán los electrones (portadores de carga minoritarios) los que migrarán hasta la superficie del semiconductor y serán transferidos a disolución, induciendo la reducción de las especies oxidadas, registrándose una corriente catódica. En este caso serán los huecos (portadores de carga mayoritarios) los que emigren hacia el seno del semiconductor para ser conducidos hacia el contraelectrodo, ver Fig. 1.12. Esto se traduce en que los semiconductores tipo n actúen como fotoánodos, mientras que los semiconductores tipo p actúen como fotocátodos.

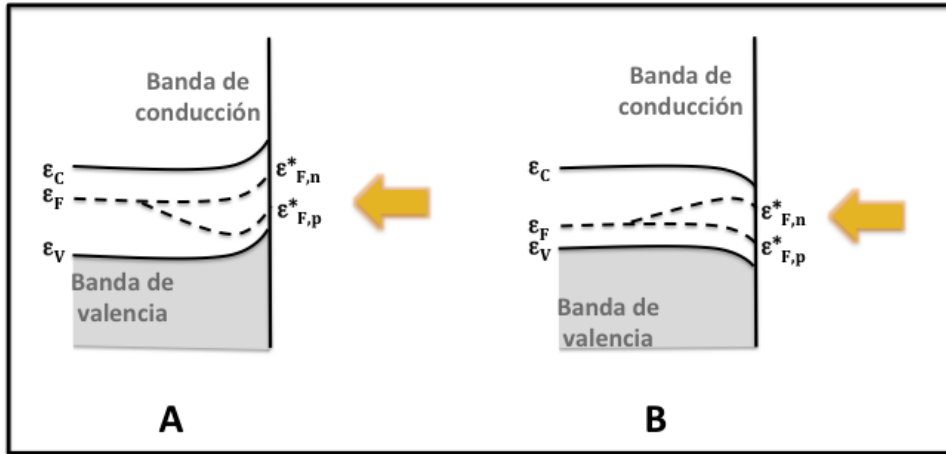


Fig. 1.11 División del nivel de Fermi en cuasi-niveles de Fermi para un semiconductor A) tipo n y B) tipo p.

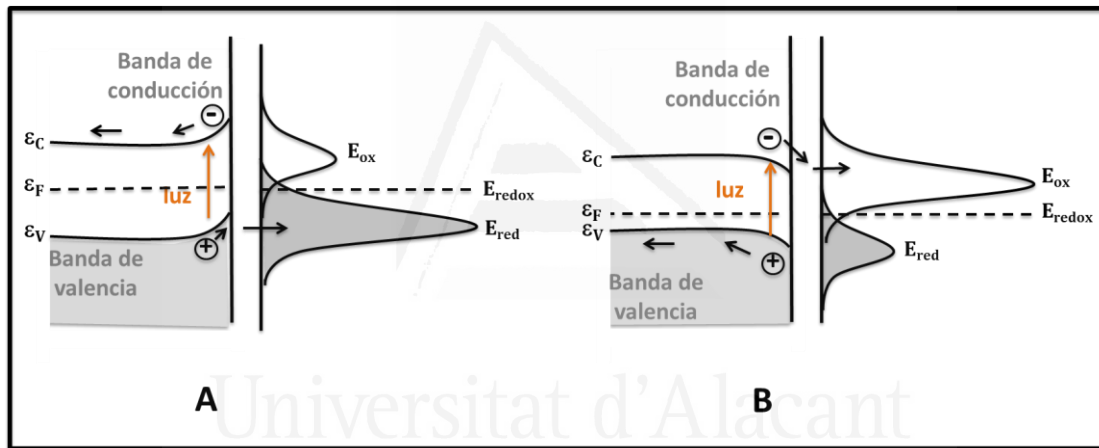


Fig. 1.12 Esquema de los procesos de transferencia de carga para un semiconductor A) tipo n y B) tipo p.

Además de la separación de los electrones y huecos fotogenerados durante su migración en direcciones opuestas, se tiene lo que se conoce como recombinación. Este fenómeno consiste en que los portadores de carga tienden a recombinar y a disipar su energía con emisión de radiación electromagnética o como calor. La recombinación es el proceso inverso al de la absorción de fotones y generación de pares electrón/hueco.

Finalmente, los estados superficiales son niveles de energía asociados con defectos estructurales derivados de la terminación abrupta de la red cristalina, de la existencia de vacantes, etc. (estados superficiales intrínsecos) o también pueden estar asociados con nuevas especies formadas en la interfase electrolito – semiconductor, como podría ser capas de óxidos (hidróxidos) o a la adsorción específica de especies electroactivas (estados superficiales extrínsecos). Cuando se encuentran en la banda prohibida, pueden:

- Mediar la transferencia de carga tanto de los portadores de carga mayoritarios como de los minoritarios.
- Controlar la carga de la superficie y el doblado de bandas.
- Mediar en la recombinación de los portadores de carga fotogenerados.

En las Figs. 1.13 y 1.14 se muestran ejemplos tanto de transferencia de carga como de recombinación a través de estados superficiales.

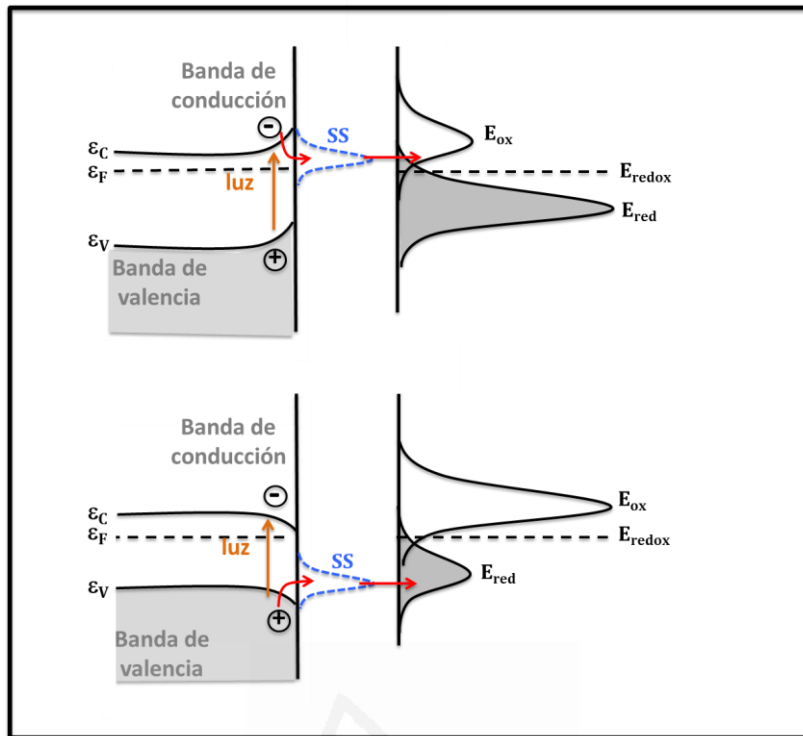


Fig. 1.13 Ejemplos de la transferencia de carga a través de estados superficiales, donde SS significa estados superficiales.

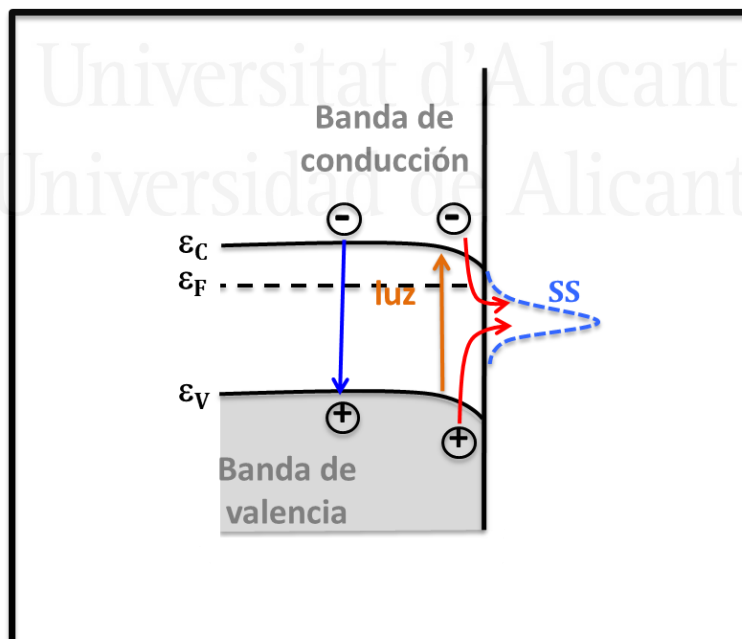


Fig. 1.14 Ejemplos de recombinación a través de estados superficiales.

1.4. Electrodo nanoestructurado y compactos.

Podemos decir que existen dos tipos de electrodos, los nanoestructurados también conocidos como nanoporosos o nanocristalinos (que consisten en una película porosa de nanocristales interconectados entre sí, ver Fig. 1.15) y los electrodos compactos, también llamados densos, y que pueden ser policristalinos o monocristalinos.

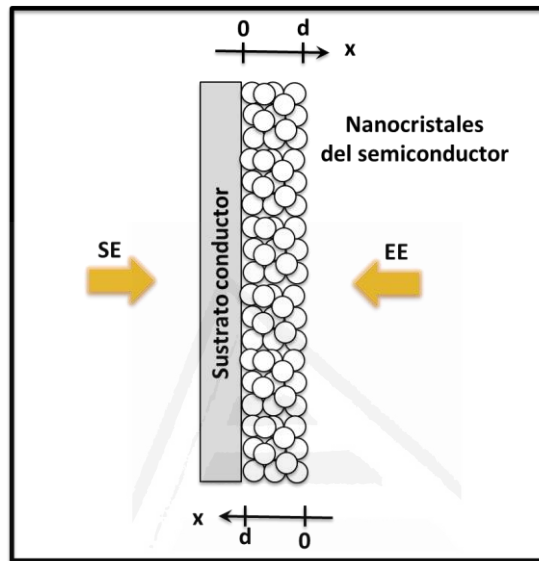


Fig. 1.15 Esquema de un electrodo nanoestructurado donde se indica la iluminación EE (iluminación desde la interfase Electrolito-Electrodo) y SE (iluminación desde la interfase Sustrato-Electrodo).

Por un lado, los electrodos compactos se rigen de acuerdo a los conceptos vistos anteriormente. Cuando son policristalinos tienden a presentar una mayor velocidad de recombinación que cuando son monocristalinos debido a que presentan una mayor concentración de bordes de grano. Por otro lado, los electrodos nanoestructurados no se rigen totalmente bajo estos conceptos como consecuencia de su pequeño diámetro de partícula, que tiende a ser inferior a la región de carga espacial, por lo que no tendría sentido hablar de curvatura de bandas o de potencial de banda plana. Además, en este tipo de electrodos, el electrolito penetra a lo largo de la película porosa hasta el sustrato conductor, por lo que la unión electrolito-semiconductor para cada uno de los nanocristales, se

parece a la de un sistema coloidal.^{32,42,55-57} En cualquier caso, presentan algunas características ventajosas:

1. Elevada área superficial interna en contacto con el electrolito, por lo que presentan un incremento en la densidad de estados superficiales que mejora la cinética de transferencia de carga en la interfase electrolito-semiconductor (Fig. 1.16 A).
2. Los portadores de carga fotogenerados deben recorrer trayectorias más cortas hasta llegar a la interfase.

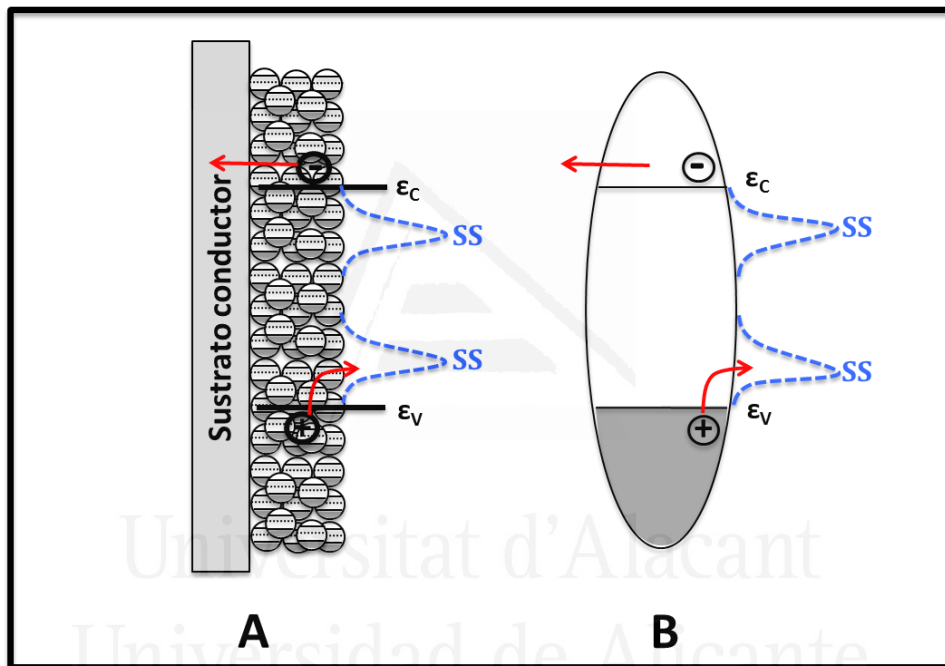


Fig. 1.16 A) Representación de las partículas de un electrodo nanoestructurado con estados superficiales y, B) Ampliación de una de las partículas para ejemplificar el proceso de separación de carga, donde SS significa estados superficiales.

Durante la iluminación, se podrán generar pares electrón-hueco en cada una de las partículas (Fig. 1.16 B). Esta separación de carga, estará determinada por la cinética de los procesos en la interfase electrolito-semiconductor. No obstante, es claro que con el aumento de espesor de la película porosa de nanocristales, habrá un incremento en la probabilidad de recombinación, debido a que el portador de

carga mayoritario tendrá que transportarse a lo largo de un mayor número de partículas.^{58,59} Sodergren et al.⁶⁰ presentaron un modelo cuantitativo para describir las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos nanocristalinos. Estaba basado en considerar que el transporte de portadores de carga en el semiconductor ocurre por difusión y que la longitud de difusión es constante. Cabe destacar que es importante que los nanocristales mantengan un buen contacto eléctrico entre ellos y con el substrato conductor. En este contexto, la fotocorriente, j , estará dada (para una iluminación del electrodo desde la interfase electrolito/electrodo, ver Fig. 1.15) por,

$$j = e \left(J_n(d) - J_p(d) \right) = e \left[D_n \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=d} - D_p \left(\frac{dp(x)}{dx} \right)_{x=d} \right] \quad (1.16)$$

donde n y p se refieren a la densidad de huecos y electrones, respectivamente. El flujo de portadores de carga se denota por J , mientras que D simboliza el coeficiente de difusión de los portadores y, e es la carga elemental. El signo de la fotocorriente no dependerá del dopado del semiconductor, sino de cuál es el portador de carga cuyo flujo es mayor en la película. Si $D_n \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=d} > D_p \left(\frac{dp(x)}{dx} \right)_{x=d}$ entonces $j > 0$ y, la corriente será anódica, por lo que el semiconductor tendrá un comportamiento tipo n. Sin embargo, si $D_n \left(\frac{dn(x)}{dx} \right)_{x=d} < D_p \left(\frac{dp(x)}{dx} \right)_{x=d}$ entonces $j < 0$ y, la corriente será catódica, por lo que el semiconductor tendrá un comportamiento tipo p.^{59,61}

En estado estacionario el perfil de concentraciones para los electrones y los huecos estará dado por,

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + G_n(x) - R_n(x) = 0 \quad (1.17)$$

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} + G_p(x) - R_p(x) = 0 \quad (1.18)$$

donde $G(x)$ representa la velocidad de generación de portadores y $R(x)$ la tasa de recombinación de los mismos.

Por otro lado, Wolfgang W. Gärtner presentó un modelo en 1959 para electrodos monocristalinos.⁶² El modelo se basó en asumir que no ocurre recombinación en la región de carga espacial y consideró la fotocorriente como el resultado de la transferencia de los portadores de carga fotogenerados en la región de carga espacial (j_{DL}) junto con los fotogenerados en el seno del semiconductor a distancias a la región de carga espacial menores que la longitud de difusión de los portadores minoritarios (j_{DIF}):

$$j_{TOT} = j_{DL} + j_{DIF} = e\phi \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (1.19)$$

donde e es la carga elemental, ϕ es el flujo total de fotones incidentes, α es el coeficiente de absorción monocromático, W es la anchura de la región de agotamiento y $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$, donde D_p y τ_p son respectivamente el coeficiente de difusión y el tiempo de vida de los huecos.

El modelo de Gärtner no es adecuado para materiales con baja movilidad debido a que el mayor tiempo requerido para que el portador minoritario atravesase la región de carga espacial aumenta su probabilidad de recombinación.

1.5. Células electroquímicas fotosintéticas. Funcionamiento, configuraciones y antecedentes.

El principal componente de una célula fotoelectroquímica es el semiconductor del que estará hecho el electrodo de trabajo, debido a que será el elemento que transforme los fotones incidentes en pares electrón-hueco y, por tanto, el elemento que desencadenará los procesos descritos en el apartado 1.3.^{8,10}

Específicamente, para el caso de una célula fotoelectroquímica basada en un fotoánodo y un contraelectrodo metálico, los electrones fotogenerados son transferidos al seno del material desde donde son transportados al contraelectrodo a través de un alambre externo. Como resultado, en el contraelectrodo los electrones reducen agua para formar hidrógeno. Por otro lado, los huecos fotogenerados son transferidos hacia la interfase electrolito – semiconductor, en donde oxidan agua para formar oxígeno, ver Fig. 1.17.³⁴

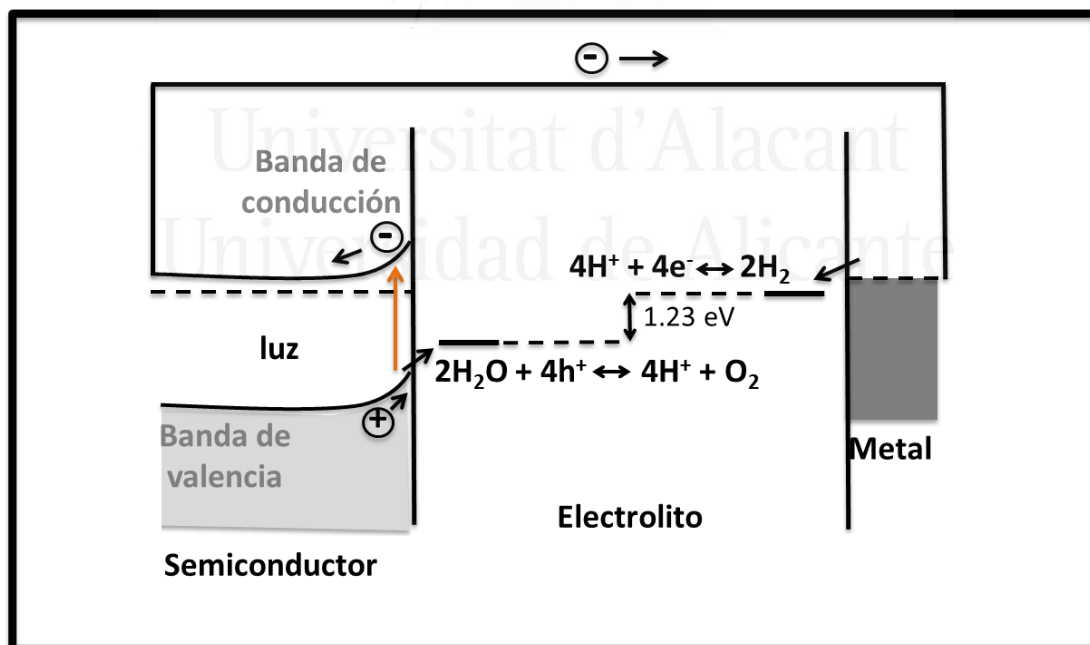
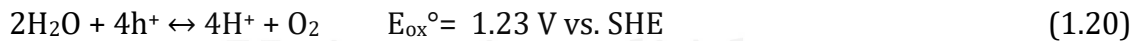


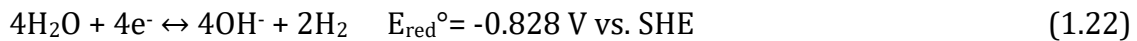
Fig. 1.17 Diagrama de energía para el caso de una célula fotoelectroquímica basada en un fotoánodo y un contraelectrodo metálico .

De acuerdo a la ecuación 1.1, teóricamente, se requiere de una diferencia de potencial mínima de 1.23 V para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno molecular (en condiciones estándar de presión y a temperatura de 25 °C), lo que en el caso de las células electroquímicas fotosintéticas está directamente relacionado con la anchura de banda prohibida del semiconductor. Es decir, para que se produzca la reacción, el electrodo debe ser capaz de absorber fotones de energía igual o mayor a 1.23 eV. Sin embargo, en la práctica, van a necesitarse algunos cientos de mV más debido a la existencia de sobrepotenciales anódicos y catódicos, caídas de potencial en los contactos eléctricos, etc.^{63,64} No obstante, no es solo importante la magnitud de la anchura de la banda prohibida ya que, como se mencionó en la sección 1.3, la posición de los bordes de las bandas de valencia y de conducción tiene que ser la adecuada. Asimismo, cabe destacar, que la reacción completa se lleva a cabo simultáneamente en dos electrodos diferentes: en el fotoánodo la reacción de oxidación y en el cátodo la reacción de reducción.^{1,29,34}

Para un electrolito ácido (pH=0), las dos semi-reacciones se pueden expresar como,



Mientras que para un electrolito básico (pH=14), las ecuaciones redox se convierten en,



Con base en este contexto teórico, merece la pena realizar un breve desarrollo histórico. Las primeras observaciones documentadas de la electrólisis del agua son de Adriaan Paets van Troostwijk y Johan Rudolph Deiman, en 1789.⁶⁵ Sin embargo, la técnica fue desarrollada por primera vez utilizando la pila de Volta, por Nicholson y Carlisle en 1800.⁶⁶

Por otro lado, en 1839, Edmond Becquerel,⁶⁷ fue quien descubrió el efecto fotoeléctrico al observar la generación de una corriente eléctrica cuando uno de dos electrodos de Ag/AgCl sumergidos en una disolución diluida de ácido era iluminado. Sin embargo, podemos decir que la fotoelectroquímica no llegó a convertirse en ciencia hasta que aparecieron análisis teóricos de los procesos fotoeléctricos/fotoelectroquímicos en 1938, por Gurney y Mott,⁶⁸ y posteriormente, por Gerischer, quien publicó los primeros estudios detallados sobre electroquímica y fotoelectroquímica en la interfase electrolito – semiconductor.⁴⁷

En 1972, se publicó el primer estudio de descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, realizado por Fujishima y Honda,⁶⁹ utilizando la energía de la radiación electromagnética de la luz del sol y una célula consistente en un semiconductor (dióxido de titanio) y un electrodo metálico sumergidos en un electrolito acuoso. Desde entonces, han aparecido cientos de publicaciones,⁷⁰ aunque la gran mayoría se centran en la configuración más simple donde sólo uno de los electrodos absorbe luz, que es en la mayoría de los casos el ánodo. A fecha de hoy, numerosos semiconductores han sido estudiados como materiales electródicos en la fotodisociación del agua, entre los que destacan TiO_2 ,^{56,71-73} WO_3 ,⁷⁴⁻⁷⁷ $\alpha\text{-FeO}_3$,⁷⁸⁻⁸⁰ ZnO ,⁸¹⁻⁸⁴ SrTiO_3 ,⁸⁵⁻⁸⁹ Si ,⁹⁰⁻⁹² InP ,⁹³⁻⁹⁶ GaP ,⁹⁷⁻⁹⁹ GaInP_2 ,¹⁰⁰⁻¹⁰² CdS ,^{103,104} CdSe ,¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ CdTe ,¹⁰⁸⁻¹¹⁰ BiVO_4 ,¹¹¹⁻¹¹⁵ TaON ¹¹⁶⁻¹¹⁹ y Ta_3N_5 .¹²⁰⁻¹²² Sin embargo, a pesar de los grandes esfuerzos por mejorar la respuesta de los fotoelectrodos (adicionando cocatalizadores, dopando con otros elementos, controlando morfologías, combinando con otros semiconductores e incluso utilizando nuevos métodos de síntesis), sigue siendo necesaria en la práctica totalidad de los casos la aplicación de un voltaje externo para la completa fotodisociación del agua.¹²³⁻¹²⁷

En la Fig. 1.18 A se encuentra esquematizado el caso de la configuración de una célula fotoelectroquímica basada en un fotoánodo y un contraelectrodo metálico. Sin embargo, también existen otras configuraciones posibles,^{14,66,128} como es el caso de un fotocátodo y un contraelectrodo metálico (ver Fig. 1.18 B). En este caso, son los huecos los que son transportados al seno del material desde donde son conducidos al contraelectrodo a través de un alambre externo. Como resultado, en

el contraelectrodo los huecos oxidan agua para formar oxígeno. Por otro lado, los electrones fotogenerados son transportados a la interfase electrolito – semiconductor, en donde reducen agua para formar hidrógeno.^{129,130}

Como se ha mencionado anteriormente, en las dos configuraciones anteriores, es frecuente la aplicación de un voltaje externo para completar la fotodisociación del agua. Sin embargo, en la configuración *tándem*, que consiste en combinar un fotocátodo y un fotoánodo, es más frecuente que no se requiera de la aplicación de un voltaje externo (ver Fig. 1.18 C). Su funcionamiento combina los dos anteriores, es decir, los electrones fotogenerados en el fotocátodo serán transferidos hacia la interfase electrolito – semiconductor, en donde reducirán agua para formar hidrógeno, mientras que, en el fotoánodo los huecos fotogenerados serán transferidos hacia la interfase electrolito – semiconductor, en donde oxidarán agua para formar oxígeno. Los electrones fotogenerados en el fotoánodo son transportados por el circuito externo hasta el fotocátodo donde recombinan con los huecos fotogenerados.^{10,12,14,66,52}

Existen dos tipos de configuraciones para las células fotoelectroquímicas *tándem*, ver Fig. 1.19 B. La primera de ellas está sometida a iluminación en modo paralelo (modo *P*) debido a que ambos fotoelectrodos son iluminados (cada uno de manera independiente) con un mismo haz de luz. En la segunda, tenemos la llamada iluminación en modo *tándem* (modo *T*) debido a que los fotoelectrodos se encuentran posicionados uno enfrente del otro y el haz de luz primero ilumina a uno de ellos, que absorberá parte del espectro y, el siguiente fotoelectrodo absorberá de manera complementaria la parte del espectro restante. Es por esto que las anchura de banda prohibida de los fotoelectrodos deben de ser complementarias. Como es de esperar, el modo *T* es más prometedor para aplicaciones prácticas debido a su montaje más conveniente y a la utilización más eficiente de la luz solar.⁶⁶

Se han publicado pocos trabajos sobre el funcionamiento de células *tándem* fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno que estén basadas en electrodos fabricados a partir de óxidos de metales abundantes en la corteza

terrestre. Los primeros en reportar este tipo de sistema fueron Ishihara y colaboradores,¹³¹ quienes investigaron la viabilidad del sistema TiO_2 como fotoánodo y CaFe_2O_4 como fotocátodo. Sin embargo, algunos de los inconvenientes en su trabajo fueron el uso de un sustrato de platino (muy caro para aplicaciones industriales) y el uso de un medio alcalino (que puede conducir a cierto grado de carbonatación). Años más tarde, Sivula y colaboradores,¹² desarrollaron una célula tándem fotoelectroquímica basada en óxidos metálicos depositados sobre sustratos transparentes; el fotoánodo era de BiVO_4 , mientras que el fotocátodo era de Cu_2O . No obstante, presentaba algunos inconvenientes: (1) la célula no era estable, (2) utilizaba algunos materiales caros en la estructura del fotocátodo (Au y RuO_x) y (3) el electrolito consistía en una disolución tamponada a pH 6. Existen otros trabajos publicados más recientes pero están basadas sólo parcialmente en óxidos metálicos ya que también incluyen calcogenuros en la composición de los electrodos.^{132,133}

Cabe destacar que se han desarrollado otras configuraciones tándem bajo el criterio de no aplicar un voltaje externo, por ejemplo, la célula tándem fotoelectroquímica - fotovoltaica y la célula tándem fotovoltaica - electrolizador. Sin embargo, estos dispositivos no se corresponden a los objetivos perseguidos en esta tesis doctoral.⁶⁶ También existe otra configuración que se menciona como parte del contexto teórico aunque tampoco se estudia en esta tesis. Se basa en que diversos semiconductores tipo n pueden superponerse para que sus anchuras de banda prohibida cubran la mayor parte del espectro solar y, también aplica para semiconductores tipo p, ver Fig. 1.18 D.

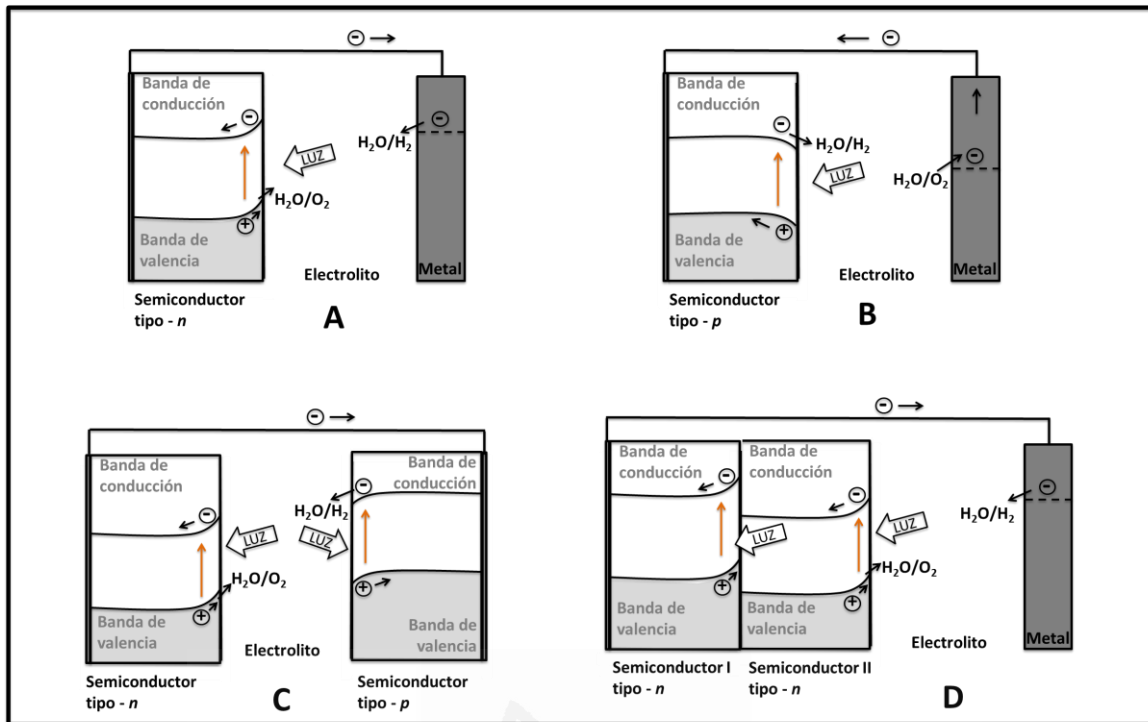


Fig. 1.18 Tipos de configuraciones para células electroquímicas fotosintéticas de A) un fotoánodo, B) un fotocátodo, C) un fotoánodo y un fotocátodo y, D) un fotoánodo híbrido compuesto por dos capas tipo n.

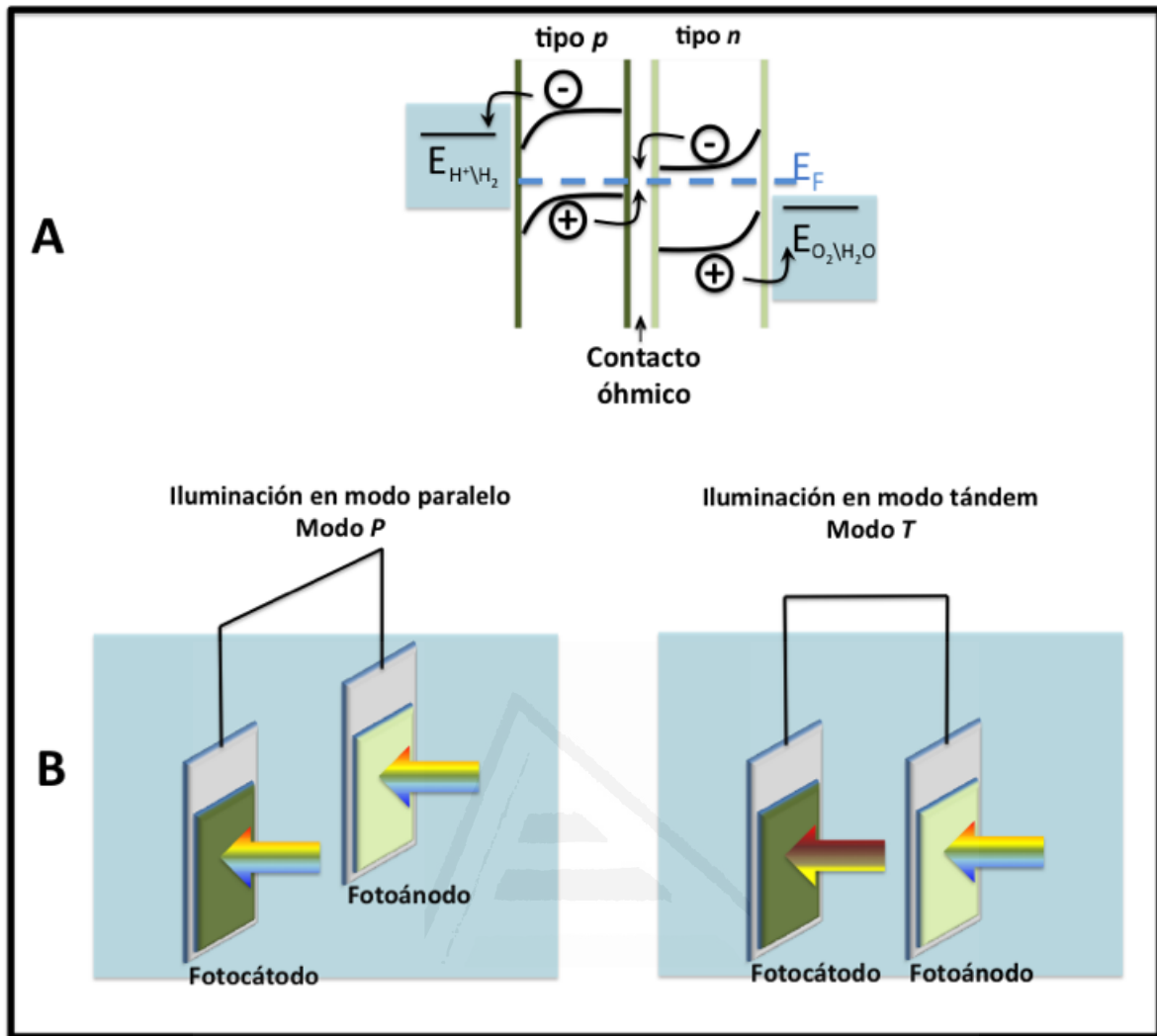


Fig. 1.19 Para una célula fotoelectroquímica tándem A) principio de funcionamiento con un contacto óhmico y, B) tipos de iluminación.

1.5.1. Eficiencias.

La eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno (STH, por sus siglas en inglés, Solar-to-Hydrogen Efficiency), es la más importante de todas las medidas que caracterizan el funcionamiento de la célula debido a que describe la eficiencia total de una célula electroquímica fotosintética expuesta a iluminación solar AM 1.5 G (ver sección 2.2) bajo la condición de no aplicar un potencial externo entre los electrodos (como consecuencia, se infiere que la eficiencia STH se mide solo en sistemas de dos electrodos).^{134,135}

De este modo, la eficiencia STH se define como la cantidad de energía química producida dividida por la cantidad de energía solar incidente,

$$STH = \left[\frac{|j_{SC}/mA \cdot cm^{-2}| \times 1.23 \times \eta_F}{P/mW \cdot cm^{-2}} \right]_{AM\ 1.5\ G} \quad (1.24)$$

donde j_{SC} es la densidad de fotocorriente a corto-circuito de la célula, η_F la eficiencia farádica para la generación de hidrógeno y P es la potencia de iluminación incidente. Cabe destacar que la fuente de luz debe proporcionar una iluminación AM 1.5 G¹³⁶ y, que tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo deben estar sumergidos en una disolución del mismo pH aunque estén en compartimentos separados. Asimismo, el electrolito no debe contener iones de sacrificio ya que las reacciones redox no reflejarían la verdadera disociación del agua.

Cabe destacar que Turner y colaboradores,¹³⁷ reportaron un estudio donde se muestra como la absorción de luz solar en disoluciones acuosas puede representar un factor importante en el desempeño de dispositivos tándem con iluminación en modo T. En la Fig. 1.20 se muestra un mapa de la eficiencia STH teórica en función de las anchuras de banda prohibida de los fotoelectrodos que conforman la célula sin considerar la contribución de la disolución acuosa. Se asume que la suma de los sobrepotenciales catódico y anódico vale 0.7 V. Del diagrama se concluye que la

máxima eficiencia STH que podría alcanzar dicho dispositivo tándem sería del 28.9%.

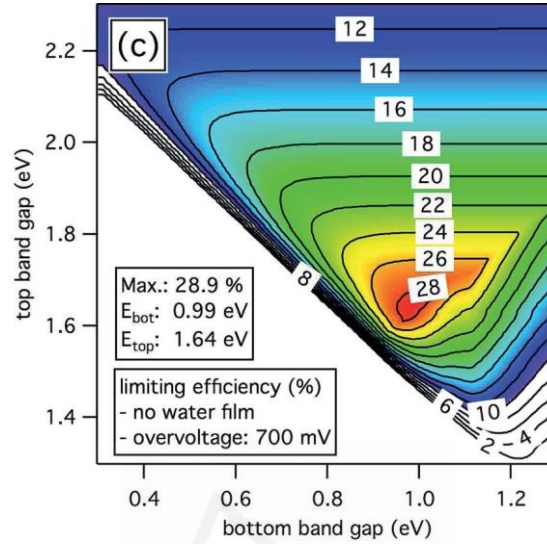


Fig. 1.20 Mapa de la eficiencia STH teórica para células fotoelectroquímicas tándem en iluminación en modo T considerando un sobrevoltaje total de 700 mV. Imagen de la ref. 137 autorizada para su reproducción.

Finalmente, si lo que se desea es medir la eficiencia aplicando un voltaje externo entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, entonces la eficiencia STH ya no será útil y será necesario calcular lo que se conoce como eficiencia ABPE (ABPE, por sus siglas en inglés, Applied Bias Photon-to-Current Efficiency).

$$ABPE = \left[\frac{|j_{ph} / mA \cdot cm^{-2}| \times (1.23 - |V_b|/V)}{P_{total} / mW \cdot cm^{-2}} \right]_{AM 1.5 G} \quad (1.25)$$

donde j_{ph} es la densidad de fotocorriente obtenida con la aplicación del voltaje externo (V_b) entre los electrodos (ánodo menos cátodo). Sin embargo, dado que la eficiencia ABPE no es una medida real de la conversión directa de energía solar a hidrógeno, simplemente funciona como una medida auxiliar en el desarrollo de materiales,¹³⁸

1.5.2. Dispositivos prácticos.

Actualmente aun no se han reportado células para la fotoelectrólisis del agua cuyas eficiencias y tiempos de vida sean suficientes para su comercialización. Sin embargo, existen algunos trabajos publicados con valores de eficiencia récord para tiempos de vida del orden de horas, tal y como muestra la Tabla 1.1.¹³⁹

Tabla 1.1. Dispositivos prácticos publicados con valores de eficiencia récord.

Grupo de investigación	Año	Electrodos	Catalizadores	Eficiencia (%)	Tiempo de vida (horas)	Ref
Bockris y col.	1977	n-TiO ₂ -p-CdTe	-	0.044	12	140
		n-TiO ₂ -p-GaP	-	0.098		
		n-SrTiO ₃ -p-CdTe	-	0.18		
		n-SrTiO ₃ -p-GaP	-	0.67		
Licht y col.	2000	AlGaAs/p/n-Si	cátodo: Pt ánodo: RuO ₂	18.3	14	141
Khaselev, Bansal y Turner	2001	p/n-GaInP ₂ /	cátodo: Pt ánodo: Pt	16.5	9	142
		p/n-GaAs		7.8	-	143
		Doble unión Si Triple unión Si				
Ishiara y col.	2010	p-CaFe ₂ O ₄ n-TiO ₂	-	-	48	131
Van de Krol y col.	2013	BiVO ₄ doble unión Si	cátodo: Pt ánodo: Co-Pi	4.9	13	144
Reece y col.	2011	Triple unión Si	cátodo: NiMoZn-ITO/ ánodo: Co amorfo	2.5	10	145
Cox y col.	2014	Si minimódulos lado por lado	cátodo: NiMoZn ánodo: NiB	10	168	146
Lewis y col. 2015	2015	NiO _x /Si	ánodo: NiO	2.1	1200	147

1.6. Materiales semiconductores para fotoelectrodos.

El componente clave de una célula electroquímica fotosintética son sus fotoelectrodos y, por ende, los semiconductores de los que están hechos.¹⁰ El semiconductor como tal, es una pieza fundamental que debe satisfacer determinados requisitos para lograr un funcionamiento óptimo del sistema fotoelectroquímico.¹⁴⁸ Sin embargo, hasta el día de hoy no se han encontrado semiconductores que cumplan todos los requisitos, que serán comentados a continuación.^{1,34} No obstante, en algunos casos es posible implementar algunas medidas, por ejemplo, combinar materiales o adoptar ciertas morfologías, que permiten tener efectos compensatorios en la relación desempeño – coste.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

1.6.1. Requisitos de los fotoelectrodos y efectos compensatorios.

La mayoría de los requisitos para que un semiconductor pueda actuar como fotocátodo o como fotoánodo ya se han mencionado a lo largo de este capítulo. Sin embargo, es posible resumirlos en la siguiente lista,

- ✓ Buena absorción de luz en el rango visible,^{34,129,152} lo que se traduce en un valor relativamente bajo de la anchura de banda prohibida.
- ✓ Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción deben favorecer las semirreacciones de oxidación y reducción del agua.^{34,51} Es decir, la banda de valencia debe ser de potencial más positivo que el potencial para el desprendimiento de oxígeno, mientras que la banda de conducción debe estar a un potencial más negativo que el potencial para el desprendimiento de hidrógeno. Así pues, la anchura de banda prohibida teóricamente debe ser de al menos, 1.23 eV para llevar a cabo la fotodisociación del agua. Sin embargo, debido a la existencia de sobrepotenciales,¹⁵³ el valor óptimo sería de 2.03 eV de acuerdo a Murphy y colaboradores.¹³⁶
- ✓ Transporte de carga eficiente.^{1,29,34}
- ✓ Que el grado de recombinación sea nulo o al menos bajo.¹
- ✓ Bajos sobrepotenciales para la reducción/oxidación del agua.^{40,154} En otras palabras, la transferencia de carga a través de la interfase electrolito-

semiconductor debe de ser lo suficientemente rápida para evitar la acumulación de portadores en la superficie.

- ✓ Alta estabilidad química en medio acuoso, tanto en oscuridad como bajo iluminación.¹⁰ Este punto es determinante en la elección de muchos materiales fotoactivos siendo los óxidos los que en principio son mas estables,¹²⁹ por ejemplo, TiO_2 ,^{71,72} Fe_2O_3 ,⁷⁸ y WO_3 .^{74,77} Debe señalarse que la tendencia general indica que la estabilidad frente a la fotocorrosión aumenta al incrementar la anchura de banda prohibida.¹⁵⁵
- ✓ Bajo coste. Es evidente que, con la finalidad de no ver limitado el posible escalado, los materiales utilizados deben ser abundantes en la corteza terrestre y relativamente económicos. Asimismo, es deseable que no sean tóxicos para facilitar su integración en la vida diaria.^{8,14,51}

Actualmente aun no se ha encontrado ningún material que cumpla con todos estos requisitos. No obstante, puede considerarse la posibilidad de compensar alguna deficiencia con alguna cualidad extraordinaria, por ejemplo, una anchura de banda prohibida relativamente grande con una alta estabilidad en medio acuoso ya que de nada sirve un material que no sea estable por muy buena respuesta que presente. Otro ejemplo de los efectos compensatorios es el desempeño del material con respecto al coste, es decir, que aunque la respuesta del material no sea ideal, este pueda considerarse si su coste es asequible.¹⁵⁶⁻¹⁵⁸

1.6.2. Fotocátodos.

Los fotocátodos deben ser semiconductores tipo p, tal y como se explicó en la sección 1.3. Generalmente están basados en óxidos metálicos que, como consecuencia de sus vacantes metálicas, presentan de manera intrínseca sitios aceptores de electrones; tal es el caso del óxido binario Cu₂O (~2.0 eV) y de los óxidos ternarios CaFe₂O₄ (~1.9 eV), CuFe₂O₄ (~2.1 eV) y CuFeO₂ (~1.5 eV), por mencionar unos cuantos.^{129,159-161} Sin embargo, no necesariamente los fotocátodos son óxidos metálicos, existen también otros tipos de compuestos como es el caso del CN (~2.7 eV) además de los que se han empleado clásicamente (silicio, algunos arseniuros y fosfuros, etc.).^{162,163}

Actualmente, el Cu₂O es el óxido metálico que ha atraído más la atención por su valor teórico de eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno (~18%).¹¹⁸ Presenta una anchura de banda prohibida de entre 1.9 y 2.2 eV, con lo que tiene una buena absorción de luz del espectro solar.¹⁶⁴ Sin embargo, su estabilidad en disolución acuosa es limitada debido a que los potenciales para su auto-reducción de Cu₂O a Cu (Ecuación 1.25) y su auto-oxidación a CuO (Ecuación 1.26), se encuentran en el interior de la banda prohibida.¹⁶⁵



Se han investigado diversas estrategias de mejora para este material como, por ejemplo, la orientación cristalina preferencial,^{164,166} el crecimiento de capas protectoras^{167,168} o la incorporación de co-catalizadores.^{169,170} Sin embargo, aun no ha sido posible encontrar la clave para conseguir alta estabilidad en medio acuoso.¹⁷¹

Respecto a los óxidos ternarios, las espinelas, con fórmula general AB₂O₄ y estados de oxidación de los metales A y B +2 y +3, respectivamente,¹⁸ son compuestos que pueden ser buenos candidatos para aplicaciones fotoelectroquímicas,

específicamente como fotocátodos, debido a que pueden presentar un carácter tipo p y un valor relativamente pequeño de anchura de banda prohibida, lo que les confiere una buena capacidad para absorber luz visible.¹³⁰ El óxido ternario CaFe_2O_4 se encuentra entre los más investigados para su aplicación como fotocátodo debido a que tiene un valor de anchura de banda prohibida de ~ 1.9 eV, por lo que es capaz de absorber de manera eficiente el espectro solar de luz visible.¹⁷² Además, sus bandas tienen una posición adecuada y sus precursores son económicos. Lamentablemente, su temperatura de síntesis es muy alta (≥ 1050 °C) y su eficiencia es aun baja a pesar de las estrategias de mejora que se han implementado, tales como el dopado con metales,¹⁷³ la orientación cristalina preferencial¹³¹ y la formación de heterouniones.¹⁷⁴ Por otro lado, el CuFe_2O_4 también ha sido ampliamente investigado. Presenta un valor de anchura de banda prohibida de ~ 2.1 eV y aunque su fotocorriente es debida en parte al desprendimiento de hidrógeno, también se han encontrado signos de la fotorreducción del material. No obstante, se han implementado estrategias de mejora, tales como los pretratamientos electroquímicos.¹³⁰ Asimismo, su uso ha sido reportado también en fotocatálisis, específicamente formando heterouniones con TiO_2 ,¹⁷⁵ WO_3 ,¹⁷⁶ o C_3N_4 ,¹⁷⁷ por mencionar algunos ejemplos. Finalmente, algunas otras espinelas han sido modificadas por dopado/aleación, como es el caso de la espinela $\text{M}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$, (donde M= Ca, Mg, Zn, Co, Ni y Mn) cuya viabilidad como fotocátodo continua siendo investigada.¹⁷⁸

Dentro de los óxidos ternarios tipo p, encontramos también las delafositas, de fórmula general ABO_2 , siendo los estados de oxidación típicos de los metales A y B, +1 y +3 respectivamente.¹⁷ Al igual que las espinelas, son compuestos que suelen ser buenos candidatos para aplicaciones como fotocátodos, debido a su marcado carácter tipo p. Dentro de las delafositas más estudiadas se encuentran las de cobre, por ejemplo, CuCrO_2 ,^{179,180} CuGaO_2 ,¹⁸¹ CuFeO_2 ,¹⁸² y CuRhO_2 .¹⁸³ El CuFeO_2 es uno de los más atractivos debido a que presenta una anchura de banda prohibida de 1.5 eV y, por tanto, propiedades de absorción adecuadas, buena estabilidad en medio acuoso y una conductividad alta. Además, está conformado por materiales abundantes en la corteza terrestre.^{184,185} No obstante, su síntesis es un tanto complicada debido a que se requieren altas temperaturas (700 °C) en presencia de

una atmósfera inerte para llevar a cabo la reacción de estado sólido entre los óxidos de hierro y cobre.^{186,187} Además, su lenta cinética de formación (junto a las altas temperaturas necesarias), dificulta su producción a gran escala. Por otro lado, el CuCrO_2 , ha atraído cierta atención en los últimos años debido a su excelente estabilidad química, y su marcado comportamiento tipo p.^{179,188} Sin embargo, tiene un valor de anchura de banda prohibida de aproximadamente 3.15 eV con poca absorción del espectro solar. Sin embargo, el borde de su banda de conducción se sitúa por encima del par redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.^{185,189} Cabe destacar que, a diferencia de otras delafositas y óxidos ternarios, el CuCrO_2 tiene como ventaja una temperatura relativamente baja de síntesis/ sinterizado (≥ 650 °C) y una excelente adherencia al sustrato conductor cuando se fabrica en modo de capa fina. A diferencia de otros fotocátodos, aún no se han demostrado estrategias de mejora ya que no existen demasiados estudios acerca de este material electródico.

Existen otras familias de óxidos ternarios que tienen miembros utilizados como fotocátodos tales como la familia de perovskitas, de estructura ABO_3 (por ejemplo BaTiO_3 , LaFeO_3 y BiFeO_3).¹⁹⁰⁻¹⁹² Otras familias, tales como las de fórmula ABO_4 y $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, se están explorando en fotocatalisis y podrían funcionar como fotocátodos.¹⁹³ En cualquier caso, esta tesis se ha centrado en el estudio de la delafosita de CuCrO_2 y del nitruro de carbono.

El nitruro de carbono es un material poco convencional con carácter semiconductor que exhibe buena estabilidad química en medio acuoso. Se obtiene a partir de un proceso de síntesis sencillo que, además, es de bajo coste, al igual que sus precursores. No es tóxico y presenta una anchura de banda prohibida de 2.7 eV.^{163,194-196} Asimismo, sus bandas de conducción y de valencia están bien situadas tanto para la oxidación como para la reducción del agua.¹⁹⁷ Sin embargo, su fotorrespuesta es baja por lo que se ha recurrido a algunas estrategias de mejora, como son el acoplamiento con otros materiales,¹⁹⁸ el dopado,¹⁹⁹ etc.

Finalmente, la Tabla 1.2 resume las propiedades de los fotocátodos mencionados en esta breve introducción.

Tabla 1.2. Propiedades fotoelectroquímicas de fotocátodos basados en óxidos metálicos y mencionados en el apartado 1.6.2.

Fotocátodo	Preparación	Band gap / eV	Electrolito	Fotorespuesta / mA·cm ⁻²	Ref.
Cu ₂ O	Electrodepósito	2.1	Na ₂ SO ₄ 1 M	-1.5 (-0.2 V _{RHE} , 1 sol)	200
CuO	Electrodepósito	1.3	Na ₂ SO ₄ 0.5 M	-0.6 (-0.6 V _{Ag/AgCl} , 1 sol)	201
CaFe ₂ O ₄	Sol-gel	1.9	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	-0.04 (-0.3 V _{Ag/AgCl} , 1 sol)	172
CuFe ₂ O ₄	Doctor Blade	2.1	NaOH 0.1 M	-0.04 (-0.2 V _{Ag/AgCl} , 500 mW·cm ⁻²)	130
CuFeO ₂	Sol-gel	1.5	NaOH 1 M	-0.1 (0.4 V _{RHE} , 1 sol)	184
CuCrO ₂	Sol-gel	3.15	HClO ₄ 0.1 M	-0.5 (0.4 V _{RHE} , 0.65 W·cm ⁻²)	180
CuGaO ₂	Reacción de estado sólido	2.7	KH ₂ PO ₄ 0.1 M	-3 (-626 mV _{SCE} , 1.17 W·cm ⁻²)	202
CuRhO ₂	Reacción de estado sólido	1.9	NaOH 1 M	-1 (-1.4 V _{SCE} , 49.5 mW·cm ⁻²)	183
BaTiO ₃	Sol-gel	3	Na ₂ SO ₄ 0.1 M	-0.001 (-0.5 V _{Ag/AgCl} , λ>420nm)	190
BiFeO ₃	Sol-gel	2	Na ₂ SO ₄ 0.01 M	-0.003 (-0.4 V _{Ag/AgCl} , 1 sol)	191
LaFeO ₃	Sol-gel	2	NaOH 0.1 M	-0.01 (-0.25 V _{Ag/AgCl} , 1 sol)	192

1.6.2.1. CuCrO_2 .

El CuCrO_2 es un material versátil que tiene diversas aplicaciones: en la preparación de materiales transparentes conductores,²⁰³ en fotocatalisis,^{204,205} en células solares de colorante,²⁰⁶ y, por supuesto, en fotoelectrólisis del agua.¹⁸⁰

El CuCrO_2 presenta una estructura delafosita que corresponde al grupo espacial $R\bar{3}m$, (ver Fig. 1.21).^{207,208} No obstante, a pesar del interés que han despertado las delafositas, aún permanecen como relativamente desconocidas, no sólo en lo referente a su estructura cristalina, sino también a la naturaleza de sus enlaces.²⁰⁹ En todo caso, existe evidencia de que en compuestos tipo CuMO_2 , el Cu es monovalente y, el metal M es trivalente.²¹⁰

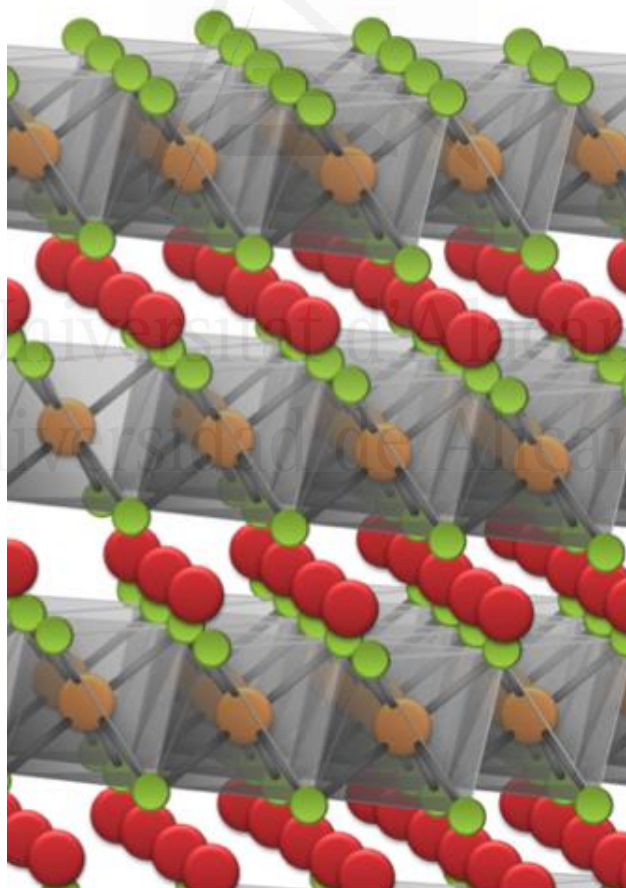


Fig. 1.21 Estructura cristalina del CuCrO_2 , donde los átomos de Cu, Cr y O vienen representados por esferas rojas, naranjas y verdes, respectivamente.

La estructura cristalina podría describirse como capas de átomos de Cu, alternadas por capas de octaedros de CrO_6 , conectados para dar una composición CrO_2^- .²¹¹ Asimismo, el carácter semiconductor tipo p de la delafosita CuCrO_2 puede ser interpretado desde el punto de vista de un diagrama de bandas en el que la banda de valencia estaría formada principalmente por orbitales Cu-3d con contribuciones Cr-3d y O-2p y, la banda de conducción estaría compuesta principalmente por orbitales Cr-3d con pequeñas contribuciones de los orbitales O-2p. La fuerte mezcla de los orbitales O-2p y de los orbitales Cu y Cr-3d, es señal del alto grado de covalencia existente en este material.¹⁸⁸

En lo que se refiere al comportamiento de los pares electrón-hueco, su formación bajo iluminación corresponde a electrones que son promovidos desde orbitales Cu-3d, hasta los orbitales O-2p o Cr-3d. También existe la posibilidad de que la transición electrónica sea entre orbitales Cr-3d (transiciones d-d). Sin embargo, debido a que el borde superior de la banda de valencia consiste principalmente de orbitales Cu-3d, las transiciones desde Cu-3d a Cr-3d (transiciones banda a banda) deberían ser más probables y, en todo caso, las únicas que conducirían a separación espacial de cargas.¹⁸⁸

La aparición del CuCrO_2 en Ciencia de Materiales es relativamente reciente puesto que la primera publicación sobre este óxido data de 1986, cuando Koffyberg y colaboradores reportaron por vez primera su preparación y caracterización optoelectrónica.²¹⁰ Diecisiete años más tarde, surge la primera publicación sobre su actividad catalítica.²¹² No obstante, no fue hasta 2006 que Trari y colaboradores,¹⁷⁹ propusieron su aplicación como posible fotocátodo. A partir de entonces, sólo se han publicado unos cuantos trabajos sobre su uso como fotocátodo,^{180,213} existiendo muy poca información sobre posibles estrategias de mejora.²¹⁴ Únicamente se ha demostrado que el dopado con magnesio puede mejorar su eficiencia de fotoconversión.²¹⁴ Debe destacarse que actualmente no existe ningún trabajo publicado sobre su aplicación como fotocátodo en una célula tándem fotoelectroquímica estable para la generación de hidrógeno.

1.6.2.2. CN.

El CN es un material muy versátil que presenta diversas aplicaciones no sólo como material fotoelectrónico sino también como catalizador.¹⁶³ Dentro de sus aplicaciones como material fotoelectrónico destaca su uso como fotocátodo,²¹⁵ en celdas de combustible,²¹⁶ en dispositivos que emiten luz,²¹⁷ etc. En lo que se refiere a su utilización como (electro)catalizador podemos mencionar que, ha sido empleado como catalizador en las reacciones de Friedel-Crafts,²¹⁸ en la reacción de reducción de oxígeno²¹⁹ y, por supuesto, como catalizador en la fotoelectrólisis del agua.¹⁹⁹

Presenta una estructura laminar, similar a la del grafito.²²⁰ En un principio se consideraba que en una lámina de CN podían encontrarse redes covalentes tanto de triazina como de tri-s-triazina (heptazina) generando una geometría de dos dimensiones, ver Fig. 1.22. En la actualidad, se ha demostrado que la tri-s-triazina presenta mayor estabilidad.^{163,199}

Respecto a su estequiometría, es difícil predecir su composición exacta debido a su relativamente baja cristalinidad (alto grado de desorden).¹⁶² En este sentido, hay muchas maneras de sustituir carbono por nitrógeno de manera regular en una estructura de grafito, por lo que el nombre de nitruro de carbono puede representar a una amplia familia de compuestos relacionados (por ejemplo con las siguientes estequiometrías, C_3N_4 , C_3N_3 , C_5N , etc.).²²¹

Desde un punto de vista histórico la primera publicación sobre el CN data de 1834, cuando Berzelius y Liebig reportaron algunos de sus precursores y descubrieron la melanina, el melem y el melon como compuestos basados en moléculas de triazina y heptazina.²²² No obstante, no fue hasta 1922 que Franklin²²³ estudió la estructura del compuesto aunque, debido a las limitaciones tecnológicas de la época, el estudio era ambiguo. Finalmente, Pauling y Sturdivant,²²⁴ reportaron en 1937, a partir de un estudio cristalográfico de rayos X, que su estructura se basaba en unidades coplanares de tri-s-triazina.

Tras estos primeros estudios, el nitruro de carbono pasó al olvido durante un largo periodo de tiempo, debido principalmente a que es insoluble en la mayoría de disolventes.²²⁵ No fue hasta 1996, que debido al muy alto módulo de dureza esperado a partir de cálculos teóricos para la fase cúbica,²²⁶ que el CN resurgió. Fue utilizado por primera vez como fotocatalizador para la generación de hidrógeno en 2009 por Wang y colaboradores.²²⁷ A partir de entonces, se han publicado cientos de trabajos sobre su rol en fotocátalisis y como fotocátodo,^{199,228,229} así como sobre diferentes estrategias de mejora.^{198,230} No obstante, no existe ningún trabajo publicado hasta ahora sobre su aplicación como fotocátodo en una célula tándem fotoelectroquímica estable para la generación de hidrógeno.

Dentro de las estrategias de mejora, el objetivo perseguido ha sido principalmente, incrementar la limitada fotoactividad del CN a través de rutas tendentes a disminuir la recombinación de portadores e incrementar la absorción de luz.²³¹ Para ello, se ha recurrido a estrategias tales como:

- Dopado con especies metálicas y no metálicas,²³² entre las que destacan el oxígeno,²³³ cobalto,²³⁴ grafeno,²³⁵ por mencionar unas cuantas.
- Copolimerización con otros compuestos orgánicos,²³⁶⁻²³⁸ por ejemplo, con 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico-dianhídrido,²³⁹ 2,4,6-triaminopirimidina,²⁴⁰ y 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo.¹⁹⁹
- Modificación superficial a través del uso de heterouniones,^{241,242} tanto con semiconductores inorgánicos,²⁴³⁻²⁴⁵ como con orgánicos.^{246,247}
- Nanoestructuración.²⁴⁸

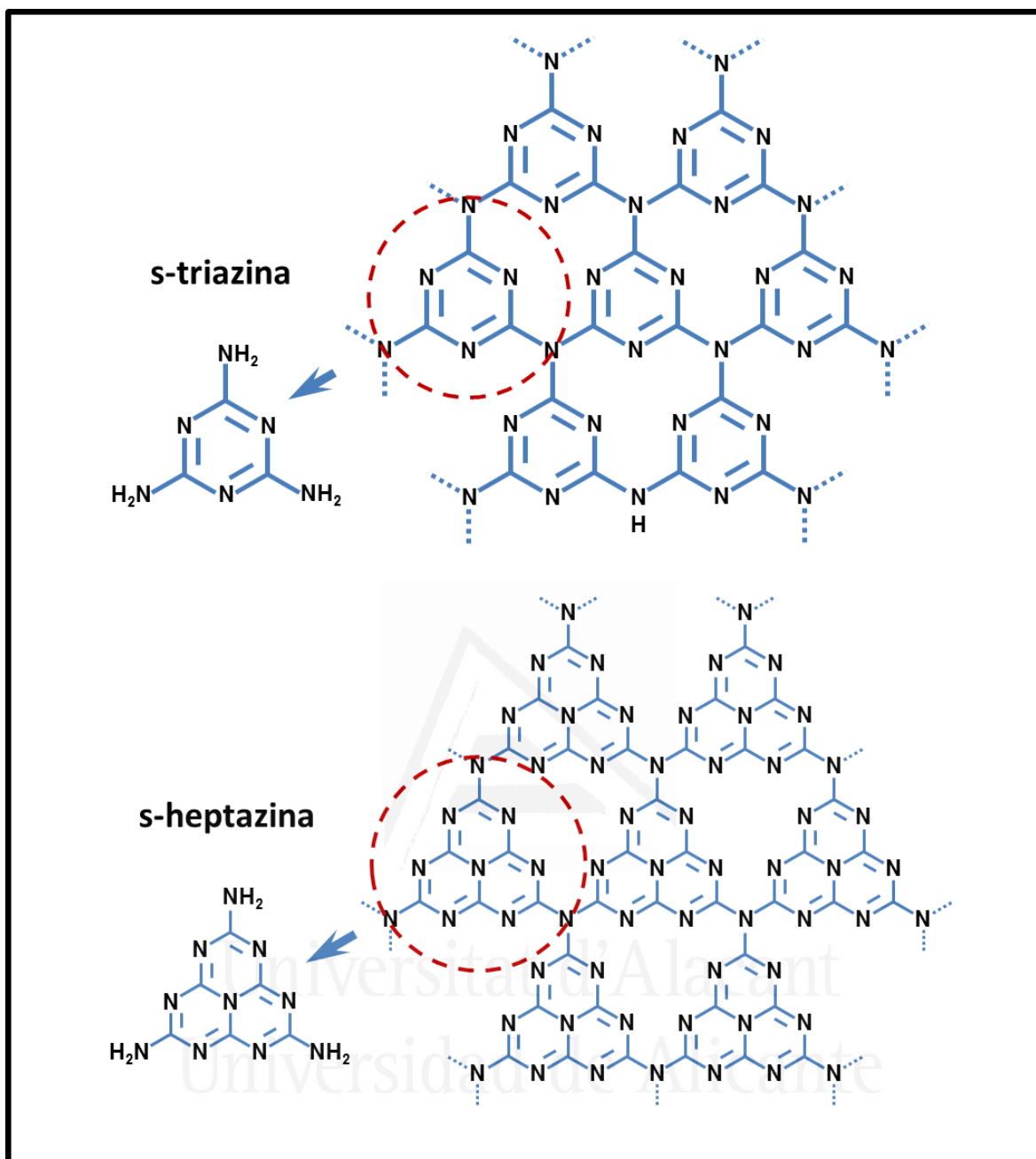


Fig. 1.22 Diagrama esquemático de las estructuras de las unidades de s-heptazina y s-triazina.

1.6.3. Fotoánodos.

Los fotoánodos deben ser semiconductores tipo n, tal y como se explicó en la sección 1.3. Generalmente, están basados en óxidos metálicos que, como consecuencia de sus vacantes de oxígeno, presentan de manera intrínseca sitios donadores de electrones; tal es el caso del TiO_2 ($\sim 3\text{-}3.2$ eV),²⁴⁹ Fe_2O_3 (~ 2.2 eV), WO_3 (~ 2.6 eV) y BiVO_4 (~ 2.4 eV), por mencionar los más importantes.²⁵⁰⁻²⁵² Los fotoánodos incluyen tanto óxidos binarios como óxidos ternarios, aunque también hay estudios con óxidos de otras estequiometrías e incluso fotoánodos que no son óxidos.

El TiO_2 ha sido y es uno de los óxidos más importantes en fotoelectroquímica de semiconductores.^{171,253} De hecho, en el primer trabajo de fotoelectrólisis del agua en 1972,⁶⁹ se utilizó como fotoánodo TiO_2 .²⁵⁴ Sus propiedades: una anchura de banda prohibida de 3.0-3.2 eV, su excelente estabilidad química en medio acuoso ácido y básico,²⁵⁵ su carácter tipo n, su no toxicidad y su bajo coste, le han convertido en un candidato conveniente para aplicaciones como fotoánodo. Sin embargo, presenta dos limitaciones principales: una absorción reducida de luz solar y una recombinación significativa.^{256,257} Se han implementado algunas estrategias de mejora como son el dopado,^{258,259} modificaciones superficiales,^{260,261} el acoplamiento con semiconductores de banda prohibida más estrecha,^{262,263} etc.

La hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,²⁶⁴ es otro óxido binario bastante utilizado como fotoánodo debido principalmente a su carácter tipo n, su buena estabilidad en medio acuoso neutro y básico, su abundancia en la corteza terrestre, su no toxicidad y su relativamente bajo valor de anchura de banda prohibida (~ 2.2 eV).²⁶⁵ No obstante, su desempeño se ve limitado por su bajo coeficiente de absorción, su baja conductividad eléctrica y una recombinación importante.^{266,267} Sin embargo, ante estas limitaciones, algunas de las estrategias de mejora que se han implementado son la optimización de la morfología y de la composición.^{268,269} Al variar la morfología se pretende reducir las distancias que los huecos necesitan viajar (para alcanzar la interfase semiconductor - electrolito) y con los cambios de composición se busca reducir la densidad de estados superficiales que provocan recombinación

e incrementar las propiedades de transporte de carga, así como el carácter n del material.

Finalmente, dentro de los óxidos binarios más utilizados, encontramos el caso del WO_3 ,²⁷⁰ que es un semiconductor tipo n que ha sido estudiado para aplicaciones en dispositivos fotoelectroquímicos como una posible alternativa a los fotoánodos de TiO_2 desde la segunda mitad de los 70.²⁵¹ Es uno de los pocos óxidos estable en medio acuoso ácido, además de que no es tóxico y sus precursores no suelen ser caros.⁷⁷ Presenta una anchura de banda prohibida de aproximadamente 2.6 – 2.7 eV y su banda de valencia está localizada a un potencial suficientemente positivo como para sostener la fotooxidación del agua.²⁷¹ Sin embargo, también presenta algunas desventajas, como el hecho de que sea inestable a $\text{pH}>4$,²⁷² y que se necesite un espesor relativamente grande para poder absorber una fracción significativa de luz solar. No obstante, se han implementado estrategias de mejora como son la manipulación morfológica,²⁷³ el dopado elemental,^{274,275} el uso de heterouniones,²⁷⁶ etc.

Entre los óxidos ternarios más destacados, tenemos los siguientes: BiVO_4 ,²⁷⁷ FeVO_4 , CuWO_4 y Bi_2WO_6 .^{250,251,278} El BiVO_4 es un semiconductor tipo n con una anchura de banda prohibida de aproximadamente 2.4 eV y posiciones favorables de sus bandas.^{279,280} Sin embargo, presenta dos grandes inconvenientes. El primero es que sus valores de IPCE son muy bajos a potenciales bajos, lo que supone una gran desventaja para aplicaciones de fotodisociación del agua. El segundo es el problema de estabilidad de la fotocorriente, ya que se ha demostrado que después de hora y media de iluminación su respuesta disminuye cerca de un 75%.²⁸¹ Se han empleado algunas estrategias de mejora para incrementar la respuesta del BiVO_4 , podemos indicar que entre las que destacan, el control morfológico (variando el tamaño y forma de las partículas y mejorando la conductividad entre ellas),²⁸² la implementación de catalizadores,²⁸³ la incorporación de capas entre el sustrato y el BiVO_4 que colaboren en una separación eficiente de electrones y huecos,^{284,285} etc. Respecto al FeVO_4 , podemos indicar que se trata de un semiconductor tipo n con un valor de anchura de banda prohibida de 2.06 eV, que se caracteriza por una toxicidad relativamente baja y por estar compuesto por elementos abundantes en

la corteza terrestre, además de presentar una estabilidad química aceptable en electrolitos acuosos.

Por otro lado, el CuWO_4 es un semiconductor tipo n, cuyo valor de anchura de banda prohibida es de aproximadamente 2.3 eV.²⁸⁶ La posición de su banda de conducción es comparable con la del WO_3 . Sin embargo, su banda de valencia está localizada a potenciales menos positivos que en el caso del WO_3 . El CuWO_4 presenta dos ventajas frente al WO_3 : la primera es que absorbe una mayor porción de luz visible como consecuencia de tener un valor de anchura de banda prohibida más pequeño y, la segunda, es que no se degrada tras largos periodos de iluminación en pH neutro.²⁸⁷ No obstante, uno de los principales inconvenientes de este material es que únicamente es estable en medio neutro, por lo que su aplicación a gran escala se ve limitada.²⁸⁸ Asimismo, presenta un proceso de separación de carga ineficiente ante lo que se han implementado estrategias de control de morfología como, por ejemplo, la generación de nanoestructuras tridimensionales.²⁸⁹ Además, debido a que su aplicación como fotoánodo es relativamente nueva, existe poca información publicada sobre sus propiedades fotoelectroquímicas.^{286,290,291}

Finalmente, el Bi_2WO_6 es otro óxido ternario que ha demostrado potencial como fotoánodo debido principalmente a su valor de anchura de banda prohibida de aproximadamente 2.7 – 2.8 eV y a su carácter tipo n.²⁸⁶ Sin embargo, sus electrones no son lo suficientemente reductores como para obtener H_2 , por lo que se hace necesaria la aplicación de un voltaje externo. Se han publicado algunos trabajos de mejora de sus propiedades como fotoánodo, por ejemplo variando su morfología.²⁹² No obstante, es evidente que debido a su relativamente nueva aparición en el campo de la fotoelectroquímica, es necesario investigar más profundamente estrategias de mejora para su aplicación como fotoánodo.

1.6.3.1. WO₃.

El WO₃ es un material muy versátil que presenta diversas aplicaciones en electrocatálisis,²⁹³ catálisis,²⁹⁴ diseño de sensores de gas,²⁹⁵ como material electrocrómico,^{296,297} y, por supuesto, en fotoelectrólisis del agua.²⁹⁸

Como se comentó brevemente en la sección 1.6.3., es un semiconductor que ha sido utilizado como fotoánodo debido principalmente a su carácter tipo n y a que presenta una anchura de banda prohibida de aproximadamente 2.6 – 2.7 eV. Respecto a su estructura cristalina, la fase monoclinica es la que ha sido reportada como más activa para la fotooxidación del agua.²⁹⁹ Su celda unitaria consiste en 8 átomos de wolframio y 24 átomos de oxígeno, donde los átomos de wolframio se encuentran hexacoordinados (ver Fig. 1.23).

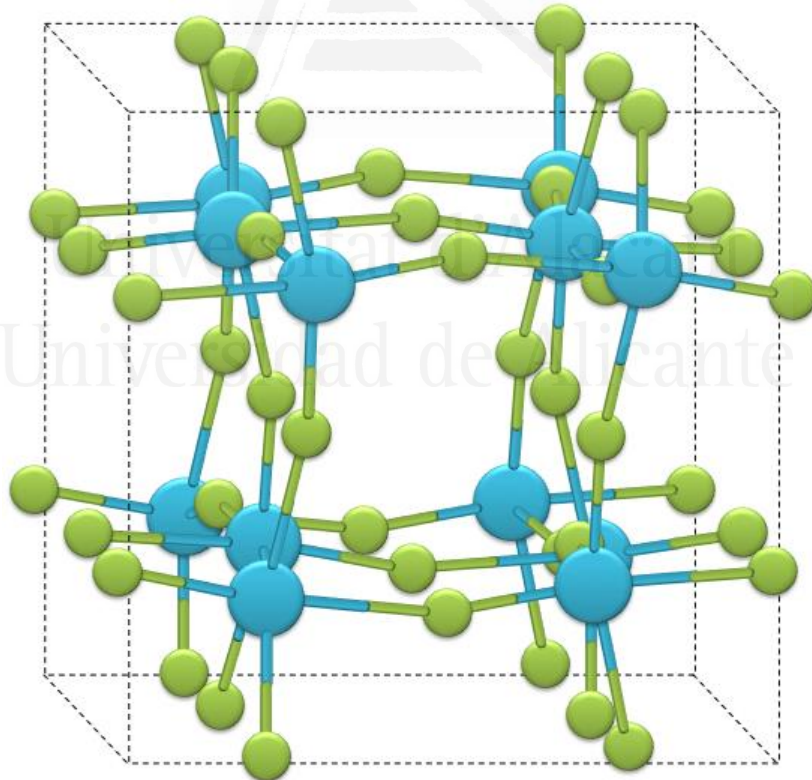


Fig. 1.23. Estructura cristalina monoclinica del WO₃, donde los átomos de W y O vienen representados por esferas azules y verdes, respectivamente.

El sólido estequiométrico está constituido formalmente por especies W^{6+} y O^{2-} . No obstante, el sólido no estequiométrico se caracteriza por la existencia de vacantes de oxígeno y, como consecuencia, presenta de manera intrínseca donadores de electrones que le confieren su carácter tipo n. Asimismo, cabe destacar que su banda de valencia consiste principalmente en orbitales $O2p$, mientras que su banda de conducción tiene un carácter predominantemente $W3d$.⁷⁷

Por otro lado, el WO_3 , a diferencia de otros semiconductores clásicos, presenta electrocromismo.³⁰⁰ Esto se traduce en que, en función del potencial aplicado, el material presentará una determinada coloración (pasando desde una tonalidad amarillenta hasta una azul). Este efecto puede ser referido al siguiente proceso redox:



donde M^+ representa un catión monovalente (H^+ , Li^+ , Na^+ o K^+) y el producto de la reacción es un bronce de tungsteno.³⁰¹

La primera publicación sobre este material data de 1929, cuando Dunn³⁰² demostró la existencia del WO_3 a través de la oxidación del tungsteno. Posteriormente, la primera publicación referente a sus propiedades ópticas y fotoeléctricas corresponde a Deb en el año de 1972.³⁰³ Pocos años más tarde, en 1976, Butler y colaboradores³⁰⁴ demostraron que el trióxido de tungsteno es un fotoánodo estable para la fotooxidación del agua. A partir de entonces, se han publicado cientos de trabajos sobre su rol como fotoánodo, así como sobre estrategias de mejora. No obstante, no existe ningún trabajo publicado hasta ahora sobre su incorporación como fotoánodo en una célula tandem fotoelectroquímica estable para la generación de hidrógeno.

En cuanto a las estrategias de mejora, cabe destacar que el WO_3 es inestable termodinámicamente en electrolitos con pH mayor que 4 debido a que los iones OH^- inducen su disolución química, lo que se une al hecho de que el material sufre fotocorrosión inducida por las especies peroxo formadas durante la oxidación del

agua.²⁷² Como resultado, algunas de las rutas publicadas para mejorar su fotoestabilidad han consistido en el depósito de capas de catalizadores basados en metales como el cobalto o el manganeso.³⁰⁵ Sin embargo, a pesar de que el depósito cumple con sus objetivos, bloquea parte de la luz que debe ser absorbida por el WO_3 disminuyendo su fotoactividad. Ante esta problemática, se ha demostrado que la creación de vacantes de oxígeno en el WO_3 , mejora su fotoactividad para la oxidación de agua y, además, ayuda a estabilizarlo sin necesidad de recurrir a capas de co-catalizadores.³⁰⁶

También se han implementado estrategias para incrementar la absorbancia y el transporte de carga, factores que también son determinantes en la aplicación de un material como fotoánodo. Estas estrategias han consistido en tener un control absoluto de la morfología, persiguiendo como objetivo la creación de estructuras específicas como las constituidas por nanohilos o por nanohojuelas, entre otras.²⁷³

Existe otro tipo de método de mejora que consiste en encontrar el punto óptimo entre la temperatura de sinterizado y el grado de cristalinidad del WO_3 . Se ha encontrado que no necesariamente se tiene mayor fotorespuesta a mayor cristalinidad, sino que existe una temperatura de sinterizado (que no necesariamente debe ser una temperatura alta) en la que la respuesta del fotoánodo es óptima.³⁰⁷

Finalmente, el dopado es otra estrategia para mejorar el desempeño del WO_3 . Entre los dopantes empleados figuran: Ti,³⁰⁸ Ga,³⁰⁹ Sm,³¹⁰ Yb,²⁷⁴ Fe,³¹¹ Ni,³¹² C,³¹³ Te.³¹⁴ Destacan los trabajos que utilizan como dopantes Ti o Sm, dado que muestran una disminución significativa del grado de recombinación, mejorando así el desempeño del WO_3 como material fotoelectrónico.

1.7. Objetivos.

1.7.1. Objetivo general.

En esta tesis doctoral se pretende diseñar una célula tandem fotoelectroquímica estable para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares. Los objetivos particulares implicados en la realización de este objetivo general, se resumen en el apartado 1.7.2.

1.7.2. Objetivos particulares.

1. Investigar al menos un óxido ternario de estructura ABO_2 (delafositas), así como nitruro de carbono para su aplicación como material electródico de fotocátodos. Estudiar la reacción de fotogeneración de hidrógeno sobre los mismos en función de su morfología. Estudiar posibles modificaciones a nivel de superficie para aumentar la fotorespuesta de estos materiales.
2. Sobre los mismos electrodos del objetivo 1, analizar el efecto del pH y composición del electrolito. Optimizar el rendimiento de los fotocátodos, así como su estabilidad.
3. En función del fotocátodo encontrado, hallar un fotoánodo acorde con las necesidades del sistema para satisfacer criterios como estabilidad, funcionamiento y viabilidad económica.
4. Optimizar las condiciones de preparación de los fotoánodos e investigar estrategias de mejora, tales como el dopado con metales.
5. Diseñar una célula tandem fotoelectroquímica de dos compartimentos con los fotoelectrodos más eficientes, empleando la configuración fotocátodo/fotoánodo.
6. Demostrar que la célula tandem fotoelectroquímica es estable y genera hidrógeno.

1.8. Referencias.

- (1) Krol, R. Van De; Grätzel, M. *Photoelectro-chemical Hydrogen Production*; Springer: New York, 2012.
- (2) Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577–3613.
- (3) IPCC. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Team, Core Writing, Pachauri, R.K., Meyer, L.A., Eds.: Geneva, Switzerland, 2014.
- (4) Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A.; Jones, C. W. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11840–11876.
- (5) Nocera, D. G. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 993.
- (6) Sartbaeva, A.; Kuznetsov, V. L.; Wells, S. A.; Edwards, P. P. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 79–85.
- (7) Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G.; Ghirardi, M.; Gunner, M. R.; Junge, W.; Kramer, D. M.; Melis, A.; Moore, T. a; Moser, C. C.; Nocera, D. G.; Nozik, A. J.; Ort, D. R.; Parson, W. W.; Prince, R. C.; Sayre, R. T. *Science.* **2011**, *332*, 805–809.
- (8) Frei, H.; Berkeley, L. *Photoelectrochemical Water Splitting. Materials, Processes and Architectures*; RSC Energy and Environment Series: Cambridge, 2013.
- (9) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729.
- (10) Prévot, M. S.; Sivula, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17879–17893.
- (11) Zou, X.; Zhang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5148–5180.
- (12) Bornoz, P.; Abdi, F. F.; Tilley, S. D.; Dam, B.; Van De Krol, R.; Grätzel, M.; Sivula, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16959–16966.
- (13) Kang, D.; Kim, T. W.; Kubota, S. R.; Cardiel, A. C.; Cha, H. G.; Choi, K.-S.; Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. a.; Lewis, N. S.; Minggu, L. J.; Wan Daud, W. R.; Kassim, M. B.; Kim, J. H.; Kaneko, H.; Minegishi, T.; Kubota, J.; Domen, K.; Lee, J. S. *Chem. Rev.* **2010**, *35*, 5233–5244.
- (14) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- (15) McKone, J. R.; Lewis, N. S.; Gray, H. B. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 407–414.
- (16) Faunce, T. A.; Lubitz, W.; Rutherford, A. W. (Bill); MacFarlane, D.; Moore, G. F.; Yang, P.; Nocera G., D.; Nocera, D. G.; Moore, T. A.; Gregory, D. H.; Fukuzumi, S.; Yoon, K. B.; Armstrong, F. A.; Wasielewski, M. R.; Styring, S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 695–698.
- (17) Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M. *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: New York, 2010.
- (18) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; PEARSON Prentice Hall: London, 2005.
- (19) Lüth, H. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*; Springer: Berlin, 2010.
- (20) Pleskov, Y. V.; Gurevich, Y. Y. *Semiconductor Photoelectrochemistry*; Consultants Bureau: New

- York, 1986.
- (21) X. Tan, M.; E. Laibins, P.; T. Nguyen, S.; M. Kesselman, J.; E. Stantion, C.; S. Lewis, N. *Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry*; John Wiley & Sons: U.S.A., 1994.
- (22) Sze, S. M.; Kwok, K. *Physics of Semiconductor Devices*; Wiley-Interscience: New Jersey, 2007.
- (23) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Harcourt College: Orlando, 1976.
- (24) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (25) Lewis, N. S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6900–6911.
- (26) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858.
- (27) Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier: Amsterdam, 2007.
- (28) Wolfgang, S. *Interfacial Electrochemistry*; Oxford University Press: New York, 1996.
- (29) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- (30) Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1050–1055.
- (31) Gerischer, H. *Surf. Sci.* **1969**, *18*, 97–122.
- (32) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68.
- (33) Bard, A. J.; Bocarsly, A. B.; Fan, F.-R. F.; Walton, E. G.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3671–3677.
- (34) Giménez, S.; Bisquert, J. *Photoelectrochemical solar fuel production: From basic principles to advanced devices*; Springer: Switzerland, 2016.
- (35) Schottky, W. *Zeitschrift für Phys.* **1939**, *113*, 367.
- (36) Schottky, W. *Naturwissenschaften* **1938**, *26*, 843.
- (37) Mott, N. F. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1938**, *34*, 568–572.
- (38) Mott, N. F. *R. Soc. London* **1939**, *171*, 27–38.
- (39) Bard, A. J.; Memming, R.; Miller, B. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 569–596.
- (40) Sivula, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1624–1633.
- (41) Pleskov, Y. V.; Myamlin, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **1963**, *32*, 207–223.
- (42) Kamat, P. V.; Tvrđy, K.; Baker, D. R.; Radich, J. G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6664–6688.
- (43) Nozik, A. J.; Memming, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13061–13078.
- (44) Gerischer, H. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1677–1699.
- (45) Waagele, M. M.; Chen, X.; Herlihy, D. M.; Cuk, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10632–10639.
- (46) Zhang, Z.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5520–5551.
- (47) Gerischer, H. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 1174–1182.
- (48) Choi, K. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2244–2250.
- (49) Gomes, W. P.; Cardon, F. *Prog. Surf. Sci.* **1982**, *12*, 155–216.
- (50) Nozik, A. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1978**, *29*, 189–222.
- (51) Su, J.; Vayssieres, L. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 121–135.
- (52) Weber, M. F.; Dignam, M. J. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1258.
- (53) Bisquert, J.; Cendula, P.; Bertoluzzi, L.; Gimenez, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 205–207.
- (54) Thorne, J. E.; Li, S.; Du, C.; Qin, G.; Wang, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4083–4088.
- (55) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2015.
- (56) Berger, T.; Monllor-Satoca, D.; Jankulovska, M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *ChemPhysChem*

- 2012**, *13*, 2824–2875.
- (57) Kelly, J. J.; Vanmaekelbergh, D. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2773–2780.
- (58) Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68.
- (59) Dloczik, L.; Ieperuma, O.; Lauermann, I.; Peter, L. M.; Ponomarev, E. A.; Redmond, G.; Shaw, N. J.; Uhlendorf, I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10281–10289.
- (60) Södergren, S.; Hagfeldt, A.; Jörge, O.; Lindquist, S.-E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5552–5556.
- (61) Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 489–494.
- (62) Gärtner, W. W. *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 84–87.
- (63) Rossmeisl, J.; Qu, Z. W.; Zhu, H.; Kroes, G. J.; Nørskov, J. K. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83–89.
- (64) Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 254–260.
- (65) Levie, R. J. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *476*, 92–93.
- (66) Zhang, K.; Ma, M.; Li, P.; Wang, D. H.; Park, J. H. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600602–1600618.
- (67) Bequerel, E. *C. R. Acad. Sci.* **1839**, *9*, 145–149.
- (68) Gurney, R. W.; Mott, F. R. S. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1938**, *164*, 151–167.
- (69) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (70) Kalyanasundaram, K. *Sol. Cells* **1985**, *15*, 93–156.
- (71) Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W. G. *J. physics. Condens. matter* **2012**, *24*, 195503–195509.
- (72) Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Electrochem. commun.* **2005**, *7*, 1218–1224.
- (73) Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Cab, C.; de Coss, R.; Oskam, G. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 145605–145615.
- (74) Monllor-Satoca, D.; Borja, L.; Rodes, A.; Gómez, R.; Salvador, P. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2540–2551.
- (75) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201–262.
- (76) Huang, Z. F.; Song, J.; Pan, L.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5309–5327.
- (77) Janáky, C.; Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Huda, M. N. *Catal. Today* **2013**, *199*, 53–64.
- (78) Barroso, M.; Pendlebury, S. R.; Cowan, A. J.; Durrant, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2724.
- (79) Tallarida, M.; Das, C.; Cibrev, D.; Kukli, K.; Tamm, A.; Ritala, M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R.; Leskelä, M.; Schmeisser, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3582–3587.
- (80) Malviya, K. D.; Dotan, H.; Shlenkevich, D.; Tsyganok, A.; Mor, H.; Rothschild, A. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3091–3099.
- (81) Han, C.; Yang, M.-Q.; Weng, B.; Xu, Y.-J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16891–16903.
- (82) Tao, P.; Guo, W.; Du, J.; Tao, C.; Qing, S.; Fan, X. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *478*, 172–180.
- (83) Chou, H. T.; Hsu, H. C. *Solid. State. Electron.* **2016**, *116*, 15–21.
- (84) Qiu, Y.; Yan, K.; Deng, H.; Yang, S. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 407–413.
- (85) Pinheiro, A. N.; Firmiano, E. G. S.; Rabelo, A. C.; Dalmaschio, C. J.; Leite, E. R. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 2029–2036.

- (86) Thampi, K. R.; Rao, M. S.; Schwarz, W.; Grätzel, M.; Kiwi, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 1703–1712.
- (87) El Zayat, M. Y.; Saed, A. O.; El-Dessouki, M. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23*, 259–266.
- (88) Simpson, B. H.; Rodríguez-López, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14865–14868.
- (89) Iwashina, K.; Kudo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13272–13275.
- (90) Boettcher, S. W.; Warren, E. L.; Putnam, M. C.; Santori, E. A.; Turner-Evans, D.; Kelzenberg, M. D.; Walter, M. G.; McKone, J. R.; Brunschwig, B. S.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1216–1219.
- (91) Babenko, S. D.; Balakai, A. A.; Lavrushko, A. G.; Ponomarev, E. A.; Simbirtseva, G. V. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 175–177.
- (92) Mayer, M. T.; Du, C.; Wang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12406–12409.
- (93) Sun, K.; Kuang, Y.; Verlage, E.; Brunschwig, B. S.; Tu, C. W.; Lewis, N. S. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402276–1402284.
- (94) Schneemeyer, L. F.; Miller, B. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *129*, 1977–1981.
- (95) Hens, Z.; Gomes, W. P. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7725–7734.
- (96) Wood, B. C.; Schwegler, E.; Choi, W. I.; Ogitsu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15774–15783.
- (97) Liu, C.; Sun, J.; Tang, J.; Yang, P. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5407–5411.
- (98) Vanmaekelbergh, D.; Ern , B. H.; Cheung, C. W.; Tjerkstra, R. W. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 689–698.
- (99) Strandwitz, N. C.; Turner-Evans, D. B.; Tamboli, A. C.; Chen, C. T.; Atwater, H. A.; Lewis, N. S. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1109–1116.
- (100) Wang, H.; Turner, J. A. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1802–1805.
- (101) Gu, J.; Yan, Y.; Young, J. L.; Steirer, K. X.; Neale, N. R.; Turner, J. A. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 456–462.
- (102) Britto, R. J.; Benck, J. D.; Young, J. L.; Hahn, C.; Deutsch, T. G.; Jaramillo, T. F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2044–2049.
- (103) Wang, X.; Liow, C.; Qi, D.; Zhu, B.; Leow, W. R.; Wang, H.; Xue, C.; Chen, X.; Li, S. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3506–3512.
- (104) Xiao, F.-X.; Miao, J.; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1559–1569.
- (105) Wang, G.; Yang, X.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1088–1092.
- (106) Amelia, M.; Lincheneau, C.; Silvi, S.; Credi, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5728–5743.
- (107) Tsai, K.-A.; Hsu, Y.-J. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 271–278.
- (108) Ai, G.; Mo, R.; Xu, H.; Chen, Q.; Yang, S.; Li, H.; Zhong, J. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 5–11.
- (109) Takahashi, M.; Uosaki, K.; Kita, H. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 266–271.
- (110) Montiel-Santill n, T.; Solorza-Feria, O.; Sánchez-Soriano, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 461–464.
- (111) Qui nero, J.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194*, 141–149.
- (112) Luo, W.; Wang, Z.; Wan, L.; Li, Z.; Yu, T.; Zou, Z. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 405402–405409.
- (113) Rao, P. M.; Cai, L.; Liu, C.; Cho, I. S.; Lee, C. H.; Weisse, J. M.; Yang, P.; Zheng, X. *Nano Lett.*

- 2014**, 14, 1099–1105.
- (114) Kim, C. W.; Son, Y. S.; Kang, M. J.; Kim, D. Y.; Kang, Y. S. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1501754–1501760.
- (115) Jeong, H. W.; Jeon, T. H.; Jang, J. S.; Choi, W.; Park, H. J. *Phys. Chem. C* **2013**, 117, 9104–9112.
- (116) Banerjee, S.; Mohapatra, S. K.; Misra, M. *Chem. Commun.* **2009**, 7, 7137–7137.
- (117) Kim, E. S.; Nishimura, N.; Magesh, G.; Kim, J. Y.; Jang, J. W.; Jun, H.; Kubota, J.; Domen, K.; Lee, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5375–5383.
- (118) Hou, J.; Yang, C.; Cheng, H.; Jiao, S.; Takeda, O.; Zhu, H. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3758–3768.
- (119) Hou, J.; Cheng, H.; Takeda, O.; Zhu, H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1348–1357.
- (120) Fu, G.; Yan, S.; Yu, T.; Zou, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107, 171902–171907.
- (121) Feng, J.; Cao, D.; Wang, Z.; Luo, W.; Wang, J.; Li, Z.; Zou, Z. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20, 16384–16390.
- (122) Seo, J.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Hisatomi, T.; Shibata, N.; Minegishi, T.; Domen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 12780–12783.
- (123) Ding, C.; Qin, W.; Wang, N.; Liu, G.; Wang, Z.; Yan, P.; Shi, J.; Li, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 15608–15614.
- (124) Pilli, S. K.; Deutsch, T. G.; Furtak, T. E.; Turner, J. a.; Brown, L. D.; Herring, A. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7032–7039.
- (125) Higashi, M.; Domen, K.; Abe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 6968–6971.
- (126) Bard, A. J.; Fox, A. M. *Acc. Chem Res.* **1995**, 28, 141–145.
- (127) Berglund, S. P.; Rettie, A. J. E.; Hoang, S.; Mullins, C. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 7065–7075.
- (128) Minggu, L. J.; Wan Daud, W. R.; Kassim, M. B. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 5233–5244.
- (129) Huang, Q.; Ye, Z.; Xiao, X. J. *Mater. Chem. A* **2015**, 3, 15824–15837.
- (130) Díez-García, M. I.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *ChemSusChem* **2016**, 9, 1504–1512.
- (131) Ida, S.; Yamada, K.; Matsunaga, T.; Hagiwara, H.; Matsumoto, Y.; Ishihara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17343–17345.
- (132) Kim, J. H.; Kaneko, H.; Minegishi, T.; Kubota, J.; Domen, K.; Lee, J. S. *ChemSusChem* **2016**, 9, 61–66.
- (133) Bai, Z.; Zhang, Y. *J. Alloy. Comp.* **2017**, 698, 133–140.
- (134) Chen, Z.; Jaramillo, T. F.; Deutsch, T. G.; Kleiman-Shwarscstein, A.; Forman, A. J.; Gaillard, N.; Garland, R.; Takanabe, K.; Heske, C.; Sunkara, M.; McFarland, E. W.; Domen, K.; Miller, E. L.; Turner, J. a.; Dinh, H. N. *J. Mater. Res.* **2009**, 25, 3–16.
- (135) Wang, Z.; Roberts, R. R.; Naterer, G. F.; Gabriel, K. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 16287–16301.
- (136) Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1999–2017.
- (137) Döscher, H.; Geisz, J. F.; Deutsch, T. G.; Turner, J. A. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2951–2956.
- (138) Dotan, H.; Mathews, N.; Hisatomi, T.; Grätzel, M.; Rothschild, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5,

- 3330–3334.
- (139) Passalacqua, R.; Perathoner, S.; Centi, G. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 219–240.
- (140) Ohashi, K.; McCann, J.; Bockris, J. O. *Nature* **1977**, *266*, 610–611.
- (141) Licht, S.; Wang, B.; Mukerji, S.; Soga, T.; Umeno, M.; Tributsch, H. J. *Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8920–8924.
- (142) Khaselev, O.; Turner, J. A. *Science*. **1998**, *280*, 425.
- (143) Khaselev, O.; Bansal, A.; Turner, J. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 127–132.
- (144) Abdi, F. F.; Han, L.; Smets, A. H. M.; Zeman, M.; Dam, B.; Krol, R. Van De. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2195.
- (145) Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G. *Science*. **2011**, *334*, 645–649.
- (146) Cox, C. R.; Lee, J. Z.; Nocera, D. G.; Buonassisi, T. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 14057–14061.
- (147) Sun, K.; McDowell, M. T.; Nielander, A. C.; Hu, S.; Shaner, M. R.; Yang, F.; Brunshwig, B. S.; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 592–598.
- (148) Shi, Y.; Gimbert-Suriñach, C.; Han, T.; Berardi, S.; Lanza, M.; Llobet, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 696–702.
- (149) Kargar, A.; Sun, K.; Jing, Y.; Choi, C.; Jeong, H.; Jung, G. Y.; Jin, S.; Wang, D. *ACS Nano* **2013**, *7*, 9407–9415.
- (150) Feng, X.; Chen, Y.; Qin, Z.; Wang, M.; Guo, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 18089–18096.
- (151) Ng, Y. H.; Iwase, A.; Kudo, A.; Amal, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2607–2612.
- (152) Hu, S.; Xiang, C.; Haussener, S.; Berger, A. D.; Lewis, N. S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2984–2993.
- (153) Bolton, J. R.; Strickler, S. J.; Connolly, J. S. *Nature* **1985**, *316*, 495–500.
- (154) Li, J.; Wu, N. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1360–1384.
- (155) Joshi, U. A.; Palasyuk, A.; Arney, D.; Maggard, P. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2719–2726.
- (156) Brillet, J.; Cornuz, M.; Formal, F. Le; Yum, J.-H.; Grätzel, M.; Sivula, K. *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 17–24.
- (157) Van de Krol, R.; Liang, Y.; Schoonman, J. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2311–2320.
- (158) Alexander, B. D.; Kulesza, P. J.; Rutkowska, I.; Solarzka, R.; Augustynski, J. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2298–2303.
- (159) Bonomo, M.; Dini, D. *Energies* **2016**, *9*, 373–405.
- (160) Yu, M.; Draskovic, T. I.; Wu, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5026–5033.
- (161) Sullivan, I.; Zoellner, B.; Maggard, P. A. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5999–6016.
- (162) Ong, W. J.; Tan, L. L.; Ng, Y. H.; Yong, S. T.; Chai, S. P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7159–7329.
- (163) Dong, G.; Zhang, Y.; Pan, Q.; Qiu, J. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *20*, 33–50.
- (164) Wu, L.; Tsui, L.; Swami, N.; Zangari, G. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11551–11556.
- (165) Yang, C.; Tran, P. D.; Boix, P. P.; Bassi, P. S.; Yantara, N.; Wong, L. H.; Barber, J. *Nanoscale*

- 2014**, 6, 6506–6510.
- (166) Sowers, K. L.; Fillinger, A. J. *Electrochem. Soc.* **2009**, 156, 80–85.
- (167) Paracchino, A.; Brauer, J. C.; Moser, J. E.; Thimsen, E.; Graetzel, M. J. *Phys. Chem. C* **2012**, 116, 7341–7350.
- (168) Paracchino, A.; Mathews, N.; Hisatomi, T.; Stefik, M.; Tilley, S. D.; Grätzel, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8673–8681.
- (169) Guo, X.; Diao, P.; Xu, D.; Huang, S.; Yang, Y.; Jin, T.; Wu, Q.; Xiang, M.; Zhang, M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 7686–7696.
- (170) Morales-Guio, C. G.; Liardet, L.; Mayer, M. T.; Tilley, S. D.; Grätzel, M.; Hu, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, 54, 664–667.
- (171) Mavrokefalos, C. K.; Hasan, M.; Rohan, J. F.; Compton, R. G.; Foord, J. S. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 408, 125–134.
- (172) Díez-García, M. I.; Gómez, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 21387–21397.
- (173) Sekizawa, K.; Nonaka, T.; Arai, T.; Morikawa, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 10969–10973.
- (174) Cheng, X.; Chen, D.; Dong, W.; Zheng, F.; Fang, L.; Shen, M. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6346–6348.
- (175) Kezzim, A.; Nasrallah, N.; Abdi, A.; Trari, M. *Energy Convers. Manag.* **2011**, 52, 2800–2806.
- (176) Liu, Y.; He, H.; Li, J.; Li, W.; Yang, Y.; Li, Y.; Chen, Q. *RSC Adv.* **2015**, 5, 99378–99384.
- (177) Yao, Y.; Lu, F.; Zhu, Y.; Wei, F.; Liu, X.; Lian, C.; Wang, S. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 297, 224–233.
- (178) Taffa, D. H.; Dillert, R.; Ulpe, A. C.; Bauerfeind, K. C. L.; Bredow, T.; Bahnemann, D. W.; Wark, M. *J. Photonics Energy* **2017**, 7, 12009–12034.
- (179) Saadi, S.; Bouguelia, A.; Trari, M. *Sol. Energy* **2006**, 80, 272–280.
- (180) Díaz-García, A. K.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 19683–19687.
- (181) Herraiz-Cardona, I.; Fabregat-Santiago, F.; Renaud, A.; Julián-López, B.; Odobel, F.; Cario, L.; Jovic, S.; Giménez, S. *Electrochim. Acta* **2013**, 113, 570–574.
- (182) Read, C. G.; Park, Y.; Choi, K.-S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1872–1876.
- (183) Gu, J.; Yan, Y.; Krizan, J. W.; Gibson, Q. D.; Detweiler, Z. M.; Cava, R. J.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 830–833.
- (184) Prévot, M. S.; Guijarro, N.; Sivula, K. *ChemSusChem* **2015**, 8, 1359–1367.
- (185) Prévot, M. S.; Li, Y.; Guijarro, N.; Sivula, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 3018–3026.
- (186) Omeiri, S.; Bellal, B.; Bouguelia, A.; Bessekhoud, Y.; Trari, M. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, 13, 1395–1401.
- (187) Gu, J.; Wuttig, A.; Krizan, J. W.; Hu, Y.; Detweiler, Z. M.; Cava, R. J.; Bocarsly, A. B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 12415–12422.
- (188) Ma, Y.; Zhou, X.; Ma, Q.; Litke, A.; Liu, P.; Zhang, Y.; Li, C.; Hensen, E. J. M. *Catal. Letters* **2014**, 144, 1487–1493.
- (189) Zhang, P.; Shi, Y.; Chi, M.; Park, J.-N.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W.; Gao, L. *Nanotechnology* **2013**, 24, 345704–345712.
- (190) Maeda, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 2167–2173.

- (191) Yilmaz, P.; Yeo, D.; Chang, H.; Loh, L.; Dunn, S. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 345402–345411.
- (192) Díez-García, M. I.; Gómez, R. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2457–2463.
- (193) Zou, Z.; Arakawa, H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, *158*, 145–162.
- (194) Zhu, J.; Xiao, P.; Li, H.; Carabineiro, A. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16449–16465.
- (195) Cao, S.; Yu, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2101–2107.
- (196) Wang, X.; Blechert, S.; Antonietti, M. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1596–1606.
- (197) Xing, Z.; Chen, Z.; Zong, X.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6762–6764.
- (198) Fu, J.; Chang, B.; Tian, Y.; Xi, F.; Dong, X. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3083–3090.
- (199) Díaz-García, A. K.; Díez-García, M. I.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Electrochim. Acta* **2016**, *219*, 453–462.
- (200) Xu, Q.; Qian, X.; Qu, Y.; Hang, T.; Zhang, P.; Li, M.; Gao, L. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, 976–981.
- (201) Zheng, J. Y.; Song, G.; Kim, C. W.; Kang, Y. S. *Electrochim. Acta* **2012**, *69*, 340–344.
- (202) Lee, M.; Kim, D.; Yoon, Y. T.; Kim, Y. Il. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 3261–3266.
- (203) Tripathi, T. S.; Karppinen, M. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 1600341–1600348.
- (204) Xiong, D.; Chang, H.; Zhang, Q.; Tian, S.; Liu, B.; Zhao, X. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *347*, 747–754.
- (205) Ketir, W.; Bouguelia, A.; Trari, M. *Desalination* **2009**, *244*, 144–152.
- (206) Asemi, M.; Ghanaatshoar, M. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 6664–6672.
- (207) Nagarajan, R.; Duan, N.; Jayaraj, M. K.; Li, J.; Vanaja, K. A.; Yokochi, A.; Draeseke, A.; Tate, J.; Sleight, A. W. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 265–270.
- (208) Kimura, K.; Nakamura, H.; Kimura, S.; Hagiwara, M.; Kimura, T. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 107201–107205.
- (209) Buljan, A.; Alemany, P.; Ruiz, E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8060–8066.
- (210) Benko, F. A.; Koffyberg, F. P. *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 753–757.
- (211) Shannon, R. D.; Rogers, D. B.; Prewitt, C. T.; Gillson, J. L. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 723–727.
- (212) Zhao, F.; Li, G.; Liu, Y.; Lin, B. *Chinese J. Catal.* **2003**, *24*, 11–16.
- (213) Xiong, D.; Xu, Z.; Zeng, X.; Zhang, W.; Chen, W.; Xu, X.; Wang, M.; Cheng, Y.-B. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24760–24768.
- (214) Xiong, D.; Zhang, W.; Zeng, X.; Xu, Z.; Chen, W.; Cui, J.; Wang, M.; Sun, L.; Cheng, Y. B. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1432–1437.
- (215) Zhang, Y.; Schnepf, Z.; Cao, J.; Ouyang, S.; Li, Y.; Ye, J.; Liu, S. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–5.
- (216) Von Deak, D.; Singh, D.; Biddinger, E. J.; King, J. C.; Bayram, B.; Miller, J. T.; Ozkan, U. S. *J. Catal.* **2012**, *285*, 145–151.
- (217) Iwano, Y.; Kittaka, T.; Tabuchi, H.; Soukawa, M.; Kunitsugu, S.; Takarabe, K.; Itoh, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 7842–7844.
- (218) Chen, X.; Zhang, J.; Fu, X.; Antonietti, M.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11658–11659.
- (219) Su, F.; Mathew, S. C.; Lipner, G.; Fu, X.; Antonietti, M.; Blechert, S.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299–16301.
- (220) Yang, J.; Wu, X.; Li, X.; Liu, Y.; Gao, M.; Liu, X.; Kong, L.; Yang, S. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2011**, *105*, 161–166.

- (221) Wang, Y.; Wang, X.; Antonietti, M. *Angew. Rev.* **2012**, *51*, 68–89.
- (222) Liebing, J. V. *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 10.
- (223) Franklin, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486–509.
- (224) Sturdivant, J. H.; Pauling, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1937**, *23*, 615–620.
- (225) Zhao, Y.; Zhang, J.; Qu, L. *ChemNanoMat* **2015**, *1*, 298–318.
- (226) Teter, D. M.; Hemley, R. J. *Science.* **1996**, *271*, 53–55.
- (227) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- (228) Fan, X.; Zhang, L.; Wang, M.; Huang, W.; Zhou, Y.; Li, M.; Cheng, R.; Shi, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *182*, 68–73.
- (229) Qin, J.; Wang, S.; Ren, H.; Hou, Y.; Wang, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 1–8.
- (230) Chen, J.; Hong, Z.; Chen, Y.; Lin, B.; Gao, B. *Mater. Lett.* **2015**, *145*, 129–132.
- (231) Zheng, Y.; Lin, L.; Wang, B.; Wang, X. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 12868–12884.
- (232) Gao, J.; Wang, J.; Qian, X.; Dong, Y.; Xu, H.; Song, R.; Yan, C.; Zhu, H.; Zhong, Q.; Qian, G.; Yao, J. *J. Solid State Chem.* **2015**, *228*, 60–64.
- (233) Chen, H.; Yao, J.; Qiu, P.; Xu, C.; Jiang, F.; Wang, X. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *91*, 42–48.
- (234) Chen, P.; Li, K.; Yu, Y.; Zhang, W. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 608–615.
- (235) Cai, A.; Wang, Q.; Chang, Y.; Wang, X. *J. Alloys Compd.* **2017**, *692*, 183–189.
- (236) Zhang, J.; Zhang, M.; Lin, S.; Fu, X.; Wang, X. *J. Catal.* **2014**, *310*, 24–30.
- (237) Zhang, M.; Wang, X. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1902–1906.
- (238) Chen, Y.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3244–3248.
- (239) Guo, Y.; Chu, S.; Yan, S.; Wang, Y.; Zou, Z. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7325–7327.
- (240) Ho, W.; Zhang, Z.; Lin, W.; Huang, S.; Zhang, X.; Wang, X.; Huang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 5497–5505.
- (241) Fu, J.; Tian, Y.; Chang, B.; Xi, F.; Dong, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21159–21166.
- (242) Dong, F.; Zhao, Z.; Xiong, T.; Ni, Z.; Zhang, W.; Sun, Y.; Ho, W.-K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11392–11401.
- (243) Zhou, X.; Jin, B.; Li, L.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Fang, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17900–17905.
- (244) Miranda, C.; Mansilla, H.; Yáñez, J.; Obregón, S.; Colón, G. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2013**, *253*, 16–21.
- (245) Sridharan, K.; Jang, E.; Park, T. J. *Appl. Catal. B, Environ.* **2013**, *142–143*, 718–728.
- (246) Gawande, S.; Thakare, S. R. *ChemCatChem* **2012**, *12*, 1759–1763.
- (247) Yan, H.; Huang, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4168–4170.
- (248) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- (249) Li, J.; Hoffmann, M. W. G.; Shen, H.; Fabrega, C.; Prades, D. J.; Andreu, T.; Hernandez-Ramirez, F.; Mathur, S. J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20472–20476.
- (250) Kang, D.; Kim, T. W.; Kubota, S. R.; Cardiel, A. C.; Cha, H. G.; Choi, K. S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12839–12887.

- (251) Gan, J.; Lu, X.; Tong, Y. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7142–7164.
- (252) Cots, A.; Cibrev, D.; Bonete, P.; Gómez, R. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1–10.
- (253) Fabrega, C.; Andreu, T.; Taranco, A.; Flox, C.; Morata, A.; Calvo-Barrio, L.; Morante, J. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 2979–2985.
- (254) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (255) Vicente, R.; Soler, J.; Arques, A.; Amat, A. M.; Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis, N.; Mantzavinos, D. *J Chem Technol Biotechnol* **2014**, *89*, 1259–1264.
- (256) Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5259–5275.
- (257) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.
- (258) Wilke, K.; Breuer, H. D. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1999**, *121*, 49–53.
- (259) Liu, J.; Zhang, J.; Yue, G.; Lu, X.; Hu, Z.; Zhu, Y. *Electrochim. Acta* **2016**, *195*, 143–149.
- (260) Monllor-Satoca, D.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Langmuir* **2011**, *24*, 15312–15321.
- (261) Park, H.; Choi, W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4086–4093.
- (262) Gerischer, H.; Lübke, M. *J Electroanal. Chem.* **1986**, *204*, 225–227.
- (263) Georgieva, J.; Armyanov, S.; Valova, E.; Poullos, I.; Sotiropoulos, S. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 365–370.
- (264) Monllor-Satoca, D.; Bartsch, M.; Fabrega, C.; Genc, A.; Reinhard, S.; Andreu, T.; Arbiol, J.; Niederberger, M.; Morante, R. *J. Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3242–3254.
- (265) Liu, Q.; Chen, C.; Yuan, G.; Huang, X.; Lü, X.; Cao, Y.; Li, Y.; Hu, A.; Lu, X.; Zhu, P. *J. Alloys Compd.* **2017**, *715*, 230–236.
- (266) Cesar, I.; Sivula, K.; Kay, A.; Zboril, R.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 772–782.
- (267) Dotan, H.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Rothschild, A.; Warren, S. C. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 958–964.
- (268) Andreas Kay; Cesar, I.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15714–15721.
- (269) Mayer, M. T.; Lin, Y.; Yuan, G.; Wang, D. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1558–1566.
- (270) Fàbrega, C.; Murcia-López, S.; Monllor-Satoca, D.; Prades, J. D.; Hernández-Alonso, M. D.; Penelas, G.; Morante, J. R.; Andreu, T. *Appl. Catal. B, Environ.* **2016**, *189*, 133–140.
- (271) Lee, T.; Lee, Y.; Jang, W.; Soon, A. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 11498–11506.
- (272) Lillard, R. S.; Kanner, G. S.; Butt, D. P. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2718–2725.
- (273) Su, J.; Feng, X.; Sloppy, J. D.; Guo, L.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 203–208.
- (274) Liew, S. L.; Zhang, Z.; Goh, T. W. G.; Subramanian, G. S.; Seng, H. L. D.; Hor, T. S. A.; Luo, H. K.; Chi, D. Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4291–4298.
- (275) Hameed, A.; Gondal, M. A.; Yamani, Z. H. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 715–719.
- (276) Li, Y.; Zhang, L.; Liu, R.; Cao, Z.; Sun, X.; Liu, X.; Luo, J. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2765–2770.
- (277) Murcia-López, S.; Fàbrega, C.; Monllor-Satoca, D.; Hernández-Alonso, M. D.; Penelas-Pérez, G.; Morata, A.; Morante, J. R.; Andreu, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4076–4085.
- (278) Quiñonero, J.; Gómez, R. *Appl. Catal. B, Environ.* **2017**, *217*, 437–447.
- (279) Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2321–2337.
- (280) Kudo, A.; Omori, K.; Kato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11459–11467.
- (281) Sayama, K.; Nomura, A.; Zou, Z.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2003**, *23*,

- 2908–2909.
- (282) Xi, G.; Ye, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1893–1895.
- (283) Seabold, J. A.; Choi, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2186–2192.
- (284) Chatchai, P.; Murakami, Y.; Kishioka, S. -y.; Nosaka, A. Y.; Nosaka, Y. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, 160–163.
- (285) Chatchai, P.; Murakami, Y.; Kishioka, S.; Nosaka, A. Y.; Nosaka, Y. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1147–1152.
- (286) Hill, J. C.; Choi, K.-S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5006–5014.
- (287) Yourey, J. E.; Pyper, K. J.; Kurtz, J. B.; Bartlett, B. M. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8708–8718.
- (288) Yourey, J. E.; Bartlett, B. M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7651–7660.
- (289) Ye, W.; Chen, F.; Zhao, F.; Han, N.; Li, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9211–9217.
- (290) Lhermitte, C. R.; Bartlett, B. M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1121–1129.
- (291) Ye, W.; Chen, F.; Zhao, F.; Han, N.; Li, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9211–9217.
- (292) Zhang, L.; Bahnemann, D. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 283–290.
- (293) Park, K.-W.; Choi, J.-H.; Ahn, K.-S.; Sung, Y.-E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5989–5994.
- (294) Zhu, Z.; Bian, W.; Liu, L.; Lü, Z. *Catal. Letters* **2007**, *117*, 79–84.
- (295) Solis, J. L.; Saukko, S.; Kish, L.; Granqvist, C. ; Lantto, V. *Thin Solid Films* **2001**, *391*, 255–260.
- (296) Dong, W.; Lv, Y.; Xiao, L.; Fan, Y.; Zhang, N.; Liu, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 33842–33847.
- (297) Zhou, K.; Wang, H.; Zhang, Y.; Liu, J.; Yan, H. *Electroanalysis* **2017**, *29*, 1573–1585.
- (298) Alexander, B. D.; Kulesza, P.; Rutkowska, I.; Solarska, R.; Augustynski, J. *J. Mater. Chem* **2008**, *18*, 2298–2303.
- (299) Tian, J.; Zhao, Z.; Kumar, A.; Boughton, R. I.; Liu, H. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6920–6937.
- (300) Granqvist, C. G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201–262.
- (301) Hersh, H. N.; Kramer, W. E.; McGee, J. H. *Appl. Phys. Lett.* **1975**, *27*, 646–648.
- (302) Dunn, J. S. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1149–1150.
- (303) Deb, S. K. *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 801–822.
- (304) Butler, M. A.; Nasby, R. D.; Quinn, R. K. *Solid State Commun.* **1976**, *19*, 1011–1014.
- (305) Seabold, J. A.; Choi, K. S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1105–1112.
- (306) Wang, G.; Ling, Y.; Wang, H.; Yang, X.; Wang, C.; Zhang, J. Z.; Li, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6180–6187.
- (307) Ng, C.; Ng, Y. H.; Iwase, A.; Amal, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5269–5275.
- (308) Radecka, M.; Sobas, P.; Wierzbicka, M.; Rekas, M. *Phys. B Condens. Matter* **2005**, *364*, 85–92.
- (309) Ng, K. H.; Minggu, L. J.; Kassim, M. B. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 9585–9591.
- (310) Liu, Q.; Liu, Y.; Li, C.; Li, J.; He, H.; Li, Y.; Li, W. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 4004–4013.
- (311) Hang, N. K.; Jaafar, N. A.; Minggu, L. J.; Mohammad, K. *Malaysian J. Anal. Sci.* **2016**, *20*, 923–930.
- (312) Nah, Y.-C.; Paramasivam, I.; Hahn, R.; Shrestha, N. K.; Schmuki, P. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 105704–105709.

Capítulo 1: Introducción

- (313) Sun, Y.; Murphy, C. J.; Reyes-Gil, K. R.; Reyes-Garcia, E. A.; Thornton, J. M.; Morris, N. a.; Raftery, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8476–8484.
- (314) Yang, B.; Luca, V. *Chem. Commun.* **2008**, *37*, 4454–4456.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 2

Métodos experimentales



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2. Métodos experimentales.

2.1. Técnicas preparativas.

2.1.1. Materiales.

2.1.1.1. CuCrO_2 .

2.1.1.2. CN.

2.1.1.3. WO_3 .

2.1.2. Electroodos.

2.1.2.1. CuCrO_2 .

2.1.2.2. CN.

2.1.2.3. WO_3 .

2.2. Células fotoelectroquímicas y fuentes de iluminación.

2.3. Técnicas Electroquímicas.

2.3.1. Voltametría cíclica.

2.3.2. Voltametría lineal.

2.3.3. Cronoamperometría fotoelectroquímica potencioestática.

2.3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

2.3.5. Medidas de impedancia Mott-Schottky.

2.4. Técnicas Espectroscópicas.

2.4.1. Espectroscopía UV-Visible de absorción.

2.4.2. Espectroscopía de fluorescencia.

2.4.3. Difracción de rayos X.

2.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

2.5. Técnicas Microscópicas.

2.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

2.6. Otras técnicas.

2.6.1. Perfilometría mecánica.

2.6.2. Electrodo detector de oxígeno.

2.6.3. Cromatografía de gases.

2.7. Referencias.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2. Métodos experimentales.

En este capítulo se abordarán no sólo las técnicas preparativas de los materiales y fotoelectrodos investigados, sino que también se describirán las células fotoelectroquímicas, las fuentes de iluminación y las técnicas de caracterización empleadas.

Las técnicas preparativas de los materiales, es decir, los métodos de síntesis, son una parte fundamental en la investigación de fotoelectrodos ya que es primordial encontrar rutas de síntesis en las que no se obtengan productos no deseados y que simultáneamente presenten una alta viabilidad en términos económicos y de tiempo.

Las técnicas de caracterización son importantes debido a que a través de ellas se identifican los materiales y se conocen las propiedades que presentan. Es por esto que se dará una breve explicación de cada una de las técnicas utilizadas en la caracterización de los fotoelectrodos. Para ello se han clasificado en 4 grupos principales: técnicas electroquímicas, espectroscópicas, microscópicas y otras.

2.1. Técnicas preparativas.

En esta sección se darán los detalles de la síntesis de los materiales, así como de la preparación de los fotoelectrodos.

2.1.1. Materiales.

Los materiales investigados en esta tesis se sintetizaron a través de las técnicas sol-gel, condensación y electrodeposición.

La técnica sol-gel constituye un método muy importante para la preparación de óxidos inorgánicos. Es una técnica en disolución que incluye tanto procesos

químicos como físicos, entre los que destacan: hidrólisis, polimerización, secado y densificación.^{1,2} Se le da el nombre “sol-gel” al proceso debido al incremento distintivo de la viscosidad que ocurre en un punto particular de la secuencia temporal. Este incremento repentino en la viscosidad es la característica principal en la técnica de sol-gel, indicando el comienzo de la formación del gel.^{3,4}

En la ***técnica sol-gel***, la síntesis de óxidos inorgánicos se realiza a partir de precursores organometálicos o inorgánicos (generalmente alcóxidos metálicos).

Las seis etapas más importantes en la síntesis por sol-gel son las siguientes (ver Fig. 2.1.):^{1,4}

- I. *Hidrólisis*. Puede comenzar con una mezcla de alcóxidos metálicos y agua en un disolvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o ligeramente por encima de la misma. Se agregan catalizadores para acelerar las reacciones.
- II. *Polimerización*. Este paso incluye la condensación de moléculas adyacentes, en la que se eliminan alcohol y agua y se forman los enlaces de óxido metálico. Las redes poliméricas crecen a dimensiones coloidales en el estado sólido.
- III. *Gelación*. En este paso las cadenas poliméricas se unen para formar una red tridimensional en un medio líquido continuo. El sistema llega a ser algo rígido, característico de un gel.
- IV. *Secado*. El agua y el alcohol son eliminados a temperaturas moderadas (<470 K), dejando un óxido metálico hidroxilado con contenido residual orgánico.
- V. *Deshidratación*. Este paso es realizado entre 670 y 1070 K para eliminar residuos orgánicos y agua ligada químicamente, produciendo un óxido metálico vidrioso con 20-30% de humedad.
- VI. *Densificación*. Se utilizan temperaturas superiores a 1270 K para la formación de un producto denso.

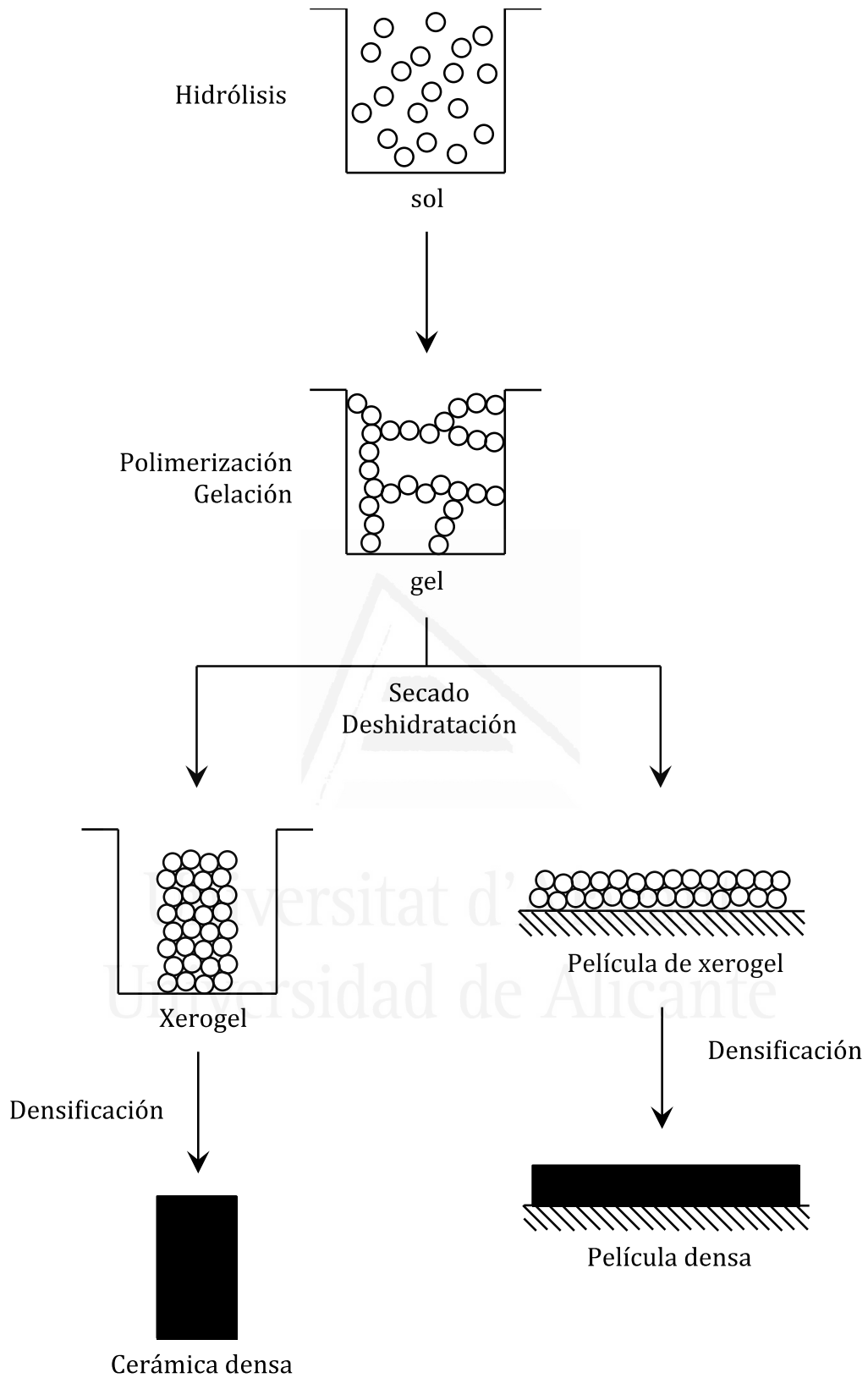


Figura 2.1 Etapas más importantes en la síntesis por sol-gel.

Los pasos mencionados en la técnica de sol-gel pueden o no ser estrictamente seguidos en la práctica. De este modo, pueden prepararse óxidos metálicos complejos modificando la ruta de sol-gel.

Las ventajas de la técnica sol-gel son:^{2,5,6}

- ✓ Las temperaturas utilizadas en todas las etapas excepto en la deshidratación y densificación son bajas, generalmente cercanas a la temperatura ambiente.
- ✓ Es fácil alcanzar una impurificación homogénea y controlada debido a que los diferentes precursores organometálicos son fácilmente miscibles.
- ✓ Pueden prepararse materiales nanocristalinos así como altamente porosos.
- ✓ Se pueden controlar las velocidades de hidrólisis y condensación con modificaciones químicas apropiadas de los precursores; así mismo pueden controlarse el tamaño de poro y la porosidad del material final.
- ✓ La calidad óptica de los materiales a menudo es buena, permitiendo aplicaciones para componentes ópticos.
- ✓ Se puede controlar la resistencia mecánica y el tamaño de poro controlando las condiciones de envejecimiento y secado.
- ✓ Las temperaturas utilizadas se encuentran generalmente por debajo de la temperatura de cristalización, lo que permite la producción de materiales amorfos inusuales.
- ✓ Se obtiene mejor homogeneidad comparada con los métodos tradicionales de preparación de materiales cerámicos y una alta pureza.
- ✓ Posibilidad de preparar materiales cristalinos nuevos.
- ✓ Distribución de fases más uniformes en sistemas multicomponentes.
- ✓ Fácil preparación de películas delgadas y recubrimientos.

A pesar de todas estas ventajas, la técnica sol-gel no se encuentra libre de limitaciones. Los precursores son a menudo caros y sensibles a la humedad. El proceso también consume tiempo, específicamente en las etapas de envejecimiento y secado, que requieren de un procesamiento más cuidadoso. Esto no es necesariamente un factor limitante para la producción continua, sólo significa que el volumen total del material en la línea de proceso es inevitable y

significativamente mayor que en procesos más rápidos.^{1,7} Estas limitaciones significativas enfatizan la necesidad de optimizar los materiales obtenidos por sol-gel para explotar sus ventajas al máximo en aplicaciones donde proporcionen propiedades no alcanzables por otros métodos.

Por otro lado, la síntesis por **condensación** se basa en transformaciones de una fase a otra que se presentan cuando se agrega o se quita energía (por ejemplo en forma de calor).⁸ El proceso ocurre cuando una molécula de la fase gaseosa choca en la superficie del líquido y queda atrapada por la fuerzas intermoleculares de este.

La principal ventaja de la síntesis por condensación es que es un procedimiento sencillo que no involucra etapas separadas y que suele llevarse a cabo en un sistema aislado bajo condiciones controladas de presión y temperatura. Sin embargo, una desventaja destacable es que requiere de temperaturas relativamente altas por tiempos prolongados, lo que significa no sólo inversión de tiempo sino también de dinero.

Finalmente, el **electrodepósito**⁹ es un método de síntesis poderoso para el crecimiento de películas semiconductoras nanoestructuradas de gran calidad sobre un sustrato conductor. A través de este método es que se puede lograr controlar a nivel atómico el proceso de crecimiento, lo que se traduce en depósitos epitaxiales bien ordenados.^{10,11} Asimismo, presenta otras ventajas significativas, tales como:^{12,13}

- ✓ Es un método de síntesis que suele desarrollarse a temperatura ambiente, lo que lo convierte en práctico y económico. Como consecuencia, es posible utilizarlo a nivel industrial, siendo un ejemplo de esto el procedimiento de pintado de las piezas de automóviles.
- ✓ Existe una gran variedad de tipos de materiales que pueden fabricarse a través de este método, entre los cuales se encuentran la mayoría de los semiconductores y materiales para catálisis que han sido utilizados para la fotodisociación del agua.

- ✓ Es posible obtener impurificaciones uniformes así como morfologías específicas con sólo variar parámetros como pH, tipo de disolvente, temperatura, potencial aplicado, etc.
- ✓ Para aplicaciones específicas en fotoelectroquímica, los materiales pueden obtenerse directamente sobre un sustrato conductor (que correspondería al electrodo de trabajo), situación que muchas veces no es tan sencilla de lograr por otros métodos de síntesis debido a las altas temperaturas requeridas que pueden llegar a dañar el vidrio conductor, tal y como se explicó en la sección 1.5. Asimismo, cabe destacar que se tiene un alto grado de control sobre el espesor de las películas a través del monitoreo de la carga necesaria para inducir las reacciones electroquímicas.
- ✓ Es un método ideal para el crecimiento de multiuniones debido a que el depósito se puede crecer incluso sobre morfologías complejas. Esto facilita su uso en la fabricación de un electrodo semiconductor con un catalizador depositado, un electrodo con múltiples capas o un electrodo con una capa de pasivación.

Una desventaja remarcable de la síntesis por electrodeposición es que dos o más elementos pudiesen depositarse simultáneamente provocando películas no estequiométricas. Sin embargo, un tratamiento térmico posterior podría ayudar a generar una película de calidad aceptable.

2.1.1.1. CuCrO_2 .

En esta tesis, la técnica que se utilizó para sintetizar CuCrO_2 fue de sol-gel. De acuerdo con la literatura,¹⁴ para la preparación de la disolución precursora se utilizaron 0.4001g de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.8006 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0.5 mL de trietanolamina, (Aldrich, grado analítico). Cabe destacar que todos los reactivos se adquirieron comercialmente y no se les realizó ningún tratamiento adicional.

Como disolvente se utilizó etanol, 8mL (AnalaR NORMADUR, grado analítico). La disolución precursora se agitó de manera continua durante 24 horas con la finalidad de obtener una disolución homogénea; después de este tiempo la disolución fue estable por tiempo indefinido, ver Fig. 2.2.



Figura 2.2 Disolución precursora de CuCrO_2 , estable durante tres años.

2.1.1.2. CN.

En esta tesis, se utilizó la técnica por condensación para sintetizar el polvo de CN. De acuerdo con la literatura,¹⁵ para la preparación del polvo precursor se utilizaron 10 g de Urea (Aldrich, grado analítico) que se calentaron en un crisol grande tapado a 550 °C durante 2 horas con una rampa de 4.5 °C/min. El polvo presentó un color amarillo pálido (ver Fig. 2.3 A).

Por otro lado, se procedió a dopar al nitruro de carbono con 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo (ATCN). El procedimiento de síntesis es el mismo que se describió para la síntesis de CN intrínseco, la única diferencia es que debido a que el objetivo era impurificar CN con 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo (Aldrich, grado analítico) se procedió, de acuerdo a la literatura,¹⁶ a disolver 10 g de urea con 10 mg del dopante en 10 mL de agua destilada y se calentó a 60 °C con agitación. El sólido obtenido se calentó en un crisol grande tapado a 550 °C durante 2 horas con una rampa de 4.5 °C/min. El polvo presentó una coloración anaranjada, ver Fig. 2.3 B.

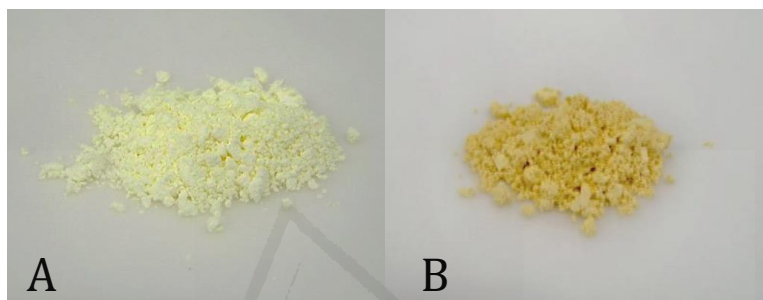


Figura 2.3 Síntesis del polvo precursor de los fotocátodos de A) CN y B) ATCN.

2.1.1.3. WO₃.

En esta tesis, se utilizaron dos técnicas para la preparación de fotoánodos de WO₃: la técnica sol-gel y la técnica de electrodeposición. Para la primera, de acuerdo con el procedimiento descrito en la literatura,¹⁷ se disolvieron 0.15 g de WCl₆ (Aldrich, grado analítico) y 0.025g de polietilenglicol (Aldrich, grado analítico) en 1.25 mL de etanol (AnalaR NORMADUR, grado analítico). La disolución se agitó en continuo durante 4 horas con la finalidad de obtener una disolución homogénea. Después de este tiempo la disolución fue estable durante un día (ver Fig. 2.4 A).

Por otro lado, se procedió a dopar el WO₃ con iterbio. El procedimiento de síntesis es el mismo que para el WO₃ intrínseco obtenido por sol-gel, la única diferencia es que debido a que el objetivo era impurificar WO₃ con iterbio, se agregó YbCl₃·6H₂O (Aldrich, grado analítico) en la disolución precursora. Las cantidades de YbCl₃·6H₂O se ajustaron con respecto a las de WO₃, con la finalidad de obtener WO₃

dopado al 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5% atómico. La disolución se agitó en continuo durante 4 horas con la finalidad de obtener una disolución homogénea; después de este tiempo la disolución fue estable durante un día, ver Fig. 2.4 B.

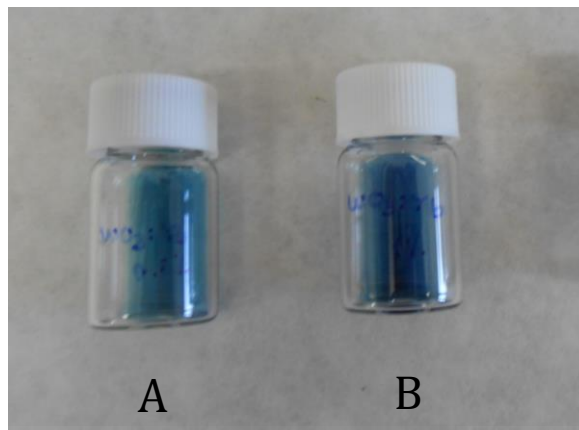


Figura 2.4 Disoluciones precursoras de A) WO_3 y B) $\text{WO}_3:\text{Yb}$.

Finalmente, la técnica de síntesis por electrodeposición consistió en preparar la disolución de trabajo de acuerdo a la literatura.¹⁸ Se disolvieron 2g de tungsteno (Aldrich, grado analítico) en 10 mL de peróxido de hidrógeno (Prolabo, 30%). El H_2O_2 se agregó gota a gota. 5 horas después se adicionaron 100 mL de agua destilada y 20 mL de isopropanol (Aldrich, grado analítico). Se mantuvo en agitación continua durante 63 horas (ver Fig. 2.5) y una vez pasado el tiempo de reacción la disolución había envejecido lo suficiente como para llevar a cabo el electrodeposición.



Figura 2.5 Preparación de la disolución precursora de WO_3 para su uso en electrodeposición.

2.1.2. Electroodos.

En todos los casos, las películas de los materiales activos fueron depositadas sobre vidrio conductor FTO previamente sometido a un proceso de limpieza. Dicho proceso es necesario para retirar cualquier impureza del vidrio y consiste en colocar en un baño de ultrasonidos el vidrio conductor sumergido durante un tiempo de 15 minutos en etanol, posteriormente en agua y finalmente en acetona. Una vez que el sustrato había sido limpiado se procedió a recubrir uno de sus extremos con cinta teflón, dejando libre un área de 1 cm^2 para el depósito.

2.1.2.1. CuCrO₂.

El depósito de las películas de CuCrO₂ se realizó por “spin-coating” y requirió que 30 μ L de la disolución precursora se repartieran sobre la cara conductora del FTO. Se utilizó una velocidad de rotación de 1500 rpm durante 15 segundos. Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico a 400 °C durante una hora con una rampa de 5 °C/min. Este proceso se repitió 4 veces con la finalidad de obtener una película compuesta de 4 capas. Finalmente, se realizó un tratamiento de sinterizado a 650 °C en atmósfera de nitrógeno durante dos horas con una rampa de 5 °C/min. Todos los electrodos fueron homogéneos y mostraron una adherencia fuerte al sustrato. La coloración presentada fue verde-grisácea (ver Fig. 2.6).

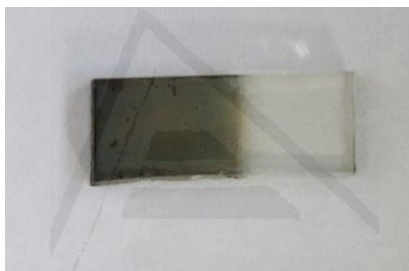


Figura 2.6 Fotocátodo compacto de CuCrO₂.

2.1.2.2. CN.

Para preparar los fotocátodos de CN se utilizó el método de “spin-coating”. Se dispersaron 15 mg de CN en 3 mL de dimetil formaldehído (Aldrich, grado analítico) y se sonicó en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos.

El depósito por “spin-coating” requirió que 50 μ L de la disolución precursora se repartieran sobre la cara conductora del FTO. Se utilizó una velocidad de rotación de 500 rpm durante 9 s seguida de 2000 rpm durante 10 segundos. Se realizó un tratamiento de secado a 120 °C durante diez minutos entre cada capa, en total se depositaron dos capas. Posteriormente y para mejorar la adherencia de la película al sustrato, se aplicó un tratamiento térmico a 120 °C durante 2 horas con una

rampa de 3 °C/min. El aspecto final de los fotocátodos nanoestructurados de CN fue translúcido con una coloración amarilla pálida (Fig. 2.7 A).

Para preparar los fotocátodos de ATCN se utilizó el mismo método de “spin-coating” que para preparar los electrodos de CN. El aspecto final de los fotocátodos nanoestructurados de ATCN fue translúcido pero esta vez con una coloración anaranjada pálida (Fig. 2.7 B).

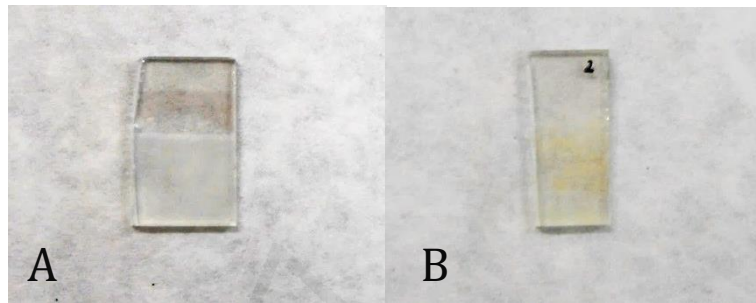


Figura 2.7 Fotocátodos nanoestructurados de A) CN y B) ATCN.

2.1.2.3. WO₃.

Para preparar los fotoánodos de WO₃ y WO₃:Yb sintetizados por sol-gel, se utilizó el método de “spin-coating”. Para ello, 30 μL de la disolución precursora se repartieron sobre la cara conductora del FTO. Se utilizó una velocidad de rotación de 1500 rpm durante 15 segundos. Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico a 500 °C durante 30 minutos con una rampa de 5 °C/min. Se aplicó una capa. Todos los electrodos fueron homogéneos y mostraron una adherencia fuerte al sustrato. La coloración presentada fue ligeramente amarillenta tanto para los electrodos de WO₃ como para los de WO₃:Yb (ver Fig. 2.8 A y Fig. 2.8 B respectivamente).

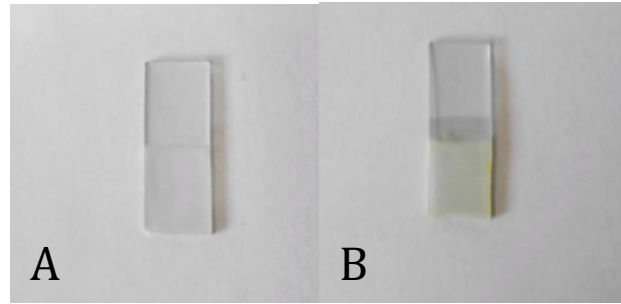


Figura 2.8 Fotoánodos nanoestructurados de A) WO_3 y B) $\text{WO}_3:\text{Yb}$.

Por otro lado, para preparar los fotoánodos de WO_3 por electrodeposición, se transfirió la disolución precursora de tungsteno (sec. 2.1.1.3) a una célula convencional de tres electrodos (ver apartado 2.1.2.). Como electrodo de trabajo se usó una pieza (1×3) cm^2 de vidrio FTO, una espiral de Pt como contraelectrodo, y un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (sat) como referencia. Se aplicó un potencial de -0.4 V al sustrato conductor durante un tiempo de 30 min. Previamente a la emersión, se aplicó un potencial de 0.2 V durante 100 segundos. Se lavó el electrodo con metanol (Merck p.a.) y se le dio un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora. Todos los electrodos fueron homogéneos y mostraron una adherencia fuerte al sustrato. La coloración presentada fue verde clara (ver Fig. 2.9).

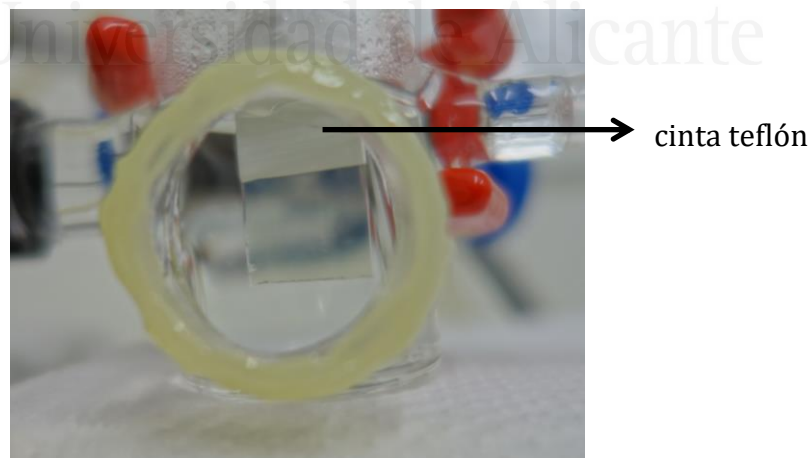


Figura 2.9 Fotoánodo compacto de WO_3 obtenido por electrodeposición visto a través de una ventana de cuarzo.

2.2. Células fotoelectroquímicas y fuentes de iluminación.

Las células electroquímicas de tres electrodos son llamadas así porque contienen tres electrodos con funciones separadas (el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo), que se encuentran inmersos en un electrolito (disolución o electrolito de trabajo). El electrodo de trabajo es aquel en el que ocurren las reacciones de interés. El electrodo de referencia se caracteriza por tener un potencial estable frente al que se mide el potencial del electrodo de trabajo.^{10,19} Cabe destacar que con la finalidad de minimizar cualquier tipo de contaminación, el electrodo de referencia debe ser introducido en un compartimento separado. El contraelectrodo suele estar hecho de un material conductor inerte como el platino. Su función consiste en cerrar el circuito permitiendo el flujo de corriente a través del electrodo de trabajo y soportando procesos de oxidación o reducción de las especies electroactivas presentes en la disolución de trabajo. Finalmente, el electrolito es el medio (que puede ser acuoso o no) en el que están inmersos los tres electrodos dentro de la célula y consiste en una disolución de un compuesto fácilmente ionizable. En nuestro caso, el electrolito es acuoso y salvo que se indique lo contrario sólo contiene al disolvente como especie oxidable o reducible.

Las células fotoelectroquímicas son similares a las células electroquímicas de tres electrodos. Sin embargo, se diferencian de ellas porque tienen una ventana ópticamente transparente que suele estar hecha de sílice fundida (SiO_2 amorfo) debido a que es transparente en el rango del UV cercano, en el visible y hasta en el infrarrojo cercano, con una transmitancia $>90\%$ entre 200nm y $2.2\mu\text{m}$.²⁰ Asimismo, presenta una alta estabilidad química a cualquier valor de pH y es relativamente económica. Es a través de esta ventana que se hace incidir sobre el electrodo de trabajo un haz de iluminación controlada. La ventana de cuarzo se acopla a la célula mediante una rosca con una junta de viton, que permite la hermeticidad del sistema, evitando fugas del electrolito. En la Fig. 2.10 se muestra una célula fotoelectroquímica típica, así como la fuente de iluminación.

El electrodo de trabajo es donde se llevan a cabo los procesos redox y debe ser un material fotoactivo depositado sobre un sustrato conductor, que servirá como colector de corriente. Además, el sustrato conductor deberá ser transparente si el electrodo de trabajo requiere ser iluminado desde la interfase Sustrato-Electrodo (iluminación SE). Es aquí donde los óxidos transparentes conductores juegan un papel determinante, ya que se caracterizan por tener una alta concentración de portadores de carga, así como altos valores de movilidad, pero sin perder su buena transparencia óptica (>80%). Algunos ejemplos son SnO₂:F (FTO), SnO₂:Sb (ATO), In₂O₃:Sn (ITO) y ZnO:Al (AZO). Sin embargo, los más comunes que están disponibles comercialmente son el FTO y el ITO. No obstante, a pesar de que el ITO presenta mejor conductividad que el FTO, tiene menor estabilidad térmica y química. Pilkington, Asahi y Libbey-Owens-Ford son algunos de los proveedores de vidrio conductor. Finalmente, si el electrodo de trabajo debe ser sinterizado a altas temperaturas (>700°C, que es la máxima temperatura en la que el FTO es estable), entonces deberán emplearse sustratos de metales nobles, por ejemplo, platino.²¹⁻²³

Cabe destacar la importancia de purgar el electrolito antes de la medición fotoelectroquímica con un gas inerte, como puede ser el nitrógeno o el argón, con la finalidad de desplazar principalmente el oxígeno que pudieran estar disuelto en la disolución. Sin embargo, es conveniente que el burbujeo debido a la purga se detenga durante la medición, dejando un flujo de gas de purga por encima de la disolución para evitar ruido en las medidas, así como burbujas que pudieran interferir con la trayectoria del haz de luz.¹⁹

En todos los experimentos de esta tesis, se utilizó como contraelectrodo un alambre en espiral de platino, y como electrodo de referencia, un electrodo de Ag/AgCl/KCl (saturado). Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y el electrolito se purgó con nitrógeno o con oxígeno, durante 30 minutos.

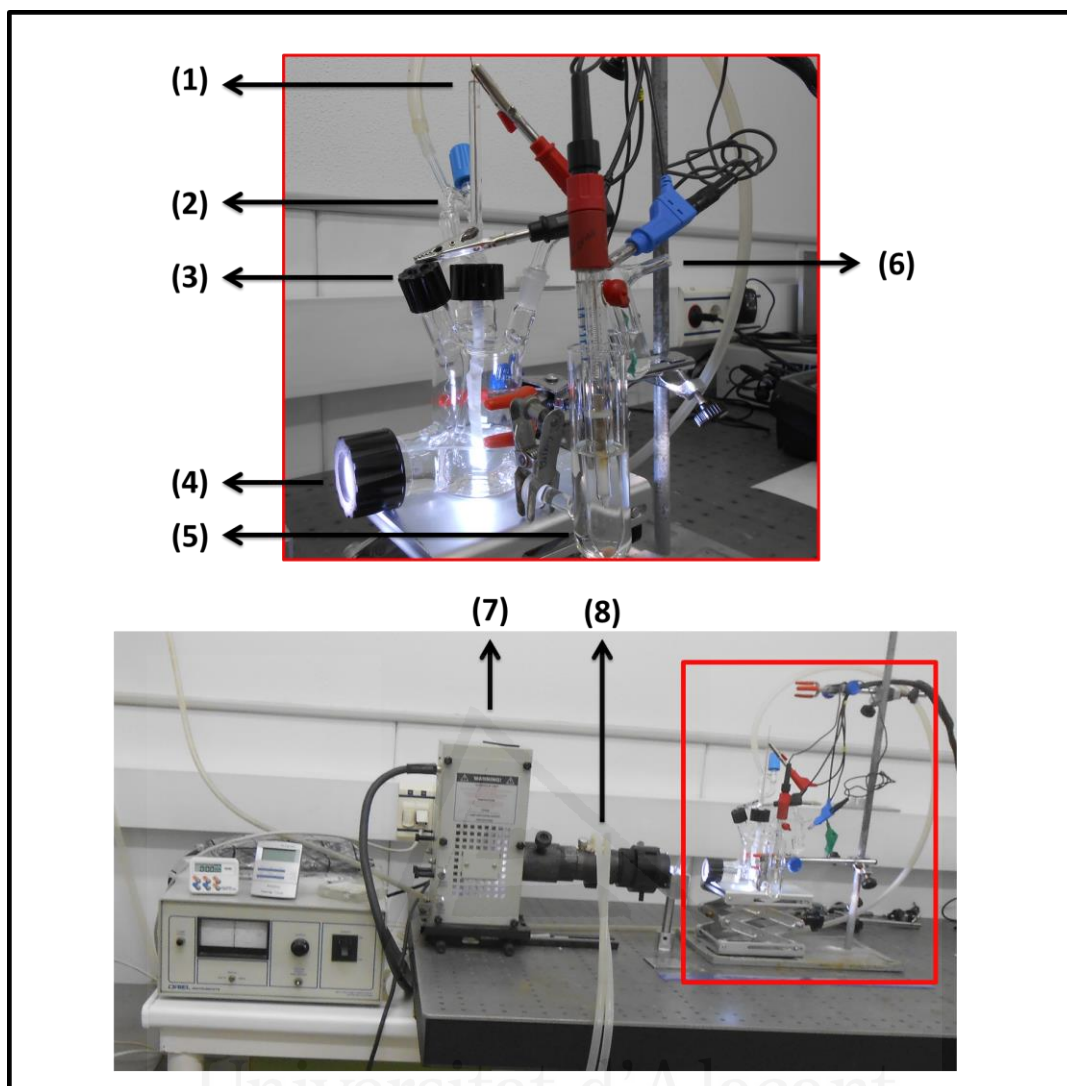


Figura 2.10 Montaje de una célula fotoelectroquímica típica con fuente de iluminación: (1) electrodo de trabajo, (2) burbujeador de gases, (3) contraelectrodo, (4) ventana de cuarzo fundido, (5) electrodo de referencia, (6) salida de gases, (7) lámpara de arco de Xe y (8) filtro de agua.

Por otro lado, la célula tándem que se diseñó consta de dos compartimentos independientes unidos a través de una membrana de Nafion™ NM-117. Cada uno de estos compartimentos tiene una ventana de cuarzo a través de la cual se hace incidir en el electrodo de trabajo un haz de iluminación controlada. Las ventanas de cuarzo se acoplan a la célula mediante resina epoxi, que permite la hermeticidad del sistema, evitando fugas del electrolito. En la Fig. 2.11 se muestra la célula tándem, así como la fuente de iluminación.

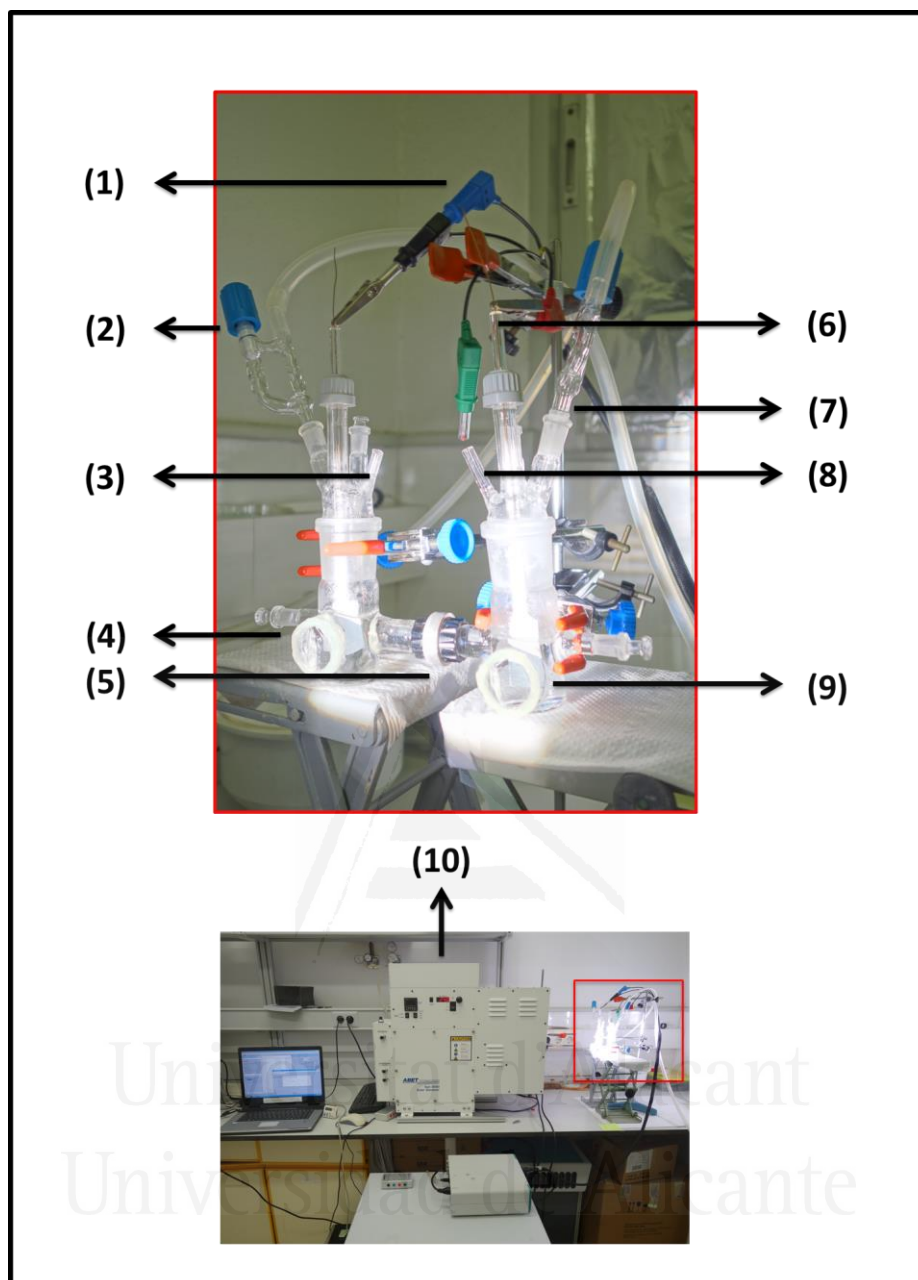


Figura 2.11 Montaje de la célula tándem con fuente de iluminación: (1) electrodo de referencia y contraelectrodo, (2) burbujeador de gases, (3) salida de gases, (4) ventana de cuarzo fundido, (5) puente de membrana de electrolito polimérico (Nafion™ NM-117), (6) electrodo de trabajo, (7) burbujeador de gases, (8) salida de gases, (9) ventana de cuarzo fundido y (10) simulador solar.

Finalmente, durante la estancia de investigación en la Universidad de Ulm se utilizaron dos tipos de células fotoelectroquímicas. La primera de ellas fue una célula fotoelectroquímica típica muy similar a la utilizada en la Universidad de Alicante. Las diferencias principales son su geometría y que el electrodo de trabajo se encuentra sujeto a través de una junta, de manera que la película del semiconductor quede en contacto con el electrolito. Como consecuencia, la iluminación sólo puede realizarse desde la interfase sustrato-electrodo, ver Fig. 2.12.

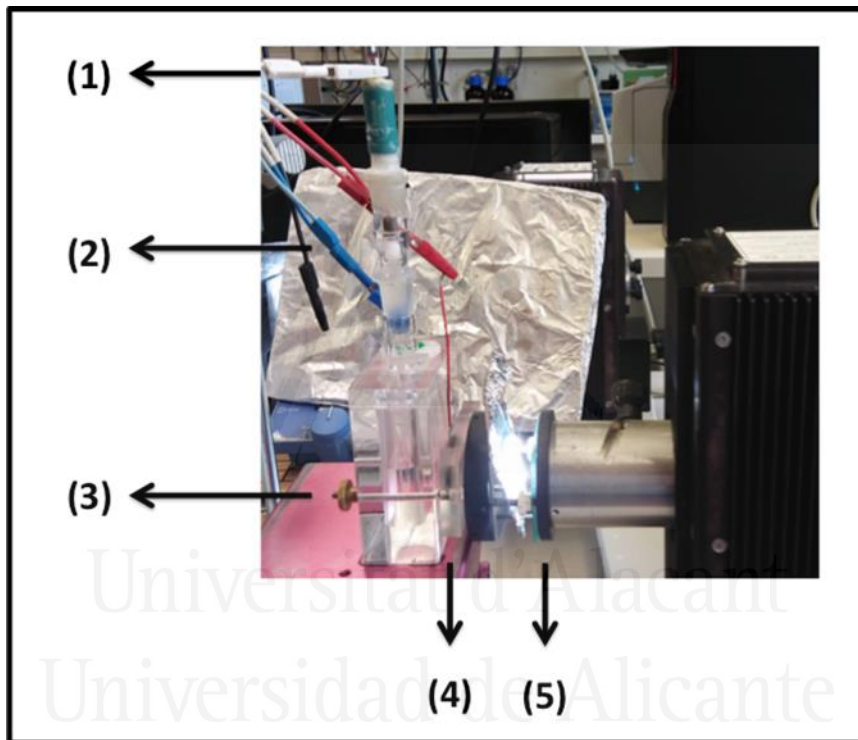


Figura 2.12 Montaje de una célula fotoelectroquímica típica con fuente de iluminación (utilizada en la Universidad de Ulm): (1) electrodo de referencia, (2) contraelectrodo, (3) tornillos para ajustar la junta que sujeta al electrodo de trabajo, (4) electrodo de trabajo, (5) lámpara de arco de Xe.

La segunda célula fotoelectroquímica que se utilizó en la Universidad de Ulm fue para determinar la concentración de oxígeno en el electrolito (ver Fig. 2.13). Consta de dos compartimentos unidos a través de una membrana, en uno de ellos se halla inmerso el electrodo de referencia y en el otro, el contraelectrodo. El

compartimento donde se coloca el electrodo de referencia, también cuenta con una ventana para el electrodo detector de oxígeno y una abertura para ajustar con una junta al electrodo de trabajo. Como resultado, en un compartimento se tiene la generación de hidrógeno (a falta de una especie que se reduzca con más facilidad que el agua) y, en el otro, la generación de oxígeno (compartimento donde se encuentra el electrodo detector de oxígeno).

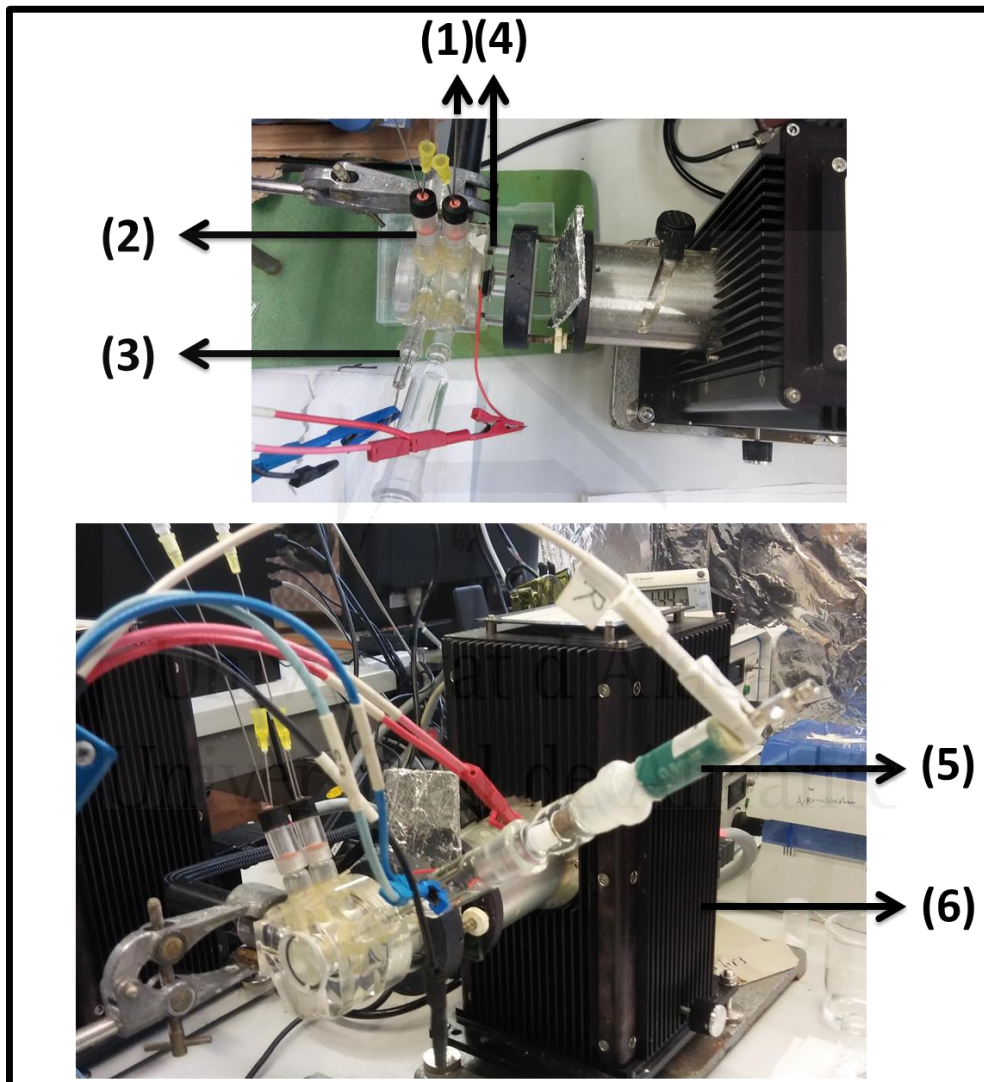


Figura 2.13 Montaje de una célula fotoelectroquímica para la determinación de oxígeno, con fuente de iluminación (utilizada en la Universidad de Ulm): (1) electrodo detector de oxígeno, (2) cámara para inyectar gases, (3) contraelectrodo, (4) electrodo de trabajo, (5) electrodo de referencia, (6) lámpara de arco de Xe.

Respecto a las fuentes de iluminación, en esta tesis se utilizaron una lámpara de arco de xenón de 300 W, una lámpara de arco de xenón de 150 W (Ulm University) y un simulador solar. La lámpara de arco de xenón de 300 W, libre de ozono (Thermo Oriel), estaba acoplada a un filtro de agua para minimizar la contribución infrarroja del haz. Las lámparas de arco de xenón producen una radiación intensa al pasar corriente a través de una atmósfera de xenón.²⁴ En la Fig. 2.14 A se muestra el espectro de emisión de la lámpara de arco de xenón de 300 W libre de ozono (Thermo Oriel) y, en la Fig. 2.14 B el correspondiente a la lámpara de arco de xenón de 150 W libre de ozono (LOT Oriel).

La intensidad del haz incidente sobre el electrodo se varió mediante la interposición de filtros de densidad neutra (Melles Griot) y se midió con un medidor de potencia óptica Thorlabs modelo PM100D acoplado con una termopila. Asimismo, se trabajó con luz monocromática que se obtuvo a través de un monocromador motorizado Oriel modelo 74000. La intensidad de la luz monocromática se midió con un fotodiodo de silicio calibrado Termo Oriel modelo 71608, conectado a un medidor de potencia óptica Oriel modelo 70310.

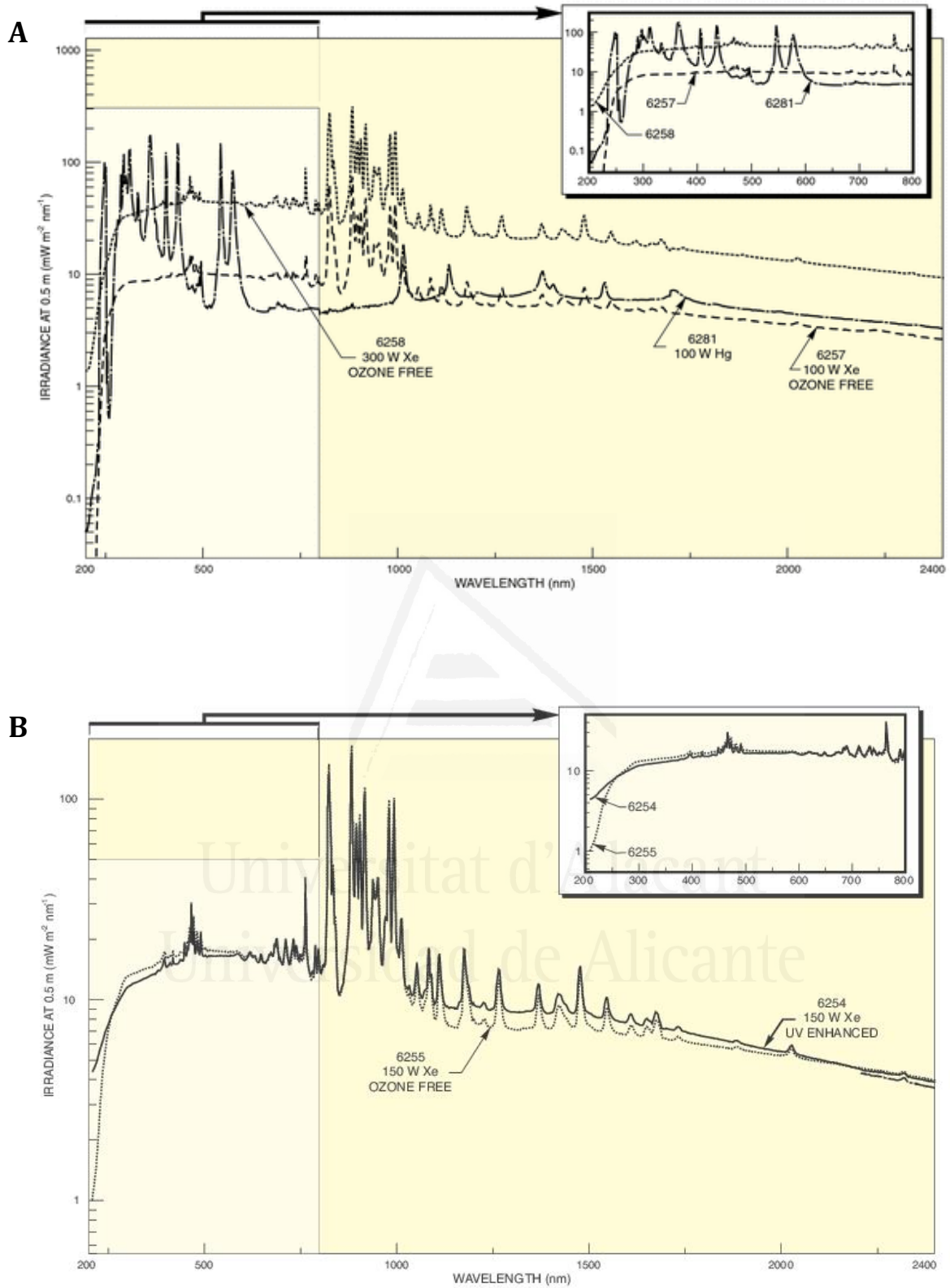


Figura 2.14 Espectros de emisión de las lámparas de arco de xenón de A) 300 W libre de ozono (Thermo Oriel) y B) 150 W libre de ozono (LOT Oriel). Información obtenida de la página web de Newport: www.newport.com.

El simulador solar utilizado es de marca ABET Technologies, modelo Sun 2000.²⁵ Se suelen utilizar simuladores solares con la finalidad de facilitar comparaciones significativas bajo luz solar estandarizada ya que la luz del sol no presenta la misma intensidad ni la misma distribución de espectro en cualquier punto de la Tierra, además de depender de las condiciones meteorológicas. Es por esto que se ha establecido lo que se conoce como condición “AM 1.5G” (AM 1.5G, por sus siglas en inglés “air mass 1.5 global”), que se refiere a la distribución del espectro así como a la intensidad de la luz del sol a 37° orientada hacia el sur de la superficie inclinada después de que ésta ha viajado a través de 1.5 veces del espesor de la atmosfera de la Tierra. El espectro de las condiciones AM 1.5G incluye las contribuciones tanto directas como difusas de la luz del sol incidente y tiene una intensidad total integrada de $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.^{19,26} En la Fig. 2.15 se muestra el espectro de emisión del simulador solar Sun 2000 utilizado.

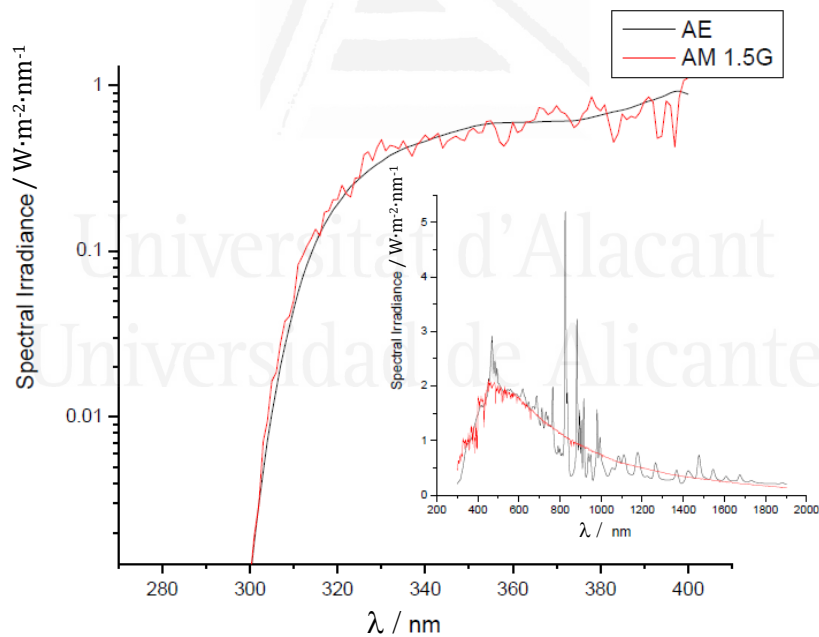


Figura 2.15 Espectro de emisión del simulador solar Sun 2000 (ABET Technologies). Información obtenida de la página web de ABET Technologies: <http://abet-technologies.com>.

2.3. Técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas miden parámetros eléctricos que pueden ser relacionados posteriormente con parámetros químicos. Su ventaja es que permiten el estudio independiente de semi-reacciones de oxidación y reducción. Pueden ser divididas en dos grupos principales: estáticas ($j=0$) y dinámicas ($j \neq 0$). Asimismo, las técnicas electroquímicas necesitarán de una fuente de iluminación controlada para las medidas fotoelectroquímicas.^{9,10,27}

En esta sección sólo se considerarán las técnicas electroquímicas interfaciales, es decir, aquellas en las que los parámetros eléctricos dependen de las especies presentes en la interfase entre el electrodo y el electrolito.

Para implementar las técnicas electroquímicas, se utiliza un potenciostato-galvanostato y una célula electroquímica (de tres electrodos) que esté conectada a él. Dicha célula está conformada por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo, como se explicó en la sección 2.1.2. Asimismo, se requiere un ordenador acoplado al potenciostato-galvanostato desde el que se controle la variación de la magnitud electroquímica en cuestión. De este modo, el potenciostato controlará la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, registrando la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

2.3.1. Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica es la primera técnica que se suele emplear para la caracterización electroquímica de un sistema. Esto es debido a su capacidad para proporcionar una localización rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas (en disolución o en la superficie del electrodo), así como una evaluación del efecto del medio en los procesos redox.

Consiste en barrer linealmente el potencial aplicado al electrodo de trabajo (en una disolución sin agitar), registrando la intensidad de corriente que circula entre éste y el contraelectrodo. El barrido es en forma triangular, es decir, el potencial se aplica desde un valor inicial E_1 hasta un valor final E_2 para regresar a su valor inicial E_1 . Este proceso constituye un ciclo y un experimento de voltametría cíclica puede tener varios ciclos sucesivos. La velocidad de barrido para ambas etapas suele ser constante. La corriente está usualmente normalizada al área geométrica del electrodo y se llama densidad de corriente. La representación gráfica de la intensidad o densidad de corriente frente al potencial se conoce como voltagrama cíclico. La Fig. 2.16 ilustra la variación del potencial y la respuesta esperada para un proceso redox reversible típico. Cabe destacar que la forma del voltagrama cíclico dependerá del sistema redox en cuestión.^{9,28}

La voltametría cíclica en oscuridad permite estudiar procesos tanto capacitivos como farádicos. Siendo, para los electrodos semiconductores estudiados, los primeros los referentes a la zona de acumulación de carga y los segundos, los referentes a la oxidación del agua dando lugar a la generación de O_2 en oscuridad.²⁹

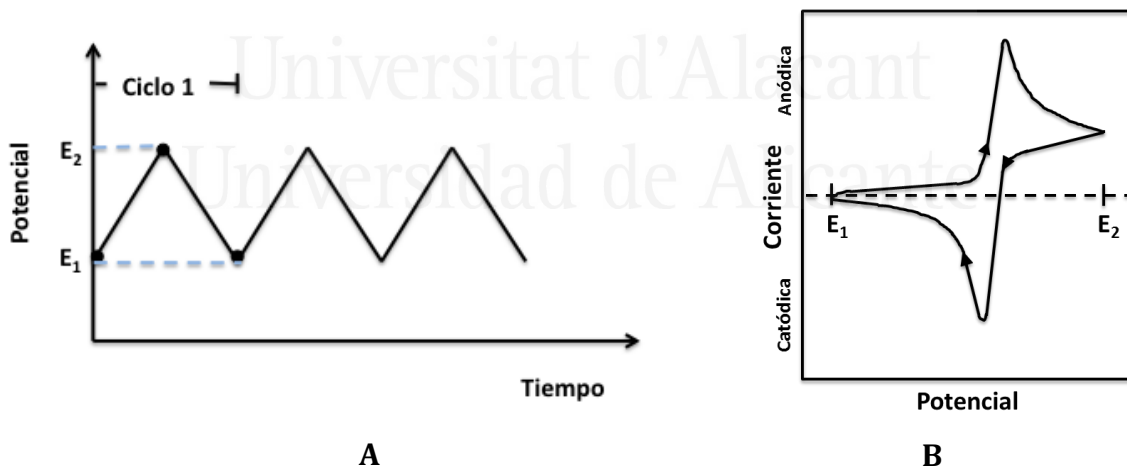


Figura 2.16 Esquema de A) la variación temporal del potencial aplicado en una voltametría cíclica y B) un voltagrama cíclico obtenido para un proceso redox reversible típico en disolución.

2.3.2. Voltametría lineal.

La voltametría lineal es parecida a la voltametría cíclica. Sin embargo, se diferencia de ella en que el potencial se aplica desde un valor inicial E_1 hasta un valor final E_2 y no se regresa a su valor inicial E_1 .^{9,10,27} La velocidad de barrido es constante.

Específicamente en esta tesis se utilizó la voltametría lineal con transitorios de iluminación, que consiste en adquirir los voltagramas mientras se ilumina el electrodo de trabajo de manera transitoria en intervalos de tiempo pequeños y regulares. De forma similar al voltagrama cíclico, a la representación gráfica de la intensidad o densidad de corriente frente al potencial se le conoce como voltagrama lineal.³⁰ Particularmente para la voltametría lineal con transitorios de iluminación se representa a la intensidad o densidad de corriente en oscuridad o bajo iluminación frente al potencial.

La voltametría lineal con transitorios de iluminación es útil para encontrar el potencial de inicio de la fotocorriente, así como la magnitud de ésta. Asimismo, proporciona un panorama del nivel de recombinación en un material. La Fig. 2.17 ilustra la variación del potencial y la respuesta esperada para un proceso redox reversible típico (electrodo metálico).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

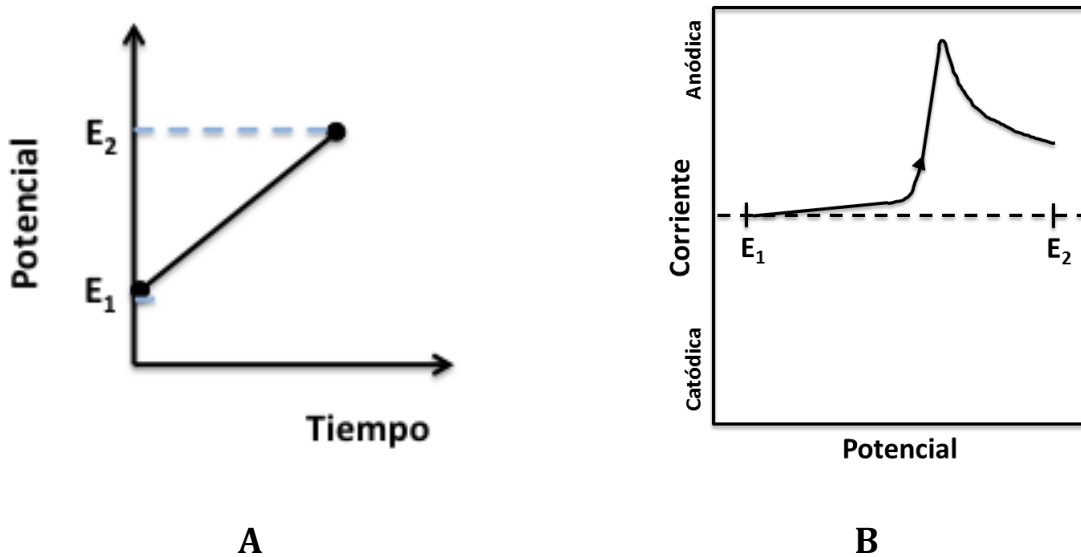


Figura 2.17 Esquema de A) la variación temporal del potencial aplicado en una voltametría lineal y B) un voltagrama lineal obtenido para la oxidación de una especie presente en disolución.

2.3.3. Cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática.

La cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática registra la intensidad de fotocorriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en función del tiempo, manteniendo el potencial constante.^{10,27} El electrodo de trabajo se ilumina de manera transitoria o continua.

La Fig. 2.18 muestra el comportamiento típico de un semiconductor tipo n, el cual al ser iluminado registra un pico de corriente (conocido en inglés como “spike”) debido a la fotogeneración y a la separación inicial de los pares electrón hueco. La fotocorriente disminuye como consecuencia de la recombinación favorecida por la acumulación de huecos en la superficie del electrodo hasta que se alcanza un valor estacionario. Si la acumulación de huecos no ocurre, entonces la fotocorriente no decae por lo que se asume que no hay limitaciones de transporte de masa.³¹ Cuando cesa la iluminación se registra un pico catódico asociado a la acumulación de huecos en la superficie. Un comportamiento similar se presentaría para un semiconductor tipo p. No obstante, la fotocorriente sería catódica.

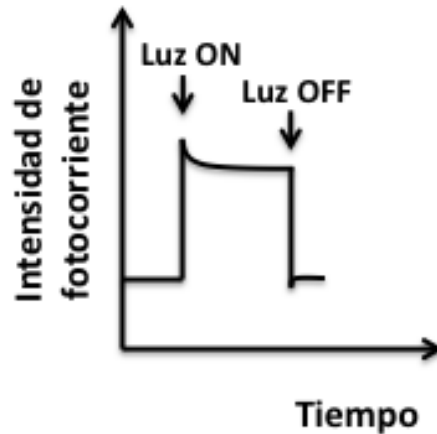


Figura 2.18 Esquema de un transitorio de fotocorriente típico para un fotoánodo cuando se aplica un potencial constante suficientemente positivo.

La eficiencia de conversión de los fotones incidentes en corriente (IPCE, por sus siglas en inglés Incident Photon-to-Current Efficiency), se obtiene al iluminar el electrodo de trabajo con luz monocromática a un potencial constante. Las medidas IPCE se refieren a la carga que circula por el circuito externo por cada fotón incidente y se expresa como:

$$IPCE / \lambda = \frac{1240 (j_{sc} / A \cdot cm^{-2})}{(\lambda / nm)(P_{in} / W \cdot cm^{-2})} \quad (2.1)$$

donde j_{sc} es la densidad de corriente medida bajo iluminación, λ es la longitud de onda de la luz monocromática con que se ilumina el electrodo de trabajo y P_{in} es la potencia de luz incidente. En las Figs. 2.19 y 2.20 se muestra tanto el montaje utilizado para la obtención de las medidas de IPCE, como una vista del electrodo de trabajo. Se utilizó un monocromador motorizado Oriel modelo 74000. La intensidad de luz monocromática se midió con un fotodiodo de silicio calibrado Termo Oriel modelo 71608, conectado a un medidor de potencia óptica Oriel modelo 70310.

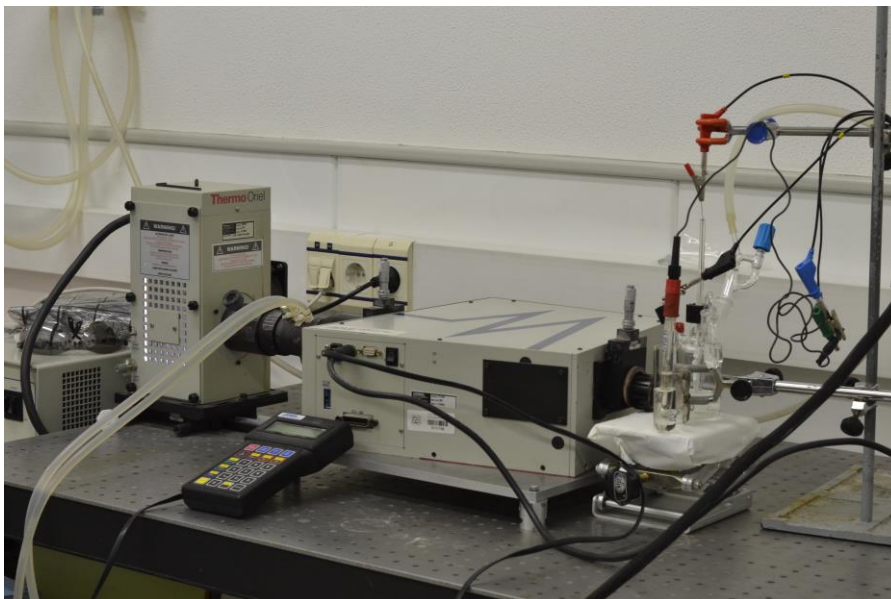


Figura 2.19 Montaje del monocromador para realizar las medidas de IPCE.



Figura 2.20 Vista del electrodo de trabajo iluminado con luz monocromática.

2.3.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés Electrochemical Impedance Spectroscopy), son una medida de la habilidad de un circuito (sistema) a resistirse al flujo de corriente eléctrica, similar a la resistencia eléctrica que sigue la ley de Ohm. Esta ley en su versión simplificada se representa por:

$$R \equiv \frac{V}{I} \quad (2.2)$$

donde V representa voltaje e I corriente. Su uso está limitado a una resistencia ideal, que debe cumplir con las siguientes propiedades:

- Sigue la ley de Ohm en todos los niveles de voltaje y corriente.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- Las señales del voltaje y de corriente alterna (AC, por sus siglas en inglés Alternate Current), están en fase la una con la otra.

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica, a diferencia del caso de la resistencia ideal, no están limitadas por estas propiedades. Se obtienen sumando una perturbación cíclica al potencial aplicado al sistema electroquímico o al electrodo de trabajo y midiendo la perturbación cíclica de corriente resultante. Generalmente, suele utilizarse una pequeña señal de perturbación de forma sinusoidal y, bajo estas condiciones, la perturbación de corriente que se obtiene como respuesta, presenta también forma sinusoidal con la misma frecuencia de la perturbación del potencial, pero con la fase cambiada.^{10,27,32,33}

La perturbación del potencial puede expresarse en función del tiempo como:

$$\Delta E = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.3)$$

donde ΔE es la perturbación del potencial a un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal de perturbación y ω es la frecuencia angular. La relación entre la frecuencia angular ω y la frecuencia f se expresa mediante

$$\omega = 2\pi f \quad (2.4)$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta ΔI (corriente), cambia de fase (en un ángulo Φ) y viene caracterizada por una amplitud, I_0 .

$$\Delta I = I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (2.5)$$

La expresión análoga a la ley de Ohm que permite calcular la impedancia es:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \Phi)} \quad (2.6)$$

En notación compleja, la impedancia se representa como:

$$Z(\omega) = Z_0(\cos\Phi + i \text{sen}\Phi) = Z' + iZ'' \quad (2.7)$$

donde $i = \sqrt{-1}$, Z' es la parte real de la impedancia y Z'' su parte imaginaria.

Las dos representaciones gráficas más comunes de la impedancia son la gráfica de Nyquist y la gráfica de Bode. La gráfica de Nyquist consiste en graficar la parte real de la impedancia en el eje x y la parte imaginaria en el eje y . La impedancia puede ser entonces, representada como un vector de módulo $|Z|$. El ángulo formado entre este vector y el eje x , Φ , es llamado comúnmente “ángulo fase”, ver Fig. 2.21. Cabe destacar, que en el eje y se representa el valor de Z'' cambiando de signo y cada punto representa la impedancia a una frecuencia. Asimismo, los valores bajos de frecuencia se encuentran del lado derecho de la gráfica, mientras que los valores altos, se encuentran del lado izquierdo.

Se debe indicar que en fotoelectroquímica, las medidas de EIS son de gran utilidad para entender los procesos que ocurren en la interfase electrolito – semiconductor, ya que proveen información sobre la cinética de las diferentes etapas en las que se puede descomponer el proceso fotoelectroquímico, así como acerca de la naturaleza y valores de la capacidad electroquímica. La manera más común de

analizar los resultados de EIS es a través del uso de un circuito equivalente de condensadores y resistencias que representan la interfase electrolito - semiconductor.²³ Sin embargo, en algunas ocasiones, la interpretación de los resultados basada en circuitos equivalentes puede llegar a ser ambigua debido al significado físico poco claro de alguno de sus elementos; especialmente aquellos relacionados con los mecanismos de reacción y cinética de los portadores de carga.³⁴ En cualquier caso, en la Fig. 2.21 se representa la respuesta del modelo de J. E. B. Randles asociada al circuito equivalente propuesto por él en 1947.³⁵ Es importante señalar que un sistema fotoelectroquímico puede considerarse en primera aproximación equivalente eléctricamente al circuito mostrado, donde R_r es la resistencia de transferencia de carga, C_l es la capacidad de la doble capa en la superficie del electrodo y R_c es la resistencia entre el electrodo de trabajo y el punto del electrolito en que se sitúa el electrodo de referencia.

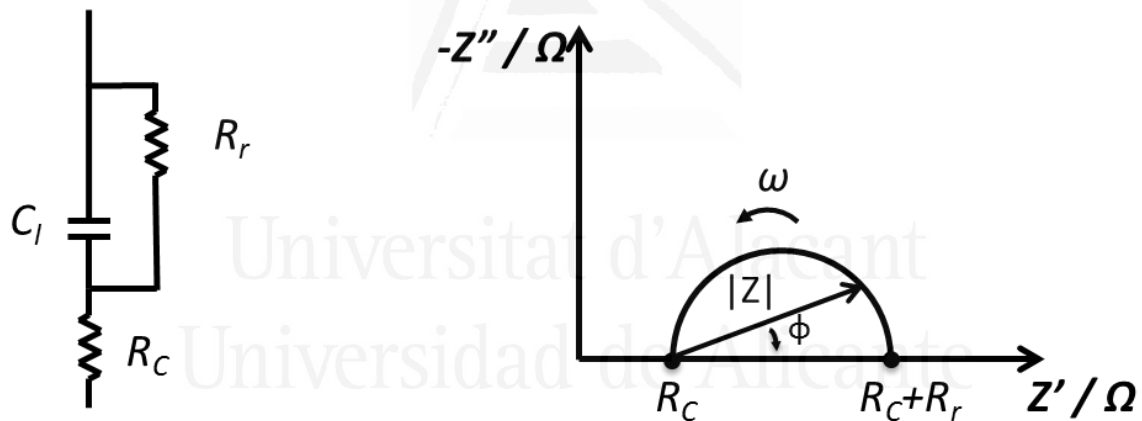


Figura 2.21 Circuito de Randles y su representación en el plano complejo de la impedancia como función de la frecuencia (ω).

2.3.5. Medidas de impedancia Mott-Schottky.

Las medidas de impedancia de Mott-Schottky permiten determinar el valor de la capacidad aparente como función del potencial bajo una situación de agotamiento (depleción) en la región de carga espacial del electrodo semiconductor, C_{SC} .^{31,36}

La situación de agotamiento se presenta cuando el potencial aplicado conduce a una curvatura de bandas que se caracteriza porque se produce un empobrecimiento de portadores de carga mayoritarios en la interfase entre el electrodo y la disolución (electrones en la banda de conducción en el caso particular de un semiconductor tipo n).

Específicamente, la ecuación de Mott-Schottky es útil para determinar el potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de portadores de carga eléctrica (N_d).³⁷ La Ecuación 2.8 corresponde a semiconductores tipo n , mientras que la Ecuación 2.9 corresponde a semiconductores tipo p :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_d} \cdot \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_d} \cdot \left(-E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.9)$$

donde e es la carga elemental, ϵ la constante dieléctrica del material en cuestión, ϵ_0 , la permitividad del vacío, A , el área del electrodo, E , el potencial aplicado, k_B , la constante de Boltzmann y T , el valor de la temperatura absoluta. Debe tenerse en cuenta que para electrodos microestructurados (rugosos) el área que aparece en las ecuaciones es el área real en lugar del área geométrica.

La densidad de los portadores de carga eléctrica puede ser calculada a partir de la pendiente de la recta y el potencial de banda plana por extrapolación a $1/C_{SC}^2 = 0$.³⁸

2.4. Técnicas Espectroscópicas.

La espectroscopía trata de las interacciones de la materia con varios tipos de radiación electromagnética, que adopta varias formas; las más reconocibles son la luz y el calor radiante. Las manifestaciones menos obvias son los rayos gamma y los rayos X, así como la radiación ultravioleta, la de microondas y la de radiofrecuencia.³⁹

El espectro electromagnético, como se muestra en la Fig. 2.22, abarca una enorme gama de longitudes de onda y de frecuencias y, por ende, de energías.^{8,40,41} Varios solapes son evidentes entre algunas de sus regiones.

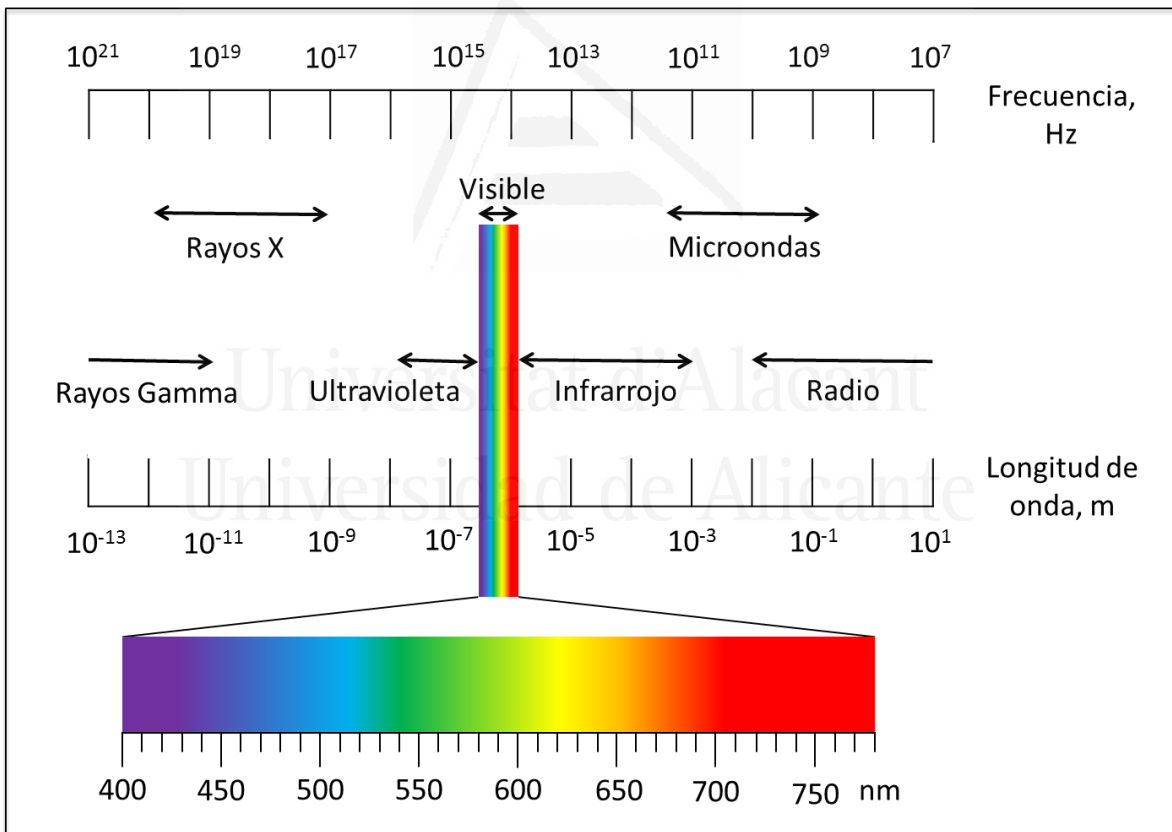


Figura 2.22 El espectro electromagnético.

Las técnicas espectroscópicas se refieren a la medición de la variación de alguna de las propiedades de la radiación electromagnética (su energía, amplitud, velocidad, polarización y dirección de propagación) como consecuencia de la interacción de un haz de fotones con la muestra. Cada técnica espectroscópica funciona para un intervalo de longitudes de onda tal y como se muestra en la Tabla 2.1, en la que además se señala el tipo de transición cuántica asociada.

Tabla 2.1. Técnicas espectroscópicas basadas en la radiación electromagnética.

Espectroscopía	Intervalo de longitudes de onda	Tipo de transición cuántica o partícula que experimenta la transición
Emisión de rayos gamma	0.005 – 1.4 Å	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos X	0.1 – 100 Å	Electrón interno
Absorción ultravioleta en el vacío	10 – 180 nm	Electrones de enlace
Absorción, emisión y fluorescencia ultravioleta-visible	180 – 780 nm	Electrones de enlace
Absorción infrarroja y dispersión Raman	0.78 – 300 μm	Rotación/vibración de moléculas
Absorción de microondas	0.75 – 375mm	Rotación de moléculas
Resonancia de giro electrónico	3 cm	Espín de electrones en un campo magnético

Las técnicas espectroscópicas determinan propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los materiales, lo que es de gran utilidad para la obtención de parámetros como la anchura de banda prohibida (band gap energy), estructura cristalina, etc. En esta tesis se utilizaron la espectroscopía UV-Visible, la espectroscopía de difracción de rayos X, la espectroscopía de fotoemisión de rayos X y la espectroscopía de fluorescencia.

2.4.1. Espectroscopía UV-Visible de absorción.

La espectroscopía UV-Visible mide la respuesta de una muestra ante las radiaciones ultravioleta y visible, cuyas regiones espectrales se extienden desde los 190 hasta los 400 nm para el rango ultravioleta y desde 400 hasta 780 nm para el rango visible. El espectro UV-vis consiste en la representación gráfica de la cantidad de luz absorbida, transmitida o reflejada por la muestra en función de la longitud de onda de la luz incidente.⁴¹

El principio de funcionamiento básico de la espectroscopía UV-vis consiste en hacer incidir luz en la muestra, que absorberá una parte y la parte restante será reflejada, transmitida o dispersada; siendo ésta parte restante la que es detectada y medida por el detector del espectrofotómetro.

Sí la muestra es ópticamente transparente, la luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia y se trata de la espectroscopía UV-vis de absorción. Sin embargo, para muestras que dispersan la luz (por ejemplo muestras nanocristalinas) se expresa como reflectancia difusa y se conoce como espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés Diffuse Reflectance Spectroscopy).^{40,42}

La transmitancia (T) es la fracción de la radiación que traspasa la muestra a una longitud de onda específica:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación incidente e I es la intensidad de la luz transmitida. Para la mayoría de las aplicaciones, está generalizado el uso de la absorbancia (A) definida como:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.11)$$

Debido a que la reflectancia difusa puede ser parcialmente reflejada, parcialmente dispersada y parcialmente absorbida por la muestra se deben tener en cuenta todas las contribuciones, de manera que:

$$A + T + R = 1 \quad (2.12)$$

donde A , T y R son las intensidades relativas de la radiación absorbida, transmitida y reflejada y/o dispersada, respectivamente, ver Fig. 2.23.

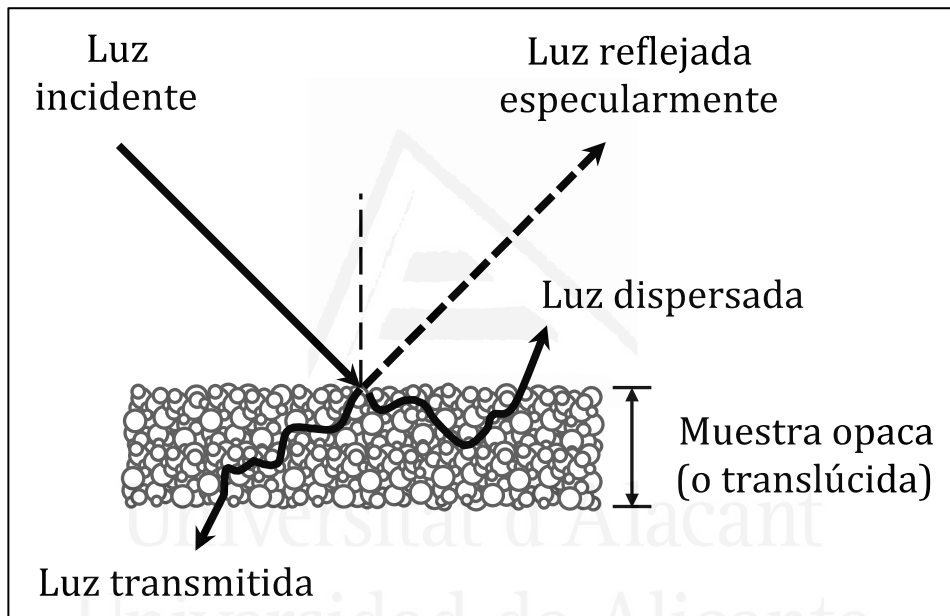


Figura 2.23 Esquema con las trayectorias de la radiación al incidir sobre una muestra dispersiva.

Asimismo, para el caso de la espectroscopía de reflectancia difusa, se utiliza la relación de Kubelka - Munk para transformar la reflectancia difusa en un parámetro proporcional a la absorción $F(R)$:⁴³

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (2.13)$$

donde R es la reflectancia difusa, k es el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

Las mediciones de reflectancia difusa requieren del uso de una esfera integradora (Esfera de Ulbricht), la cual se caracteriza por estar recubierta en su superficie interna de un polvo fuertemente dispersivo y muy poco absorbente.³⁹ Cuando la radiación entra en la esfera e interactúa con la muestra, sufre múltiples reflexiones internas que permiten recuperar toda la radiación dispersada hasta que eventualmente alcanza al detector, ver Fig. 2.24 (en esta tesis, la configuración que se utilizó fue la que se muestra a la izquierda).

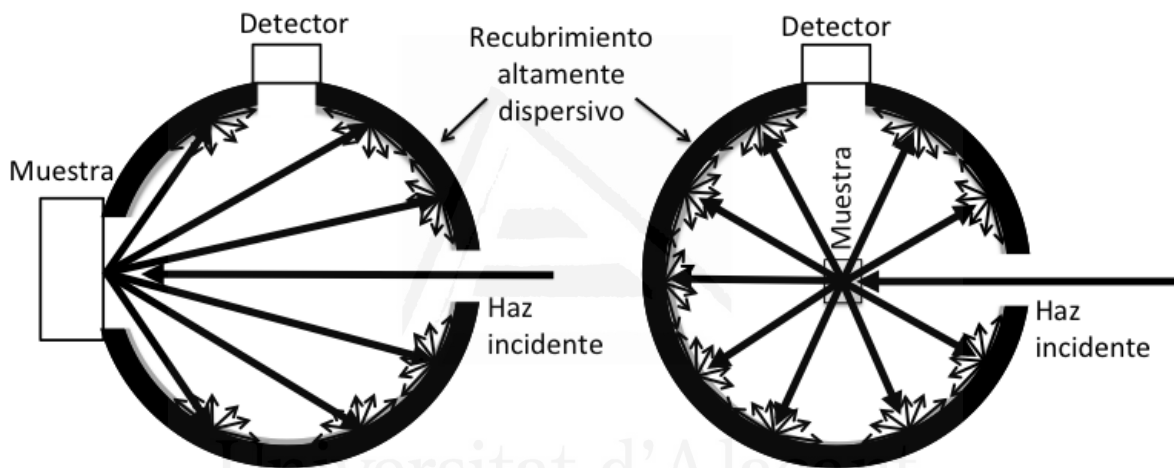


Figura 2.24 Dos configuraciones diferentes de la esfera de Ulbricht para mediciones de reflectancia difusa.

El espectrofotómetro consiste en una fuente de luz, un monocromador y una rendija (de espejo de sector giratorio o de disco de sector giratorio) para generar el haz tanto para la muestra como para el blanco, un compartimento para la muestra y para el blanco, y un detector, ver Fig. 2.25.

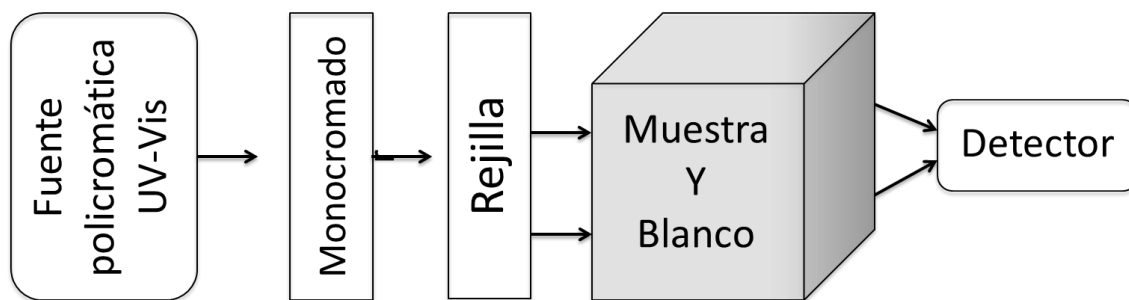


Figura 2.25 Diagrama de bloques, ilustrando un espectrofotómetro UV-vis.

Las fuentes de luz más utilizadas en los espectrofotómetros son las lámparas de deuterio para la región de 180 a 350 nm y tanto el filamento de tungsteno como las lámparas halógenas para la región de 330 a 900 nm. Una fuente de luz para el intervalo completo es la lámpara de arco de xenón que va desde 175 hasta 1000 nm.

Los espectros mostrados en esta tesis se obtuvieron usando un espectrofotómetro UV-2401 PC Shimadzu. Se utilizaron principalmente para obtener información referente a la anchura de banda prohibida de los materiales electrónicos.

2.4.2. Espectroscopía de fluorescencia

Las mediciones de fluorescencia dan información sobre las propiedades fotofísicas de la muestra. La luminiscencia es la emisión de luz desde cualquier material y ocurre debido a la generación de estados excitados electrónicamente. La luminiscencia se divide formalmente en dos categorías, fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado.³⁹

La fluorescencia y la fosforescencia se parecen en que la excitación se consigue mediante la absorción de fotones. Sin embargo, las transiciones energéticas electrónicas que causan la fluorescencia no cambian el espín del electrón. Por esta razón, los estados excitados en los que hay fluorescencia presentan vida corta ($<10^{-5}$ s). En cambio, las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, del orden de segundos o hasta de minutos.⁴⁴

Referente a los estados excitados, se definen tres estados, el estado singlete fundamental, el estado excitado singlete y el estado excitado triplete. En el estado energético más bajo, es decir, el fundamental, los espines siempre están emparejados o apareados, por lo que se dice que es el estado singlete. Cuando un electrón de un par de una molécula es excitado y pasa a un nivel de energía superior, se forma un estado excitado singlete o triplete. En el estado excitado singlete, los espines siguen estando emparejados (tienen la misma orientación). En el estado excitado triplete, los espines ya no están emparejados. Tanto la fluorescencia como la fosforescencia corresponden a una desexcitación. Sin embargo, se diferencian en que la fluorescencia se refiere a las transiciones energéticas del estado excitado singlete al estado fundamental; mientras que la fosforescencia corresponde a transiciones del estado excitado triplete al estado fundamental.^{45,46}

La Fig. 2.26 muestra un diagrama parcial de niveles de energía, llamado diagrama de Jablonski, para un material fotoluminiscente típico. La línea horizontal gruesa de color rojo oscuro que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la

energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado singlete y se designa como S_0 . Las líneas gruesas superiores (de color verde oscuro y azul marino) corresponden a los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas situadas a la izquierda de color verde oscuro representan los estados electrónicos singlete primero (S_1) y segundo (S_2). La línea de la derecha de color azul marino representa la energía del primer estado electrónico triplete (T_1). Como suele ocurrir, la energía del primer estado triplete excitado es menor que la energía del correspondiente estado singlete. Los segmentos horizontales finos en colores más claros (rojo, azul y verde) corresponden a estados vibracionales excitados dentro de cada estado electrónico.⁴⁷

Por otro lado, las transiciones de absorción ocurren desde el estado fundamental (S_0) hacia varios niveles vibracionales de estados excitados (S_1 y S_2). No se muestra, sin embargo, la excitación directa hacia el estado triplete puesto que en esta transición hay un cambio en la multiplicidad y tiene una baja probabilidad de suceder. Una transición de probabilidad baja de este tipo se llama transición prohibida.

Las moléculas excitadas hacia los estados electrónicos S_1 y S_2 pierden con rapidez el exceso de energía vibracional y se relajan, con lo que adquieren el nivel vibracional fundamental de ese estado electrónico. A este proceso en el que no hay radiación se le llama relajación vibracional.

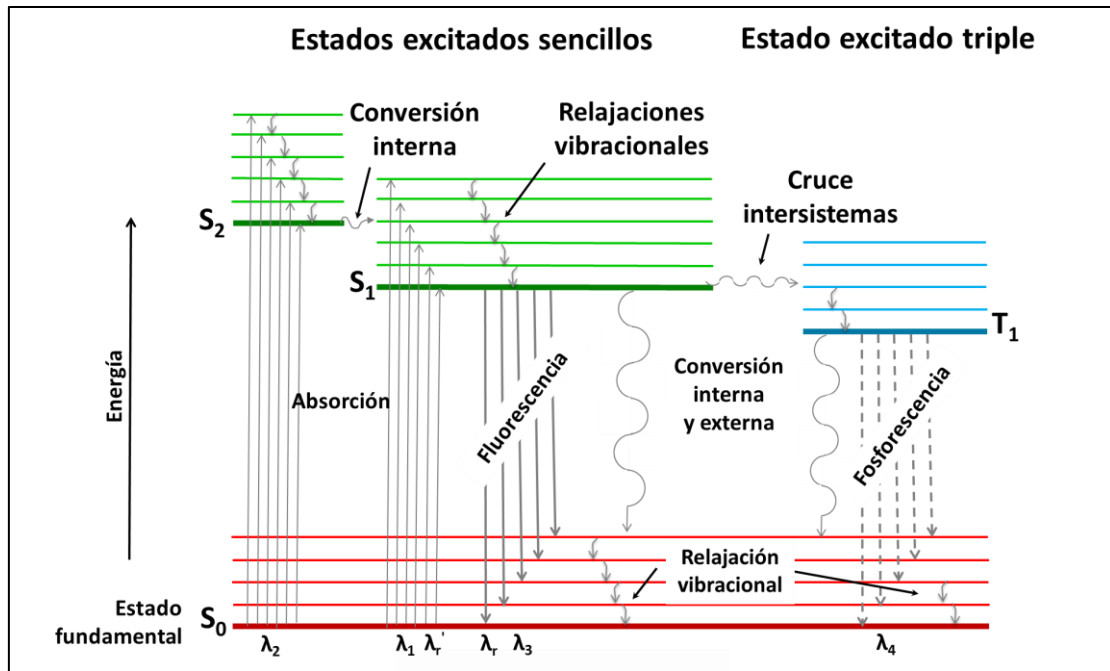


Figura 2.26 Diagrama de Jablonski.

Respecto a los instrumentos utilizados para medir los espectros de fluorescencia y fosforescencia, tienen una construcción similar, por lo que deberían ser llamados espectrómetros de luminiscencia. Sin embargo, se les llama espectrómetros de fluorescencia debido a que el grupo de moléculas y materiales que exhiben fluorescencia es mucho más grande que el que exhibe fosforescencia.⁴⁰

Existen dos tipos de espectros que pueden obtenerse con un espectrómetro de fluorescencia convencional: el espectro de emisión y el espectro de excitación. En el primero, se mantiene constante la longitud de onda de la radiación con que se excita la muestra y se mide la distribución espectral de la radiación emitida. En el segundo, la señal de fluorescencia se mide a una longitud de onda fija seleccionada mediante el monocromador de emisión, mientras que se varía la longitud de onda de la radiación de excitación.

En la Fig. 2.27 se muestra un esquema general de un espectrómetro de luminiscencia. El instrumento contiene una fuente de radiación UV/vis, un monocromador para la longitud de onda de excitación, un monocromador para la

longitud de onda de emisión, una cámara para la muestra y un detector. Básicamente, este es un instrumento de haz sencillo. La fluorescencia emitida por la muestra usualmente se mide a 90° con la finalidad de evitar perturbaciones causadas por la radiación de excitación no absorbida.

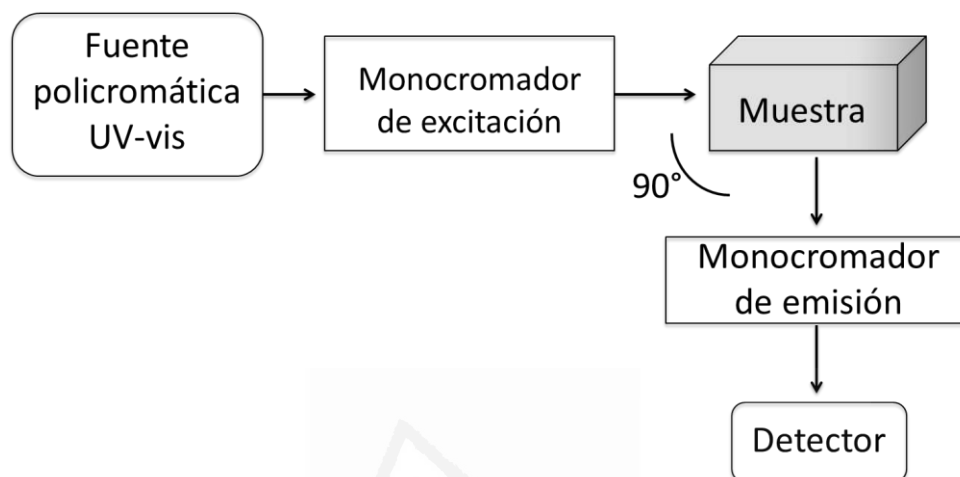


Figura 2.27 Diagrama de bloques de un espectrómetro de luminiscencia.

Los espectros mostrados en esta tesis se obtuvieron usando un espectrómetro de fluorescencia Fluoromax-4. Los espectros fueron tomados mientras se realizaban medidas electroquímicas simultáneas con una célula electroquímica de dos compartimentos acoplada a una cubeta de cuarzo convencional tal y como se muestra en la Fig. 2.28. En todas las mediciones se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (sat.) y como contraelectrodo una espiral de alambre de Pt. El electrolito fue purgado con N_2 durante treinta minutos antes de realizar las medidas.

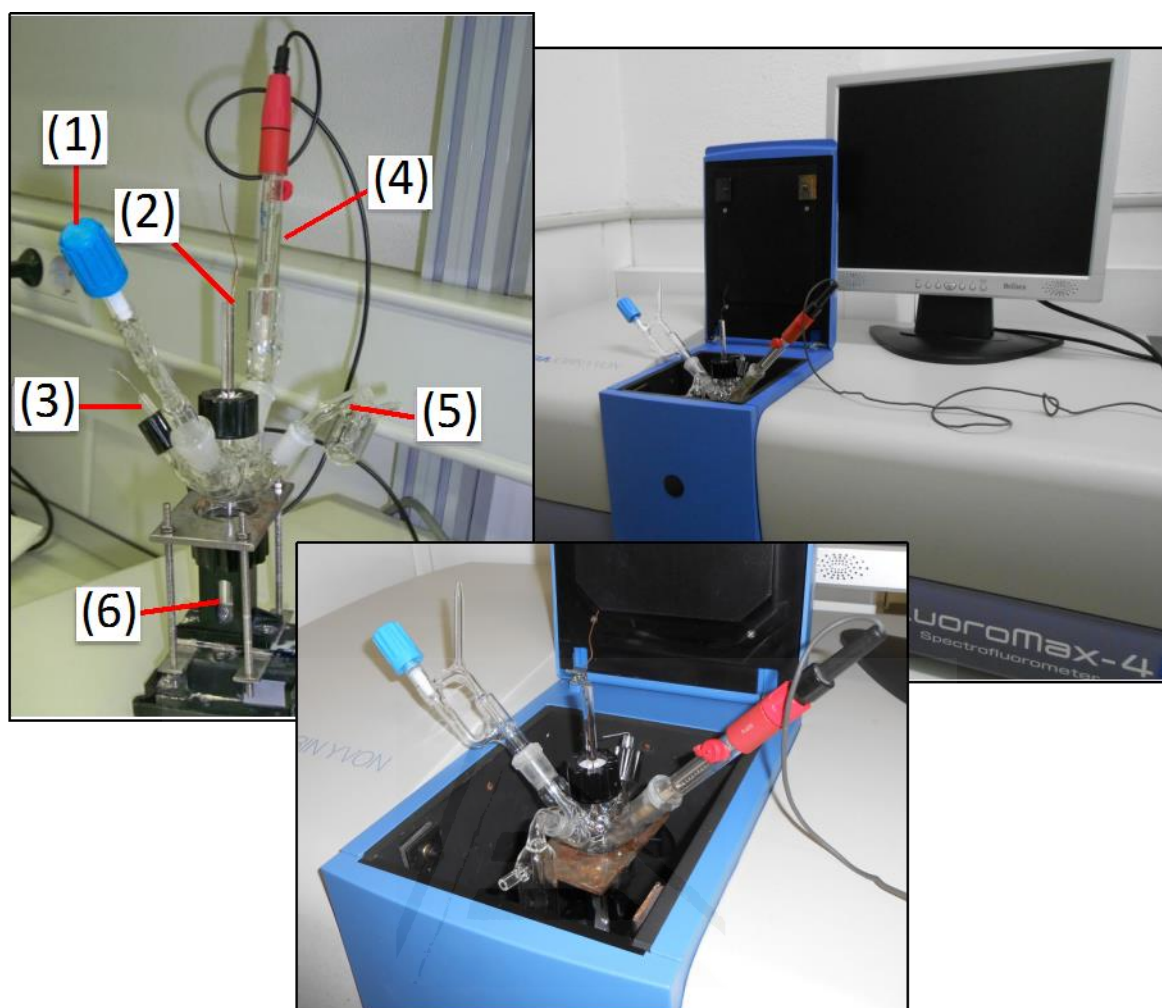


Figura 2.28 Montaje para las mediciones acopladas del espectrómetro de fluorescencia Fluoromax-4 con medidas electroquímicas. Los elementos de la célula electroquímica son: (1) Burbujeador de gases, (2) Electrodo de trabajo, (3) Contraelectrodo, (4) Electrodo de referencia, (5) Salida de gases y (6) Cubeta de cuarzo.

2.4.3. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más poderosas para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases sólidas cristalinas. Los rayos X tienen energías en el intervalo de 100 eV a 10 MeV y, de acuerdo al espectro electromagnético de la Fig. 2.22 pueden ser clasificados como un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda comprendida entre 10^2 y 10^{-3} nm.^{39,40}

La separación entre las capas de átomos en un cristal es del orden de 100 pm y, es sabido que la difracción ocurre cuando la longitud de onda de la radiación es comparable con los espaciados característicos dentro del objeto que causa la difracción. Entonces, para obtener patrones de difracción de capas de átomos, es necesario utilizar radiación con una longitud de onda comparable con el espaciado entre las capas. Esto corresponde a la región de los rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal con un ángulo θ , una porción del haz es difractada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra hasta la segunda capa de átomos y, nuevamente una fracción es dispersada, la que queda pasa a la tercera capa y, así sucesivamente, ver Fig. 2.29. El efecto acumulativo de esta dispersión es la difracción del haz.^{48,49}

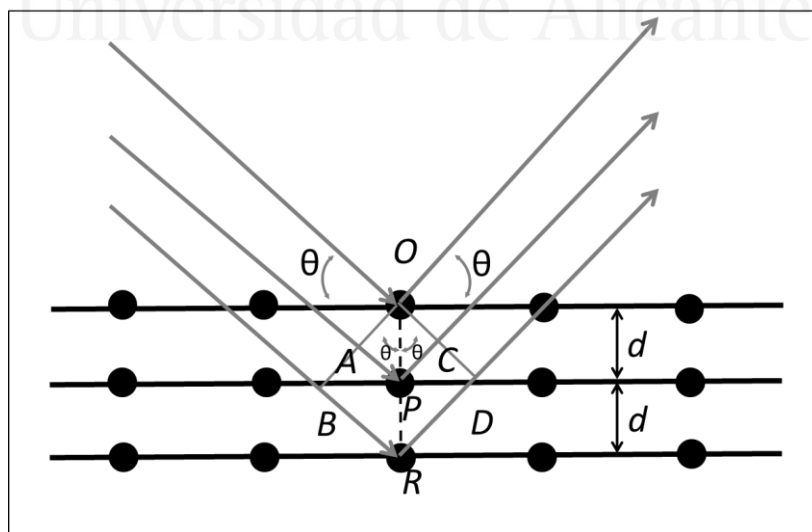


Figura 2.29 Difracción de rayos X por una red cristalina.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

De acuerdo con la Fig. 2.29, un haz de radiación incide sobre la superficie de un cristal a un ángulo θ ; la difracción tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad (2.14)$$

donde n es un número entero, la radiación difractada está en fase, y el cristal parecerá reflejar la radiación (rayos X). Pero

$$AP = PC = d \operatorname{sen}\theta \quad (2.15)$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2.16)$$

La ecuación 2.16 se conoce como ecuación de Bragg. Debe señalarse que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple la condición de $\operatorname{sen}\theta = n\lambda / 2d$, pues para todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

Existen diversos métodos para la medición de la difracción de rayos X en muestras policristalinas y polvos. Sin embargo, el más utilizado es aquel en el que se mide la intensidad de los rayos X como función del ángulo de dispersión (también conocido como ángulo de difracción) a través del uso del difractómetro, que es el instrumento utilizado para medir la difracción de rayos X.

Un difractómetro es un instrumento de precisión con dos ejes de rotación independientes, ω y 2θ (sobre el eje 2θ se encuentra el detector mientras que en el eje ω está la muestra). Entre sus componentes están una fuente (la fuente más común de rayos X en el tubo de rayos X, también conocido como tubo de Coolidge), un dispositivo encargado de limitar los valores de longitud de onda de la radiación incidente, un portamuestras, un detector de radiación, un procesador de la señal y un sistema de lectura. Con la finalidad de minimizar la dispersión angular y de mejorar la resolución espacial del haz de rayos X incidente y del difractado, se suelen insertar algunos sistemas de apertura dentro de la trayectoria del haz de rayos X. En la Fig. 2.30 se muestra los componentes esenciales de un difractómetro de rayos X.^{40,50}

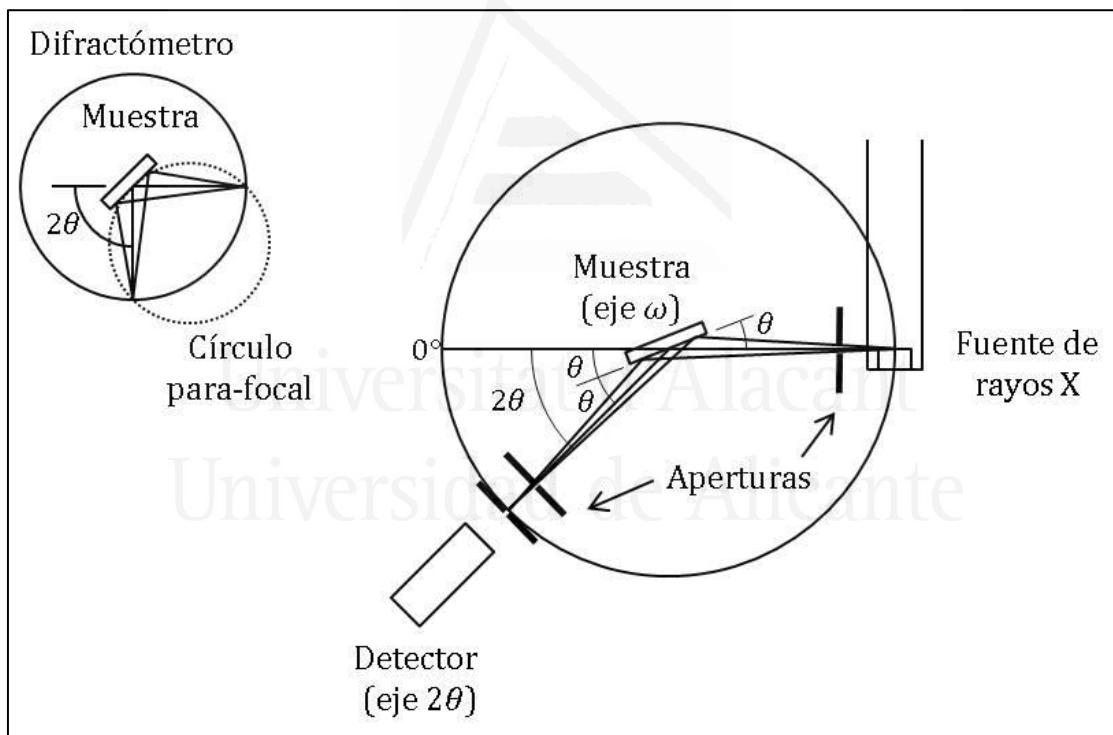


Figura 2.30 Esquema de un difractómetro de rayos X.

Asimismo, para interpretar los datos de un difractómetro en términos de la estructura detallada de un cristal se utiliza lo que se conoce como factor de estructura, magnitud que está dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\phi_{hkl}(j)} \quad (2.17)$$

donde $\phi_{hkl}(j) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$, f_j representa el factor de dispersión atómica en una celda unidad, y x_j, y_j, z_j son las coordenadas para las posiciones de los átomos en la correspondiente celda unitaria.

En este contexto, un difractograma consiste en la representación gráfica del conjunto de reflexiones o “picos” con diferentes intensidades (alturas) situados a ángulos 2θ definidos. Esas posiciones dentro del difractograma se corresponden con distancias reticulares dentro de la red cristalina del material en cuestión.

Los difractogramas mostrados en esta tesis se obtuvieron usando un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8-Advance, dotado con un espejo Göebel (para muestras no planas) y de una cámara de alta temperatura (hasta 900 °C) con un generador de rayos X marca Kristalloflex, modelo K 760-80F (potencia 3000 W, tensión 20-60 kV y corriente 5 – 80 mA), provisto de un tubo de rayos X con un ánodo de Cu. La base de datos empleada es del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

2.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X sirve para la identificación de todos los elementos de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno y del helio. Asimismo, permite determinar el estado de oxidación de un elemento y el tipo de especies a las que está unido (entorno químico). Suele abreviarse como XPS por sus siglas en inglés, X-ray photoelectron spectroscopy.^{39,40,51} Consiste en la emisión de electrones de niveles energéticos internos de los átomos al ser éstos irradiados con un haz monocromático de rayos X.^{52,53} La energía del electrón emitido E_k es medida en un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón E_b se puede calcular mediante la ecuación 2.18:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (2.18)$$

donde w es la función de trabajo del espectrómetro (un factor corrector del entorno electrostático en el cual el electrón se forma y se mide) y $h\nu$ la energía conocida de los fotones del haz monocromático de rayos X. La energía de enlace de un electrón es característica del átomo y del orbital que lo expulsa, lo que permite deducir el estado de oxidación de cationes y aniones. Un espectro de XPS consiste en la representación de la velocidad de conteo de electrones en función de la energía de enlace E_b .

El instrumento utilizado para medir la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se llama espectrómetro de electrones fotoemitidos. Entre sus partes están: una fuente, un portamuestra, un analizador (que tiene la misma función que un monocromador), un detector, un procesador de señales y un dispositivo de lectura. En la Fig. 2.31 se muestra una configuración típica de un espectrómetro de electrones. En general, son necesarios sistemas de vacío complejos para reducir la presión a la que están sometidos todos los componentes entre 10^{-8} y 10^{-10} torr.⁵²

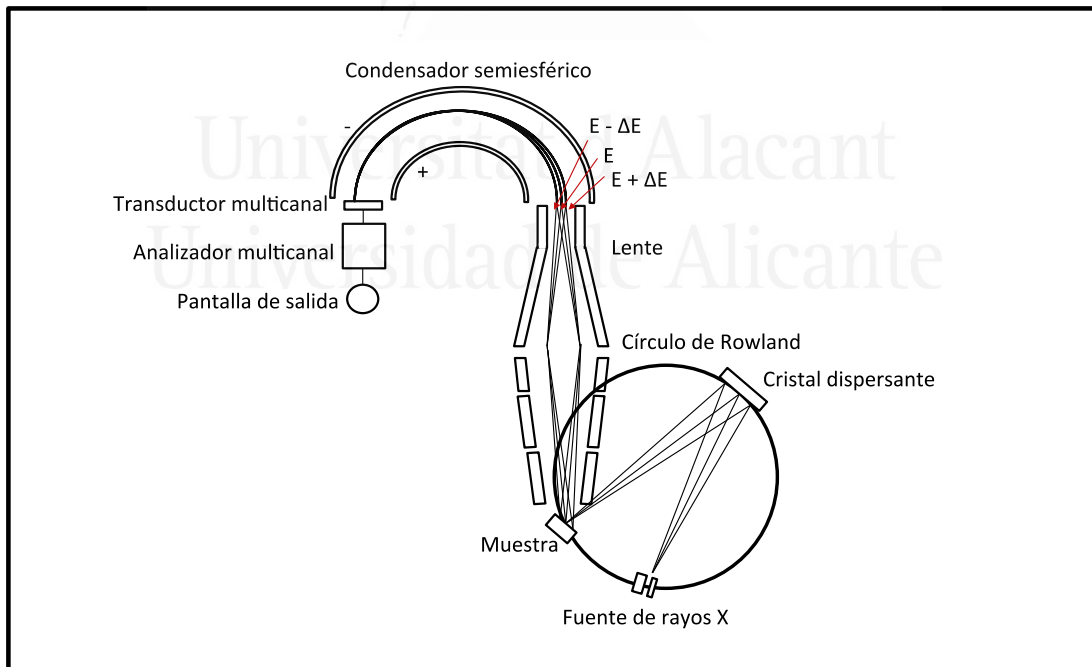


Figura 2.31 Principio de instrumento para la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo esférico.

Los espectros mostrados en esta tesis se obtuvieron usando un espectrómetro modelo K-Alpha de marca Thermo-Scientific, capaz de realizar espectros con monocromador de alta resolución y perfiles de profundidad; así como un espectrómetro modelo Multilab 3000 de marca VG-Microtech, equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 *channeltrons* y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al.

2.5. Técnicas Microscópicas.

Las técnicas microscópicas se utilizan para caracterizar materiales, principalmente en términos de morfología, es decir, para obtener información sobre el tamaño y la forma de las partículas; revela características de la muestra que no son perceptibles para el ojo humano. No obstante, también puede obtenerse de manera simultánea información sobre la composición química e información cristalográfica.⁵⁴

La microscopía electrónica se divide tanto en microscopía de transmisión como en microscopía de barrido. La primera es llamada de transmisión porque da imágenes por medio de electrones que atraviesan la muestra como lo hace la luz en el microscopio óptico. La segunda es llamada de barrido porque produce imágenes con electrones, con radiaciones emitidas o reflejadas por la muestra del mismo lado que recibe el haz electrónico.^{55,56} En la Fig. 2.32 se muestra una clasificación de los tipos de microscopías.

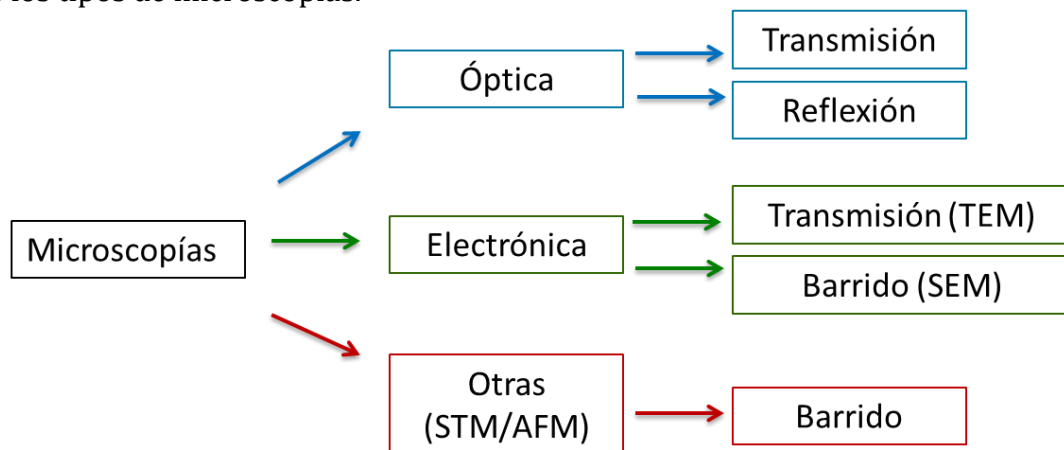


Figura 2.32 Clasificación de los tipos de microscopía.

Se debe señalar el significado de las siglas que aparecen en la Fig 2.32:

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy).
- Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy).
- Microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés Scanning Tunneling Microscopy).

Cualquier microscopio debe cumplir tres funciones: producir una imagen ampliada de la muestra (aumentos), separar los detalles de la imagen (resolución) y hacer visibles estos detalles (contraste).⁵⁷

2.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido proporciona micrográficas de la morfología externa de la muestra, similares a las que se ven con el ojo humano. En SEM, un haz de electrones muy fino es enfocado sobre la superficie de la muestra sólida, desde la que se emiten electrones. Sin embargo, son solo los electrones retrodispersados y secundarios (electrones con energías de 50 eV o menos) los que se detectan y se utilizan para construir la imagen. Cabe destacar que los electrones secundarios se producen como resultado de interacciones entre los electrones del haz, altamente energéticos, y los electrones de conducción del sólido, débilmente enlazados.^{55,58}

La fuente de electrones es un filamento de tungsteno, pero también se utilizan cañones de emisión de campo para imágenes de alta resolución, lo que da lugar a la técnica FE-SEM (por sus siglas en inglés, Field Emission Scanning Electron Microscopy). Los electrones suelen ser acelerados hasta una energía de entre 1 y 30 keV.⁵⁹ Para fines de análisis químico, muchos de los instrumentos están equipados con detectores de rayos X para la determinación cualitativa y

cuantitativa mediante fluorescencia de rayos X (a través de analizadores de microsonda de electrones). Debido a que las imágenes se obtienen mediante electrones, es necesario que las muestras sean conductoras. No obstante, este inconveniente puede solucionarse fácilmente metalizando la muestra, es decir, recubriéndola con una capa delgada de un metal conductor, siendo el oro el más utilizado.⁵⁴

Como se muestra en la Fig. 2.33, la configuración típica de un microscopio electrónico de barrido consiste principalmente en una columna, una cámara para la muestra, una pantalla y una sección de operación. El interior de la columna se mantiene a alto vacío y el haz de electrones producido por el cañón de electrones se hace convergente a través de las lentes magnéticas (tanto por las lentes condensadoras magnéticas como por las lentes magnéticas del objetivo). Mediante la aplicación de una señal de exploración a las bobinas de barrido, el haz de electrones recorre la superficie de la muestra línea a línea, es decir, la superficie de la muestra se barre en línea recta en la dirección x , vuelve a la posición inicial y se desplaza hacia abajo en la dirección y . El patrón de barrido de trama resultante se muestra en la pantalla del tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés Cathode Ray Tube). El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. La cámara de la muestra está equipada con un goniómetro, un detector de electrones y en función del modelo del instrumento, un detector de rayos X. Conectado por debajo de la cámara de la muestra está la bomba de vacío para mantener un vacío alto tanto en el interior de la columna, así como en la cámara de la muestra.⁴⁰

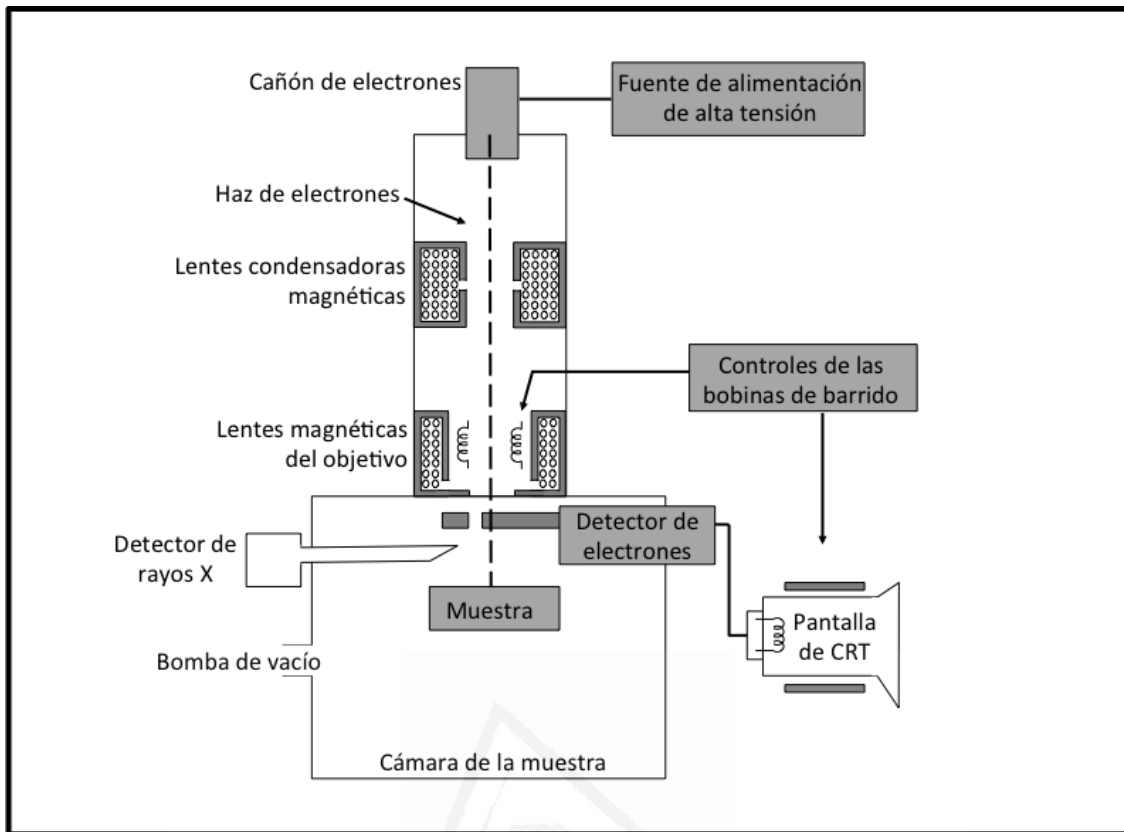


Figura 2.33 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Las micrografías mostradas en esta tesis se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) marca ZEISS modelo Merlin VP Compact equipado con un sistema de microanálisis por EDX marca BRUKER modelo Quantax 400. La resolución que alcanza el microscopio es de 0.8 nm a 15 kV y 1.6 nm a 1 kV.

2.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión proporciona micrografías de la morfología interna de la muestra, y puede proporcionar información sobre detalles a nivel (sub)nanométrico. En TEM, un haz de electrones muy fino es enfocado sobre la superficie de la muestra sólida, y desde su superficie se emiten electrones. Sin embargo, son solo los electrones transmitidos a través de la muestra los que se detectan y se utilizan para construir la imagen. Es por esto que el requisito para poder observar una muestra es que sea extremadamente fina, de espesor inferior a los 150 nm.^{55,60}

La fuente de electrones es un cañón que puede ser termoiónico o de emisión de campo. El primero emite electrones al ser calentado y puede ser de W (barato, robusto y fácilmente reemplazable) o de LaB₆ (en comparación con el W, presenta mayor densidad de corriente, brillo, tiempo de vida, precio y requisitos de vacío). El segundo, emite electrones cuando se le aplica un campo eléctrico intenso y por lo general es de ZrO₂/W, presenta tanto densidad de corriente como brillo muy elevados, tiene muy baja dispersión de energía y requiere un sistema de ultra alto vacío.^{40,61}

Para la preparación de la muestra, si no se trata directamente de una película o nanoobjetos con espesor menor a 150 nm, se genera una suspensión de la misma en un disolvente volátil y se deposita una gota sobre una rejilla micrométrica apoyada sobre una placa. Esta placa es la que se introduce en el sistema de vacío del microscopio y para la obtención de las micrografías se observa rejilla por rejilla.

Al igual que en SEM y para fines de análisis químico, muchos de los instrumentos están equipados con detectores de rayos X para la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos mediante fluorescencia de rayos X. La configuración típica de un microscopio electrónico de transmisión es muy similar a la del microscopio electrónico de barrido y consiste principalmente en una columna, una cámara para la muestra, una pantalla y una sección de operación. El interior de la

columna se mantiene a alto vacío y, como se muestra en la Fig. 2.34, consta de un complejo sistema de campos electromagnéticos que actúan como lentes (la lente objetivo, la lente intermedia y la lente proyectora).^{57,58}

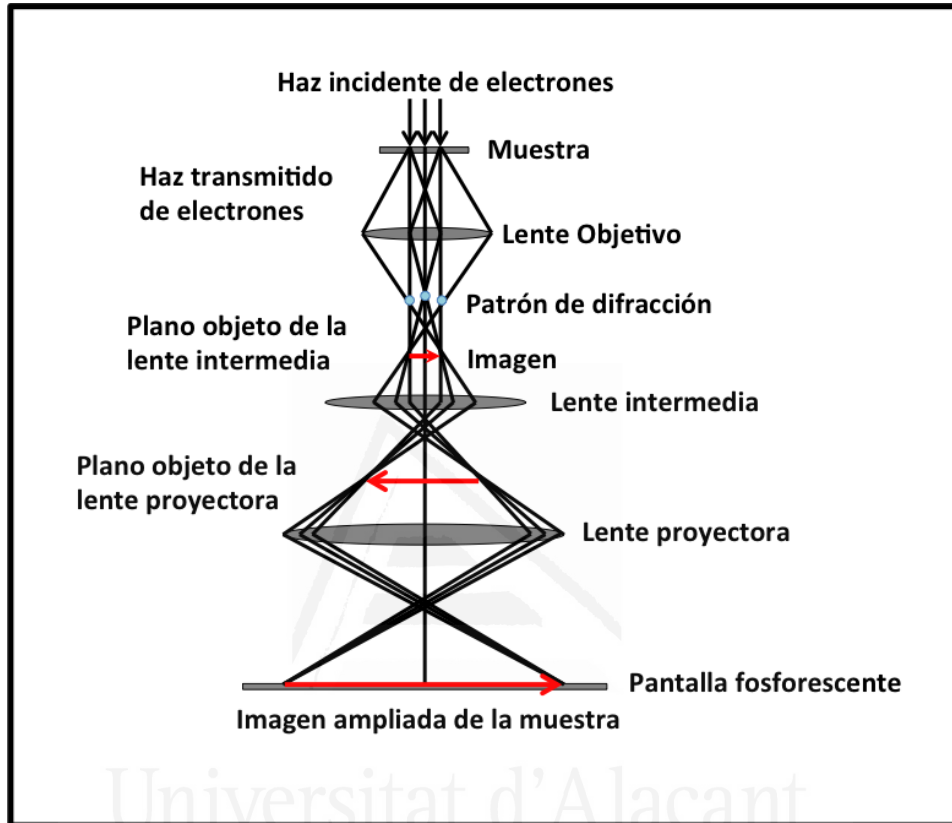


Figura 2.34 Esquema de la óptica electromagnética del interior de la columna de un microscopio electrónico de transmisión.

Las micrografías mostradas en esta tesis se obtuvieron usando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010 que cuenta con un detector de rayos X marca OXFORD modelo INCA Energy TEM 100 para microanálisis. La cámara de adquisición de imágenes es de la marca GATAN modelo ORIUS SC600 y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN DigitalMicrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.

2.6. Otras técnicas.

2.6.1. Perfilometría mecánica.

La perfilometría sirve para determinar espesores en películas delgadas. La técnica consiste en la medida sobre la superficie de la muestra del desplazamiento vertical de una aguja mientras que se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que se aplica. La fuerza aplicada y la distancia de desplazamiento, son parámetros que pueden variarse en función de las características de la muestra.

En esta tesis, el espesor de los electrodos se midió utilizando el perfilómetro Alpha Step D-100.⁶² En una medición típica, se comienza cerca del borde de la película delgada y se mueve la punta hacia ella hasta alcanzarla.

2.6.2. Electrodo detector de oxígeno.

El electrodo detector de oxígeno, también conocido como oxímetro, sirve para determinar la concentración de oxígeno disuelto.⁶³ Su funcionamiento se basa en la célula de Clark, donde el cátodo suele ser de Pt, el ánodo de Ag/AgCl y, la célula se cubre con una membrana permeable de teflón.⁴⁰ La corriente es proporcional a la concentración de oxígeno:



En esta tesis, se empleó un electrodo detector de oxígeno OxySense 325i en una celda fotoelectroquímica de dos compartimentos. Para la calibración del electrodo se utilizó como referencia aire y electrolito soporte purgado con Argón.

2.6.3. Cromatografía de gases.

La cromatografía sirve para separar, identificar y determinar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas. Independientemente del tipo de cromatografía, existen dos fases: la fase móvil y la fase estacionaria. La fase móvil (que suele ser un gas o un líquido) se hace pasar a través de la fase estacionaria (en una columna o en una superficie fija). La determinación de los productos se realiza en función del tiempo de retención en la fase estacionaria y de las velocidades de migración. Como resultado, los productos se separan en distintas bandas o zonas que se pueden analizar no sólo de forma cualitativa, sino también cuantitativa.⁶³

En cromatografía de gases, a la fase móvil se le llama gas portador y debe ser químicamente inerte. Los gases que se suelen emplear son nitrógeno, argón, helio o hidrógeno. Respecto a la fase estacionaria, los empaquetamientos de las columnas suelen estar hechos de vidrio de borosilicato y rellenos de líquidos recubiertos con sólidos inertes. La columna se instala dentro de un horno, con un extremo conectado a la cámara de inyección y el otro al detector (ver Fig. 2.35).^{64,65}

En esta tesis, las medidas cromatográficas se tomaron con un cromatógrafo Hewlett Packard modelo 5890 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Se realizaron inyecciones de 250 μL y como gas portador se empleó nitrógeno.

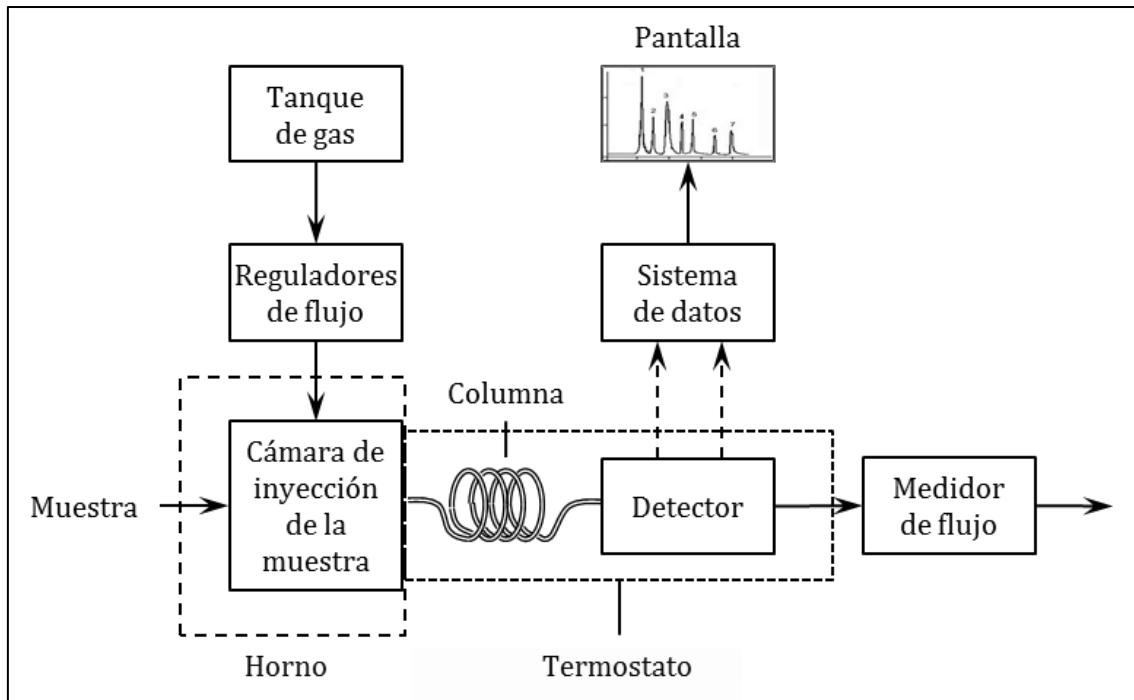


Figura 2.35 Diagrama de bloques de un cromatógrafo de gases.

2.7. Referencias.

- (1) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol gel Science: The Physics and Chemistry of Sol gel Processing*; Academic Press: San Diego, 1990.
- (2) Sakka, S. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Processing, Characterization and Applications*; Kluwer Academic Publishers: Norwell, 2005.
- (3) Wright, J.; Sommerdijk, N. *Sol-Gel Materials. Chemistry and Applications*, First Edit.; CRC Press: Boca Raton, 2000.
- (4) Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2002.
- (5) Corriu, R.; Trong Anh, N. *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*; Wiley: Padstow, 2009.
- (6) Klein, L. C. *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*; Kluwer Academic Publishers: New York, 1994.
- (7) Levy, D.; Zayat, M. *The Sol-Gel Handbook*; Wiley-VCH: Weinheim, 2015.
- (8) Chang, R. C. *Química*; Mc Graw Hill: México, D.F., 2007.
- (9) Brett, C.; Brett, A. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*; Oxford University Press: Midsomer Norton, 1993.
- (10) Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier: The Netherlands, 2007.

- (11) Kang, D.; Kim, T. W.; Kubota, S. R.; Cardiel, A. C.; Cha, H. G.; Choi, K. S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12839–12887.
- (12) Therese, G. H. A.; Kamath, P. V. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1195–1204.
- (13) Choi, K.-S.; Jang, H. S.; McShane, C. M.; Read, C. G.; Seabold, J. a. *MRS Bull.* **2010**, *35*, 753–760.
- (14) Chen, H.-Y.; Chang, K.-P. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, 76–80.
- (15) Qin, J.; Wang, S.; Ren, H.; Hou, Y.; Wang, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 1–8.
- (16) Zhang, J.; Zhang, M.; Lin, S.; Fu, X.; Wang, X. *J. Catal.* **2014**, *310*, 24–30.
- (17) Hsiao, P.-T.; Chen, L.-C.; Li, T.-L.; Teng, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19402-19409.
- (18) Monllor-Satoca, D. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2010.
- (19) Krol, R. Van De; Grätzel, M. *Photoelectro-chemical Hydrogen Production*; Springer: New York, 2012.
- (20) Sze, S. M.; Kwok, K. *Physics of Semiconductor Devices*; Wiley-Interscience, 2007.
- (21) Gordon, R. G. *MRS Bull.* **2000**, August, 52–57.
- (22) Minami, T. *MRS Bull.* **2000**, August, 38–44.
- (23) Díez-García, M. I.; Gómez, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 21387–21397.
- (24) www.newport.com.
- (25) <http://abet-technologies.com>.
- (26) Prévot, M. S.; Sivula, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17879–17893.
- (27) Bagotsky, V. S. *Fundamentals of electrochemistry*; Wiley-Interscience: New Jersey, 2006.
- (28) Rajeshwar, K. *Fundamentals of Semiconductors Electrochemistry and Photoelectrochemistry*; Weinheim, 2007.
- (29) Wolfgang, S. *Interfacial Electrochemistry*; Oxford University Press: New York, 1996.
- (30) Wang, J. *Analytical Electrochemistry*; Wiley-VCH: New York, 2001.
- (31) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (32) McHardy, J.; Ludwig, F. *Electrochemistry of semiconductors and electronics. Processes and devices.*; Noyes Publications: New Jersey, 1992.
- (33) Chang, B.-Y.; Park, S.-M. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, *3*, 207–229.
- (34) Klahr, B.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Hamann, T.; Bisquert, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4294–4302.
- (35) Randles, J. E. B. *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *1*, 11–19.
- (36) Pleskov, Y. V; Gurevich, Y. Y. *Semiconductor Photoelectrochemistry*; Consultants Bureau: New York, 1986.
- (37) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 685–688.
- (38) Koryta, J.; Dvornák, J.; Kavan, L. *Principles of Electrochemistry*; John Wiley & Sons: Great Britain, 1993.
- (39) Gauglitz, T.; Dinh, T. V. *Handbook of Spectroscopy*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- (40) Skoog, D.; Holler, F. J.; Crocuh, S. R. *Principios de análisis instrumental*; Cengage Learning: México, D.F., 2008.
- (41) Wade, L. G. *Organic Chemistry*; Pearson: New York, 2013.
- (42) Sierra Alonso, I.; Gómez Ruiz, S.; Pérez Quintanilla, D.; Morante Zarcero, S. *Análisis*

- instrumental*; Netbiblo: La Coruña, 2010.
- (43) Vargas, W. E.; Niklasson, G. A. *Appl. Opt.* **1997**, *36*, 5580–5586.
- (44) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer Science + Business Media: New York, 1999.
- (45) Sauer, M.; Hofkens, J.; Enderlein, J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging. From Single Molecules to Ensemble.*; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (46) Albani, J. R. *Principle and Applications of Fluorescence Spectroscopy*; Blackwell Publishing: Malaysia, 2007.
- (47) Wolfbeis, O. S. *Fluorescence Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, 1993.
- (48) Van Grieken, R. E.; Markowicz, A. A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*; Marcel Dekker: New York, 2002.
- (49) Agarwal, B. K. *X-Ray Spectroscopy*; Springer: Berlin, 1991.
- (50) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*; Springer Science + Business Media: Heidelberg, 2011.
- (51) Van der Heide, P. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy. An Introduction to Principles and Practices.*; Wiley: New Jersey, 2012.
- (52) Hofmann, S. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. A User-Oriented Guide.*; Springer: Berlin, 2013.
- (53) Barr, T. L. *The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.*; CRC Press: Boca Raton, 2000.
- (54) Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R. *Electron Microscopy and Analysis*; Taylor & Francis: London, 2001.
- (55) Amelinckx, S.; Dyck, D.; Landuyt, J.; Tendeloo, G. *Handbook of Microscopy. Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry. Methods II*; VCH: Weinheim, 1997.
- (56) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: Diffraction*; Plenum Press: New York, 1996.
- (57) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy. A textbook for Materials Science*; Springer Science + Business Media: New York, 2009.
- (58) Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis.*; Springer: Berlin, 1998.
- (59) Vázquez Nin, G.; Echeverría, O. *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas.*; Fondo de Cultura Económica: México, D.F., 2000.
- (60) Pennycook, S. J.; Nellist, P. D. *Scanning Transmission Electron Microscopy. Imaging and Analysis.*; Springer: New York, 2011.
- (61) Reimer, L.; Helmut. *Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation*; Springer: Berlin, 2008.
- (62) <http://datasheets.globalspec.com/ds/1835/KLATencor/5E3DD884-96CB-4B5B-8978-D7446CC230E3>.
- (63) Harris, D. C. *Análisis químico cuantitativo*; Reverté: Barcelona, 2007.
- (64) Barquero Quirós, M. *Principios y aplicaciones de la cromatografía de gases*; Universidad de

Capítulo 2: Métodos experimentales

Costa Rica: San José, Costa Rica, 2006.

- (65) Valcárcel Cases, M.; Gómez Hens, A. *Técnicas analíticas de separación*; Reverté: Barcelona, 1988.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 3

Fotocátodos de CN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 3. Fotocátodos de CN.

3.1. Introducción.

3.2. Caracterización física.

3.2.1. Difracción de rayos X.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

3.2.4. Espectroscopía UV-Visible de absorción.

3.3. Propiedades electroquímicas

3.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.

3.3.2. Medidas espectroelectroquímicas a potencial controlado.

3.4. Discusión.

3.5. Conclusiones.

3.6. Referencias.

3.1. Introducción.

Entre los diferentes materiales fotoactivos, el nitruro de carbono (CN) ha atraído recientemente mucho interés por sus interesantes propiedades. Destaca por su estabilidad térmica y química, su estructura cuasi-bidimensional, su carácter de semiconductor y fácil fabricación, siendo al mismo tiempo un material no tóxico y de bajo coste.¹⁻⁴ Es de interés particular el hecho de que el CN disponga de un ancho de banda prohibida de aproximadamente 2.7 eV, con posiciones de las bandas adecuadas tanto para la reducción de agua como para su oxidación.^{5,6} Fue utilizado por primera vez como fotocatalizador con luz visible para la generación de hidrógeno por Wang y colaboradores.⁷ Desde entonces, han aparecido una serie de publicaciones demostrando el interés de este material en fotocatalisis.⁸⁻¹⁵ Sin embargo, se ha obtenido una baja actividad fotocatalítica en todos los casos debido a la absorción restringida de luz y sobre todo, debido a la rápida recombinación de los portadores de carga. Esto último se ha relacionado con un área superficial baja, una movilidad limitada de los portadores y la presencia de una alta densidad de defectos en los bordes de grano.¹⁴⁻¹⁷ Sin embargo, la búsqueda de nuevas estrategias para disminuir la recombinación de portadores o incrementar la absorción de la luz ha sido objeto de muchos estudios y hoy en día, se han identificado una serie de enfoques generales para aumentar la limitada fotoactividad del CN.¹⁸ Las principales estrategias para aumentar la absorción de luz y/o favorecer la separación de cargas han sido el dopado con elementos metálicos y no metálicos,^{19,20} la copolimerización con otros compuestos orgánicos (véase más adelante),²¹⁻²⁴ la modificación superficial a través del uso de heterouniones,²⁵⁻²⁹ y la nanoestructuración.³⁰

El nitruro de carbono se basa en redes covalentes de tri-s-triazina (heptazina) o unidades de triazina unidas por $-N=$ o grupos $-NH-$, generando de esta manera una geometría de dos dimensiones. El CN puede ser fácilmente modificado a través del injerto de otros grupos orgánicos en su estructura por el hecho de ser un material de naturaleza polimérica.^{9,18,31,32} Entre las diferentes posibilidades, las moléculas basadas en tiofeno π -conjugado despiertan un gran interés ya que pueden actuar como dadores eficientes de electrones, y también como centros cromóforos para absorber fotones. Con base en estos argumentos, Wang y colaboradores,^{21-23,33} han investigado una variedad de co-monómeros para desplazar la absorción óptica a

longitudes de onda cercanas al rojo y promover la disociación de excitones y la separación de carga. Entre los diferentes co-monómeros, se ha investigado al 3-aminotiofeno-2-carbonitrilo y se ha demostrado que es particularmente prometedor.^{21-23,33} Su introducción en la matriz del CN, modula la estructura electrónica, aparentemente reduce el ancho de banda prohibida y ajusta las posiciones de los niveles LUMO y HOMO. Esto provoca una mejora en la actividad fotocatalítica tanto para la reducción del agua,^{21,22,33} como para la fotooxidación de alcoholes.²³

Experimentalmente, esta polimerización se lleva a cabo simplemente por el calentamiento a 550 °C del co-monómero con el precursor de CN (urea, dicianodiamida, etc). El hecho de que el co-monómero sea introducido en cantidades extremadamente pequeñas (aproximadamente 0.1% en masa) permite considerar la copolimerización como una forma de dopado molecular. En este sentido, también se ha estudiado³⁴⁻³⁷ el dopado de CN con azufre introducido mediante una atmósfera de azufre, así como, utilizando precursores orgánicos que contienen azufre. Tras el dopado, también se ha observado en estos casos una reducción aparente de la anchura de banda prohibida, como en el caso del dopado con tiofeno. Este comportamiento se atribuye a que el azufre sustituye átomos de nitrógeno en la red de CN, cambiando su estructura electrónica.³⁸

En esta tesis, se preparó nitruro de carbono (CN) mediante la condensación de urea. Asimismo, se preparó también nitruro de carbono dopado con azufre (ATCN) usando 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo como co-monómero. Esta modificación tan factible y económica conduce, como se esperarí, a láminas de nitruro de carbono químicamente mejoradas. En este capítulo, se han tratado de esclarecer las causas principales que mejoran las propiedades fotoquímicas del ATCN. Para tal fin, se han combinado mediciones fotoelectroquímicas con medidas espectroelectroquímicas. Los resultados evidencian la importancia del grado de deformación de las unidades heptazina sobre el comportamiento final del material, y la posibilidad de ajustar de forma reversible la luminiscencia en muestras ATCN. Estos resultados ponen de manifiesto nuevos desafíos y oportunidades para el futuro desarrollo de materiales basados en CN.

3.2. Caracterización física.

3.2.1. Difracción de rayos X.

Los polvos preparados se analizaron por difracción de rayos X para verificar su estructura. Los difractogramas tanto de CN como de ATCN son muy similares, como se muestra en la Fig. 3.1. Los patrones de XRD muestran dos picos característicos a aproximadamente 13° y 27.5° , asociados con capas gráficas apiladas.^{5,30} El pico en 13° puede ser indexado como el plano (100) correspondiente al empaquetado estructural en el plano de unidades de tri-s-triazina, mientras que el pico intenso a 27.5° corresponde al plano (002) de las capas gráficas. Cabe señalar que los picos de los difractogramas son anchos y relativamente débiles, lo que indica baja cristalinidad debido a la pequeña dimensión de los dominios ordenados y/o a un pequeño tamaño de partícula.

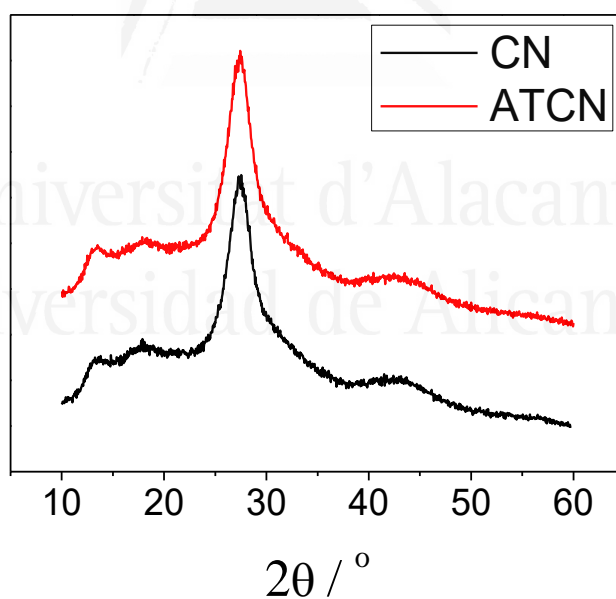


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X para polvos de CN y ATCN.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

La morfología de la muestra se caracterizó por microscopía electrónica. Las micrografías SEM representativas para películas de CN y ATCN se muestran respectivamente en las Figs. 3.2 A y 3.2 B, e indican que tanto las muestras de CN como las de ATCN están compuestas de agregados porosos. Para obtener información adicional sobre el arreglo de tales agregados, se analizaron por TEM los polvos de CN y ATCN, como se muestra en las Figs. 3.2 C y 3.2 D. En ambos casos, se observa una estructura bidimensional laminar compuesta de nanoláminas arrugadas. En todo caso, desde un punto de vista morfológico, ambas muestras son virtualmente idénticas.

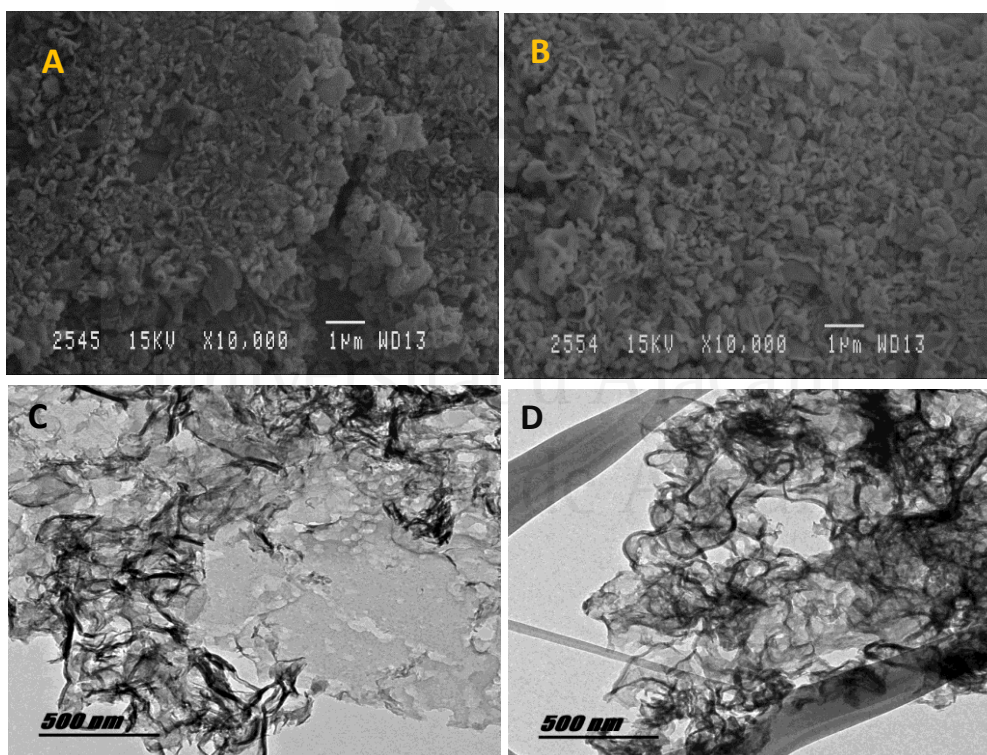


Figura 3.2. Micrografías obtenidas por SEM (A,B) y por TEM (C,D) para las muestras (películas y polvos, respectivamente) de CN (A,C) y ATCN (B,D).

3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Con la finalidad de obtener información adicional sobre la composición química de ambas muestras, se realizaron experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), (Fig. 3.3).

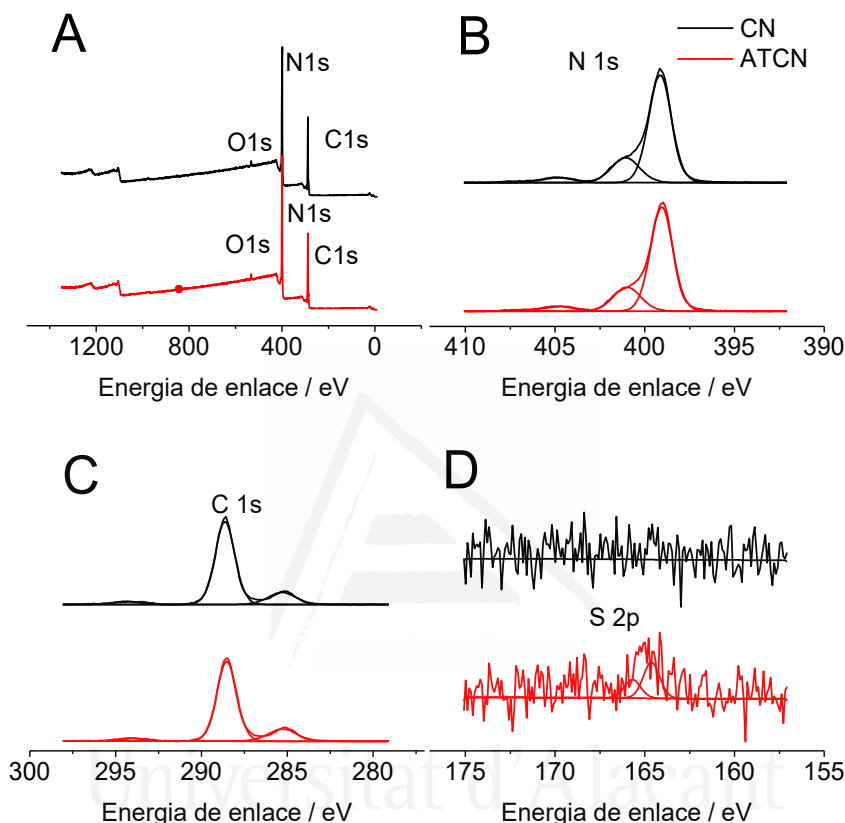


Figura 3.3. Espectros XPS completos A), y espectros XPS de alta resolución para la región N 1s B), región C 1s C) y región S 2p D) para muestras de CN y ATCN.

El espectro completo revela la presencia de tres picos principales correspondientes a C 1s, N 1s y O 1s. El pico de oxígeno puede atribuirse a la presencia de impurezas adsorbidas, tales como H₂O o compuestos orgánicos oxigenados. Los espectros de XPS de CN y ATCN no muestran cambios evidentes en las energías de enlace para C 1s y N 1s, lo que sugiere que el estado de oxidación de ambos elementos es básicamente el mismo en ambas muestras. Los espectros de alta resolución de N 1s se pueden separar en tres bandas principales centradas en 399.1, 401.0 y 404.9 eV. El pico en 399.1 eV es el más intenso y se puede asignar

principalmente a los átomos de nitrógeno de hibridación sp^2 unidos a átomos de carbono formando unidades $C-N=C$.^{9,39,40} Este pico también podría contener alguna contribución de los átomos de nitrógeno terciario.^{26,30} El pico a 401.0 eV puede estar relacionado no sólo con la presencia de algunos grupos funcionales amino portadores de hidrógeno $(C)_2-N-H$ presentes en defectos estructurales,^{9,26,30} sino también con átomos de nitrógeno terciario.³⁹ El pico a 404.9 eV se ha atribuido a excitaciones π .⁴¹ Por otra parte, en los espectros de alta resolución de C 1s, se pueden observar dos contribuciones principales en 285.3 y 288.5 eV. La primera se puede asignar a enlaces C-C sp^3 , procedentes principalmente de la contaminación con contenido de carbono, mientras que la segunda se ha atribuido a átomos de carbono coordinado con átomos de nitrógeno en unidades $N-C=N$.^{9,39,41} Estos resultados son compatibles con la generación exitosa de una estructura de nitruro de carbono basada en redes covalentes de unidades de heptazina independientemente de la presencia de 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo en la síntesis. En el caso del ATCN, la presencia de heteroátomos de azufre en la estructura final procedente de unidades de tiofeno también se detecta en el espectro de XPS. La intensidad del pico es muy baja, como se espera considerando la cantidad de 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo empleada. Se puede calcular un contenido de azufre de 0.04% en masa en la estructura final de nitruro de carbono. La señal de S 2p puede ser deconvolucionada en dos contribuciones centradas en 164.6 eV y 165.7 eV. La contribución en 164.6 eV se ha atribuido a átomos de azufre sustituyendo átomos de nitrógeno y formando enlaces C-S.³⁶ La contribución más débil, en 165.7 eV, se ha relacionado con átomos de azufre que sustituyen a átomos de carbono y con la generación de enlaces N-S en la estructura de CN.¹¹ Con base en estos resultados, podemos confirmar la incorporación de unidades de tiofeno en la estructura CN como se ha propuesto anteriormente²¹ para el ATCN preparado con 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo y diciandiamida como precursores (ver Fig. 3.4).

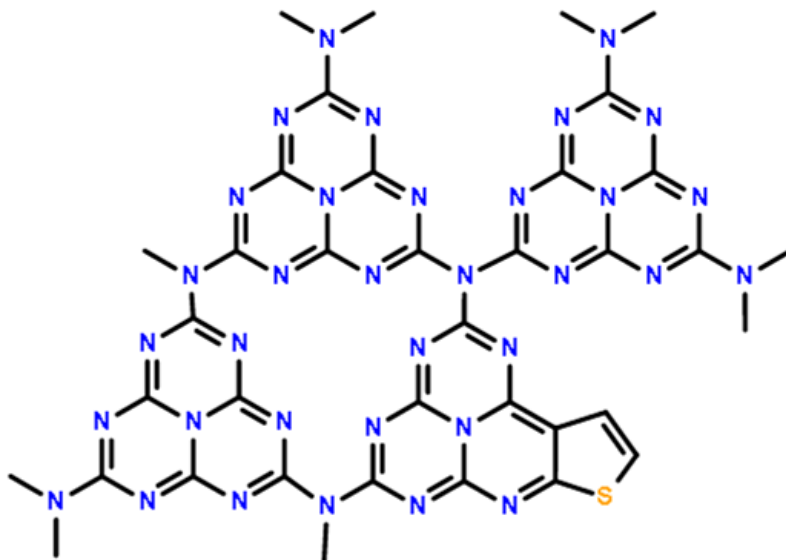


Figura 3.4. Representación de la incorporación de las unidades de tiofeno en la estructura del nitruro de carbono.

3.2.4. Espectroscopía UV-Visible de absorción.

A pesar de que el contenido de azufre es extremadamente bajo, tiene un efecto profundo sobre los espectros de absorción de luz de las muestras dopadas. El color cambia de amarillo pálido (para el polvo de CN) a marrón claro (para polvo de ATCN) de acuerdo con resultados previos y cálculos teóricos tanto para nitruro de carbono dopado con tiofeno^{21-23,33} como para el dopado con azufre.^{38,42} La Fig. 3.5 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-visible tras la transformación de Kubelka-Munk. Como se observa, la absorción de luz es mayor para el ATCN que para el CN en todo el espectro. Además, el borde de absorción está desplazado hacia el rojo en el caso de ATCN desde aproximadamente 460 nm (2.7 eV) a 600 nm (2.1 eV) debido a la aparición de una señal en aproximadamente 500 nm. Basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) para cálculos de capas individuales de CN,⁴³ Jorge y colaboradores, analizaron la reflectancia UV-vis difusa y los espectros de fotoluminiscencia de CN preparado a diferentes temperaturas.¹⁷ Estos autores observaron que, a medida que la temperatura de síntesis aumenta, el inicio de la

absorción del CN se desplaza a longitudes de onda más largas y una señal adicional emerge cerca de 500 nm, de manera que las muestras se vuelven de color amarillo pardo como en el caso del dopado con tiofeno y azufre. Estos autores asignaron la banda intensa en la región UV a las transiciones $\pi-\pi^*$. La señal que aparece cerca de 500 nm con el aumento de la temperatura de síntesis, se interpretó como debida a las transiciones $n-\pi^*$, involucrando electrones de pares solitarios de los átomos de N en el borde de las unidades de heptazina. Además, los autores asumieron que tales transiciones $n-\pi^*$ están prohibidas para unidades de heptazina perfectamente simétricas y planas y se permiten cuando las unidades de heptazina desarrollan algunas distorsiones.⁴³ Esta asignación fue confirmada por Yu et al.,⁴⁴ que también consideraron la posible influencia del acoplamiento de electrones entre las capas de CN. Análogamente, en el caso de ATCN, se espera que la presencia de grupos tiofeno y/o átomos de azufre en la estructura final pueda inducir la distorsión de unidades de heptazina conjugada y, por lo tanto, la existencia de una banda de absorción en torno a 500 nm. Esta mejor absorción de luz de las muestras modificadas se ha relacionado con su mejor comportamiento fotocatalítico.²²

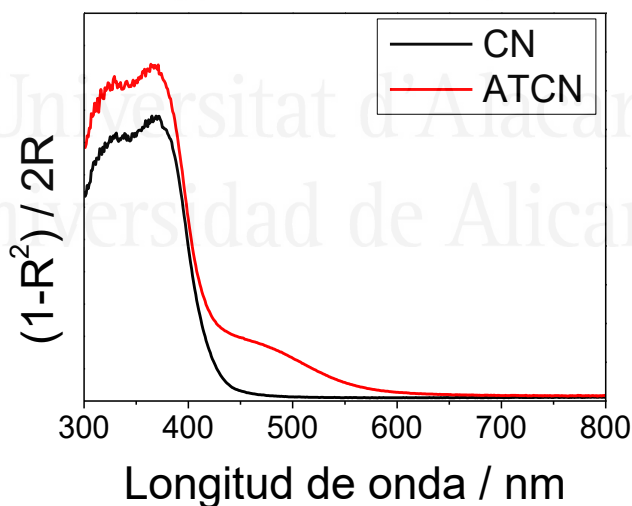


Figura 3.5. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible en unidades de Kubelka-Munk para las muestras de CN y ATCN.

3.3. Propiedades electroquímicas.

3.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.

Cabe destacar que el CN ha sido empleado previamente para llevar a cabo tanto reacciones de oxidación como de reducción fotoinducidas.^{1,4,32,45} Para racionalizar este comportamiento en particular, se realizaron mediciones fotoelectroquímicas en diferentes medios para CN y ATCN (ver Tabla 3.1).

La Fig. 3.6 A muestra voltametrías lineales bajo iluminación transitoria para los electrodos de CN y ATCN en 0.1 M HClO₄ purgado con O₂. Dependiendo del potencial aplicado aparece una fotocorriente catódica o anódica. Un comportamiento similar se ha descrito para electrodos de poliheptazina utilizando un electrolito a base de acetonitrilo.⁴⁶ Como no se detectó alteración de la respuesta fotoelectroquímica, vinculada presumiblemente a procesos de degradación, durante los experimentos estas fotocorrientes se asignaron a la reducción del oxígeno y a la oxidación del agua (es decir, generación de oxígeno), respectivamente. La saturación de la corriente en oscuridad y la disminución de la fotocorriente en presencia de oxígeno a potenciales negativos se pueden atribuir a limitaciones de transporte de materia de oxígeno resultantes del carácter estático del sistema. El comportamiento ambivalente observado se puede entender con base en el carácter nanoporoso de los electrodos, junto con una baja probabilidad de separación de los pares electrón-hueco fotogenerados. En estas condiciones, la recolección de la carga está dominada por la cinética de los diferentes procesos de transporte, así como por el transporte de portadores, siendo la fuerza motriz para el transporte de carga modulada mediante el control del potencial en el sustrato. Así, el transporte de electrones o huecos puede ser favorecido en los electrodos nanoporosos, cambiando el signo de la fotocorriente. De hecho, incluso en el caso de electrodos clásicos tipo *n*, como los electrodos de TiO₂, pueden comportarse como fotocátodos dependiendo de la composición del electrolito y del potencial aplicado.⁴⁷ Curiosamente, el comportamiento fotoelectroquímico es similar para los electrodos CN y ATCN, aunque la corriente en oscuridad es significativamente mayor para ATCN, lo que indica que este material es un mejor electrocatalizador para la reducción de oxígeno que el CN intrínseco.

Tabla 3.1. Disoluciones tampón empleadas para las mediciones fotoelectroquímicas.

	NaOH	Borax	KH ₂ PO ₄	C ₈ H ₅ KO ₄
Disolución tampón pH = 10.50	0.1 M	0.025 M	-	-
Disolución tampón pH = 8	0.1 M	-	0.1 M	-
Disolución tampón pH = 4.7	0.1 M	-	-	0.1 M

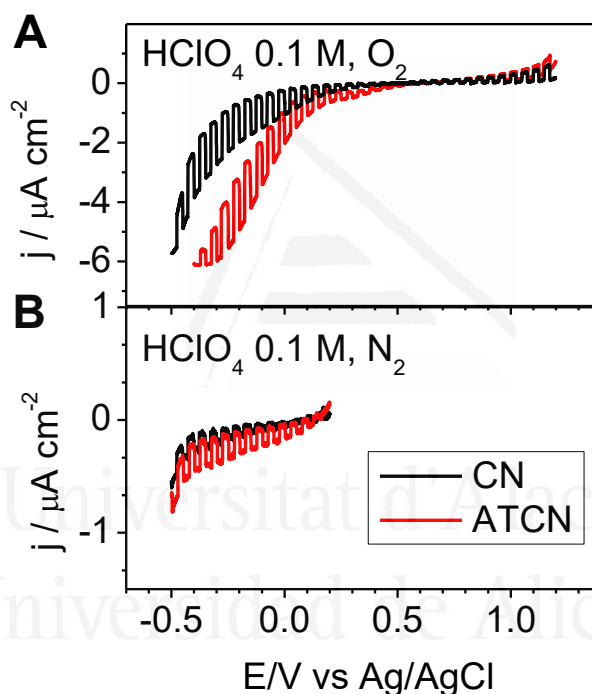


Figura 3.6. Voltametrías lineales para los electrodos de CN y ATCN en A) HClO₄ 0.1 M purgado con O₂ y B) HClO₄ 0.1 M purgado con N₂ bajo iluminación transitoria con una lámpara de arco de Xe libre de ozono. Velocidad de barrido: 5 mV s⁻¹.

En ausencia de oxígeno (Fig. 3.6 B) las fotocorrientes catódicas para los electrodos CN y ATCN son significativamente menores que en su presencia y comienzan a potenciales más negativos. Esto se debe al hecho de que el oxígeno es un mejor aceptor de electrones que el agua/protones, por lo que la recombinación se

favorece en su ausencia. Cabe destacar que los electrodos de ATCN desarrollan fotocorrientes significativamente más grandes que los de CN, es decir, son más fotoactivos para la generación de hidrógeno. Esta mejora en el comportamiento fotoelectroquímico podría estar relacionada con diferentes factores. En concreto, la introducción de unidades de tiofeno en la estructura de CN podría:

- a) Aumentar el número de pares electrón-hueco generados (debido a que una mayor porción del espectro UV-Visible se puede aprovechar).
- b) Mejorar la separación de carga fotogenerada.
- c) Modificar el transporte de carga (debido al dopado y/o cambios estructurales en el arreglo de las unidades de heptazina), (ver más adelante).
- d) Variar las propiedades electrocatalíticas de la superficie (modificación de la velocidad de transferencia de electrones).

Cabe destacar el hecho de que, en presencia de oxígeno, la fotocorriente es similar para ambas muestras. Esta es una buena indicación de que el principal factor que limita la fotocorriente en el CN no está relacionado con el transporte de carga. En tal caso, el transporte también limitaría el comportamiento fotoelectroquímico en presencia de oxígeno. En cualquier caso, las fotocorrientes son muy bajas. De hecho, incluso cuando se emplean procedimientos sofisticados para mejorar la respuesta fotoelectroquímica de los electrodos CN, sólo se alcanzan fotocorrientes modestas.^{48,49}

Se ha estudiado el potencial de inicio de la fotocorriente para los electrodos de CN y ATCN en diferentes electrolitos (ver Fig. 3.7). Este potencial, medido en presencia de un buen captador de electrones, es de suma importancia ya que da una estimación del potencial de banda plana, que debería estar muy cerca de la ubicación del borde de la banda de valencia en el caso de electrodos tipo p ideales. Nuestros electrodos están lejos de ser ideales, como lo demuestran su comportamientos ambivalentes y el hecho de que normalmente se encuentra una pendiente positiva en las gráficas de Mott-Schottky incluso cuando se detectan fotocorrientes catódicas, lo que indica un carácter tipo n.³¹ Por lo tanto, este valor sólo puede considerarse como un pseudo-potencial de banda plana (correspondiente al cuasi-nivel de Fermi para los huecos). En cualquier caso, es un

parámetro crítico para evaluar la factibilidad de la incorporación de estos fotoelectrodos en dispositivos tándem para la fotodisociación de agua. Este potencial no puede ser calculado teóricamente ya que depende no sólo del material electródico, sino también del estado de carga de su superficie. En medios acuosos, en ausencia de especies fuertemente adsorbidas, el pH y el punto isoeléctrico del material (IEP, por sus siglas en inglés, Isoelectric Point) determinan si la superficie del semiconductor está cargada positiva o negativamente. Este es en particular el caso de los óxidos semiconductores, tales como el TiO_2 , donde los átomos superficiales del metal actúan como sitios ácidos de Lewis, adsorbiendo aniones hidróxido, mientras que los átomos de oxígeno forman puentes en la superficie que atraen protones, actuando como sitios de base de Lewis. En estos casos, a medida que el pH aumenta, los bordes de la bandas en la superficie del semiconductor se desplazan hacia arriba (en la escala de energía), es decir, hacia abajo en la escala de potencial del electrodo. El cambio esperado a 298 K es de ~ 0.059 V/unidad de pH. En el caso del nitruro de carbono, la adsorción de agua ha sido estudiada teóricamente.^{31,50,51} Sin embargo, hasta donde sabemos, no se ha publicado un estudio exhaustivo del IEP para los materiales de nitruro de carbono y de la posible influencia de la presencia de diferentes grupos funcionales o dopantes. El cambio de los bordes de la banda de conducción y de valencia con el pH sigue siendo una pregunta abierta.

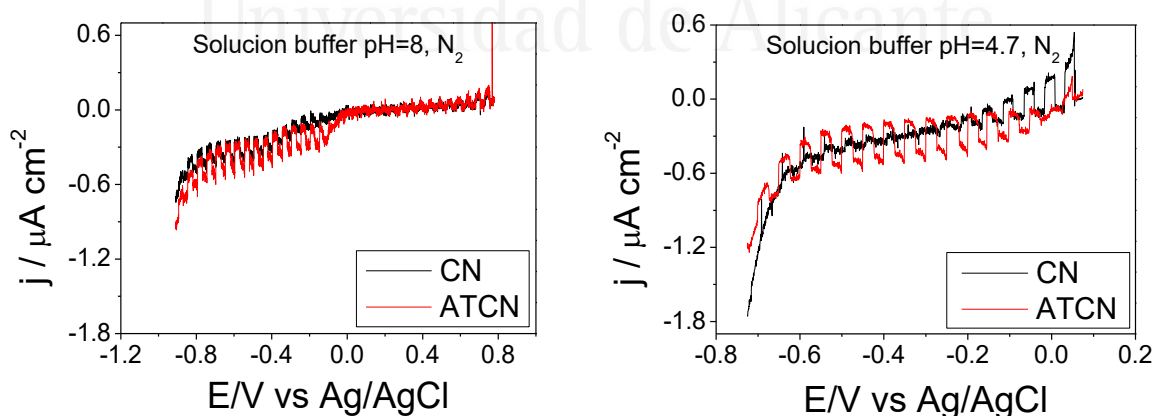


Figura 3.7. Voltametrías lineales para los electrodos de CN y ATCN en disoluciones tampón de pH=8 y pH=4.7, ambas purgadas con N_2 , bajo iluminación transitoria con una lámpara de arco de Xe libre de ozono. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} .

La Fig. 3.8 A muestra los valores del potencial de inicio de la fotocorriente en función del pH para los electrodos CN y ATCN. El potencial de inicio se vuelve más negativo a medida que el pH aumenta y exhibe un comportamiento lineal entre pHs 1 y 8. En este intervalo, se observa un comportamiento aproximadamente nernstiano con una pendiente cercana a 59 mV por unidad de pH. Este comportamiento coincide con el hecho de que el CN puede protonarse de forma reversible en contacto con ácidos minerales, modificando así su solubilidad/dispersabilidad y su área superficial.⁵² Sin embargo, para valores de pH superiores a 8, el potencial de inicio permanece casi constante. Esto presumiblemente significa que todos los grupos funcionales presentes en el nitruro de carbono ya están totalmente desprotonados a pH 8. No se han detectado diferencias significativas en el potencial de inicio de la fotocorriente para CN y ATCN en presencia de oxígeno. Esto puede ser debido al hecho de que la presencia de restos de tiofeno/azufre no altera significativamente el estado de carga superficial y a que la posición del cuasi-nivel de Fermi para los electrones es virtualmente la misma para ambos materiales. Obviamente, el estado de carga superficial podría alterarse debido a la presencia de nuevos grupos funcionales en el ATCN, lo que podría ocultar el cambio esperado con el dopado del cuasi-nivel de Fermi para los electrones.

En ausencia de oxígeno, se favorece la recombinación y el inicio de la fotocorriente se desplaza hacia potenciales más negativos como se puede observar en la Fig. 3.8 B. En este sentido, las muestras de ATCN presentan valores del potencial de inicio ligeramente más positivos que los del CN, lo que indica una separación más eficiente del par electrón-hueco en las muestras dopadas, en concordancia con la mayor fotocorriente observada.

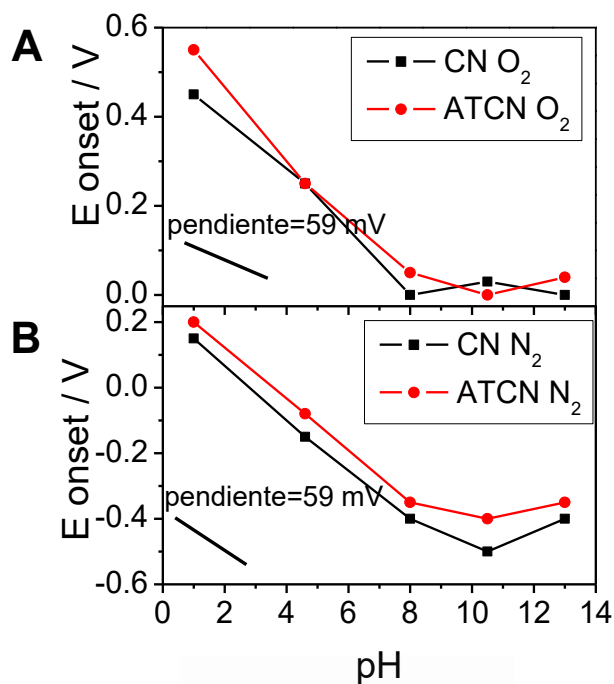


Figura 3.8. Potencial de inicio de la fotocorriente (E_{onset}) en función del pH, en presencia A) y ausencia B) de O_2 tanto para electrodos de CN como de ATCN, bajo iluminación transitoria con una lámpara de arco de Xe libre de ozono.

3.3.2. Medidas espectroelectroquímicas a potencial controlado.

Con el fin de obtener información adicional sobre los procesos de recombinación de los portadores de carga fotogenerados, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés, photoluminescence). En términos generales, cuanto más rápida sea la separación de los pares electrón-hueco a través de la interfase, mayor será la fotoactividad y menor será la PL. La Fig. 3.9 muestra los espectros de PL en estado estacionario correspondientes a los electrodos CN y ATCN, excitados con luz de 380 nm. Los espectros de emisión se corresponden bien con los espectros de absorción. Para el CN se observa una banda intensa con un máximo en aproximadamente 440 nm. El espectro de CN se diferencia claramente del de ATCN, ya que este último presenta un pico PL que se desplaza hacia el rojo a 460 nm y una banda ancha adicional que aparece centrada a 510 nm.

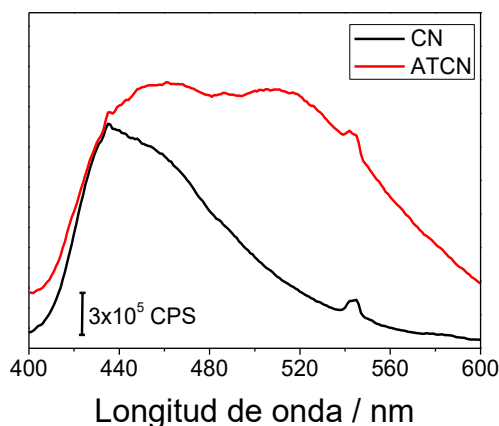


Figura 3.9. Espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario para las muestras de CN y ATCN bajo una longitud de onda de excitación de 380nm.

La mayoría de los autores han relacionado la señal PL del nitruro de carbono con la observada para los carbonos hidrogenados (C:H) con diferentes niveles de contenido de nitrógeno.^{52,53} Por consiguiente, el origen de la actividad de PL alrededor de 400 nm podría considerarse que es la recombinación de pares de electrón-hueco en dominios atómicos con hibridación sp^2 , implicando transiciones de $\pi^*-\pi$. El hecho de que el pico cambie de 440 nm a 460 nm para la muestra de ATCN indica una superposición de orbitales más intensa, probablemente debido a que el sistema conjugado π mejora debido a la presencia de agregados de tiofeno/azufre. Por otro lado, la señal en 510 nm también se ha observado para las muestras de CN tratadas a altas temperaturas,^{17,54,55} y para las muestras tratadas con hidrógeno.^{56,57} En estos casos, este pico se ha relacionado con la emisión asociada con las transiciones π^*-n , las cuales, como se mencionó anteriormente, están permitidas para muestras distorsionadas (por ejemplo, capas de CN dobladas), unidades de heptazina sin simetría plana o unidades de triazina sin simetría trigonal. Por lo tanto, este resultado apunta a una mayor concentración de defectos en el ATCN. Además, la emisión es mayor para el ATCN que para el CN, lo que indica una mayor recombinación para el ATCN, lo que está aparentemente en contradicción con su mayor actividad fotoelectroquímica.

Para obtener más información sobre la recombinación/atrapamiento de los portadores de carga fotogenerados, se realizaron mediciones de PL in situ en el

curso de experimentos electroquímicos. Se excitó un electrodo ATCN con luz de 380 nm, en Na_2SO_4 0.1 M purgado con N_2 (pH \sim 6), mientras se variaba el potencial y, se midieron simultáneamente tanto la corriente como la luz emitida. Como se observa en la Fig. 3.10, la intensidad de luz emitida a 525 nm puede ser modulada al variar el potencial aplicado. La emisión de luz aumenta en el rango de potencial donde se desarrollan las fotocorrientes catódicas (Fig. 3.10 A) mientras que disminuye en potenciales positivos (Fig. 3.10 B). Como se revela por repetición de los saltos potencioestáticos, este fenómeno es totalmente reversible. Por el contrario, la emisión a 450 nm para los electrodos CN apenas se ve afectada por el potencial aplicado. Obsérvese que las corrientes mostradas en la Fig. 3.10, se deben a procesos oscuros que ocurren después de cambiar el potencial. La magnitud de la fotocorriente debida a la luz incidente procedente del fluorímetro debe ser extremadamente pequeña debido a su baja intensidad.

Se han publicado varios trabajos sobre electroluminiscencia catódica utilizando electrodos de nitruro de carbono.^{58,59} En estos casos, la luminiscencia se detectó en presencia de oxígeno u otras especies aceptoras de electrones y se relacionó con la capacidad del CN para inyectar electrones “calientes” y generar radicales en medios acuosos. En nuestro caso, esta posibilidad puede descartarse porque:

- a) La intensidad PL permanece constante para un electrodo de CN no dopado (ver Figs. 3.10 C y 3.10 D).
- b) La intensidad PL puede ser modulada en potenciales para los que no se detectan corrientes catódicas (Fig. 3.10 B).

Podemos atribuir claramente la PL a la fotofísica de los portadores de carga. Este resultado implica que las transiciones $\pi^*-\text{n}$, que están permitidas para los electrodos ATCN, se incrementan a medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo. Experimentos similares realizados con electrodos ATCN, pero midiendo la PL a 450 nm, también mostraron un aumento en la señal PL a potenciales negativos (Fig. 3.11), aunque la intensificación fue ligeramente menor. La promoción adicional de las transiciones $\pi^*-\text{n}$ en el rango de potencial donde la fotocorriente mejora, nos permite proponer que el grado de distorsión de las unidades de heptazina aumenta en este rango de potencial, siendo tal cambio en la organización reversible.

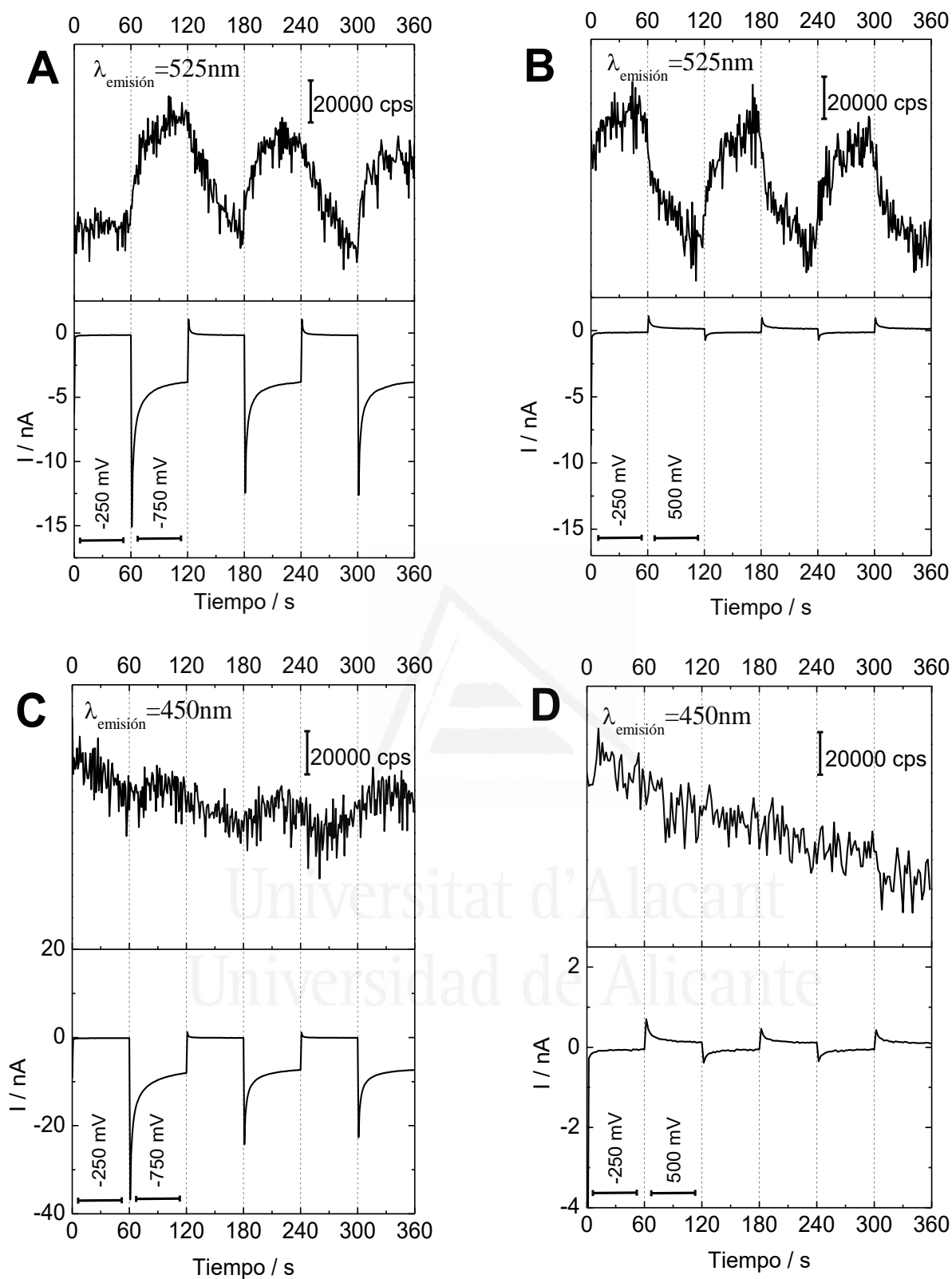


Figura 3.10. Mediciones simultáneas de cronoamperometría y luminiscencia para los electrodos ATCN (A y B) y CN (C y D) en Na_2SO_4 0.1 M purgado con N_2 usando luz de 380 nm para la fotoexcitación. El potencial salta de -250 mV a -750 mV (A y C) y de -250 mV a 500 mV (B y D).

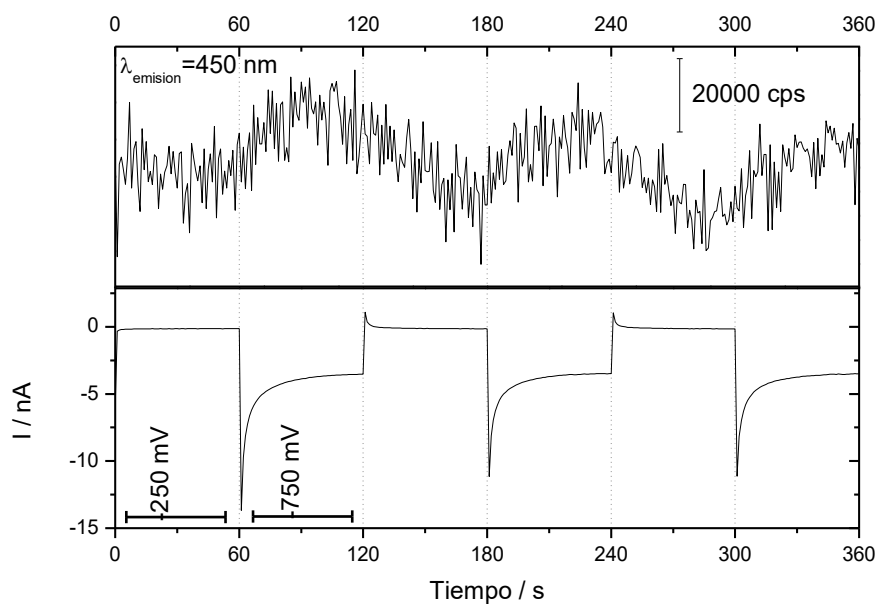


Figura 3.11. Mediciones simultáneas de cronoamperometría y luminiscencia para un electrodo de ATCN en Na_2SO_4 0.1 M purgado con N_2 usando luz de 380 nm para la fotoexcitación. El potencial salta de -250 mV a -750 mV.

3.4. Discusión.

El ATCN se preparó usando el mismo procedimiento que para la síntesis de CN pero introduciendo una pequeña cantidad de 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo en la mezcla precursora. Esto nos ha permitido preparar muestras con básicamente la misma morfología a nivel microscópico, caracterizada por una estructura laminar. La caracterización fotoelectroquímica ha demostrado que ambos materiales son fotoactivos para la generación de hidrógeno. A potenciales suficientemente negativos, se generan fotocorrientes catódicas, siendo mayores para los electrodos de ATCN. Aunque estas corrientes son todavía demasiado modestas para aplicaciones prácticas, el bajo coste de los materiales activos combinado con su carácter respetuoso con el medio ambiente y la posibilidad de absorber luz visible hace que estos electrodos sigan siendo atractivos. Una fotoactividad tan baja se puede vincular a una rápida recombinación electrón-hueco debido a una movilidad restringida de los portadores de carga y a una alta energía de enlace de los excitones.^{14,16,17,60}

El dopado de CN con agregados de tiofeno induce cambios importantes en la estructura electrónica del material como se demuestra tanto con los espectros de absorción como de emisión. Estos espectros se desplazan hacia el rojo para ATCN y, además, muestran una nueva señal a mayores longitudes de onda de acuerdo con resultados experimentales previos.^{21-23,33} Los cálculos DFT reportados también revelan modificaciones importantes en la estructura electrónica tras el injerto de un grupo tiofeno en un trímero de heptazina:²¹ los electrones π son relocalizados y por lo tanto, los niveles HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) son afectados. En el CN intrínseco, el nivel HOMO se distribuye homogéneamente a lo largo del plano del CN, mientras que en el caso del ATCN se encuentra principalmente en la heptazina que contiene la unidad de tiofeno. En contraste, el nivel de LUMO permanece básicamente inalterado tras la introducción de la unidad de tiofeno y se extiende uniformemente a lo largo del plano del CN (o ATCN). Se cree que la ubicación espacial notablemente diferente del HOMO y del LUMO en la muestra de ATCN facilita la separación de los pares electrón-hueco fotoinducidos. Además, los cálculos de DFT también muestran que hay un desplazamiento hacia arriba importante del nivel HOMO y un menor desplazamiento hacia abajo del nivel LUMO, dando lugar a una menor anchura de banda prohibida y, por tanto, a un desplazamiento del espectro hacia el rojo.

Por otra parte, la absorción/fluorescencia a aproximadamente 450 nm se atribuye principalmente a las transiciones π^* - π , mientras que la nueva señal que aparece a longitudes de onda más largas en el ATCN, se atribuye a las transiciones π^* -n, que son posibles sólo para estructuras de nitruro de carbono distorsionadas. Esto implica que la presencia de tiofeno/azufre en ATCN induce defectos estructurales que se pueden vincular a la presencia de pliegues adicionales en las nanoláminas, a un colapso de la simetría planar de algunas unidades de heptazina, o a la pérdida de la simetría trigonal de algunas unidades de triazina.

El acoplamiento de las mediciones electroquímicas y de PL evidencia que la aplicación de un potencial negativo induce una intensificación de la PL principalmente en el caso del ATCN, particularmente a longitudes de onda correspondientes a transiciones π^* -n. La cinética de mejora de la PL parece estar

correlacionada con las corrientes catódicas desarrolladas (Fig. 3.12). Estas corrientes, que aparecen al desplazar el potencial hacia valores más negativos, se pueden atribuir principalmente a la acumulación de carga, ya que sólo se detectan corrientes capacitivas en este rango de potencial (Fig. 3.13).

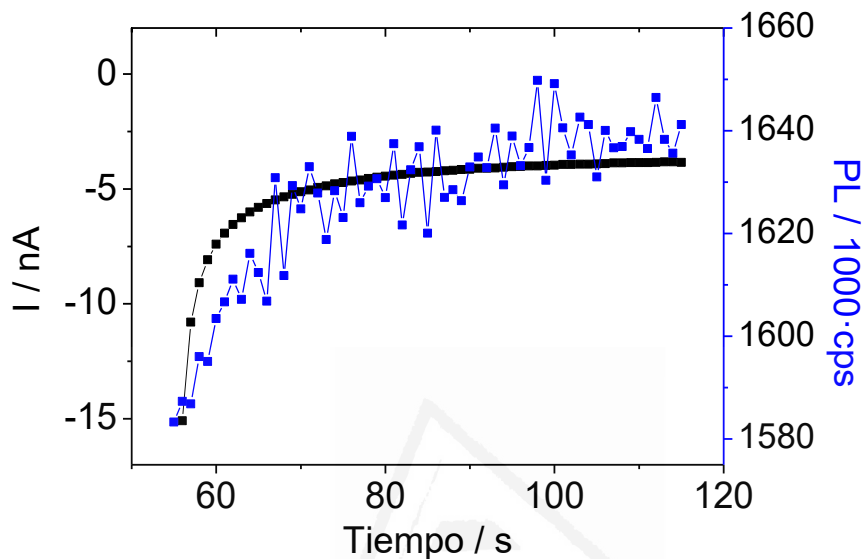


Figura 3.12. Mediciones simultáneas de cronoamperometría y luminiscencia para un electrodo de ATCN en Na_2SO_4 0.1 M purgado con N_2 (Datos obtenidos de Fig. 3.10).

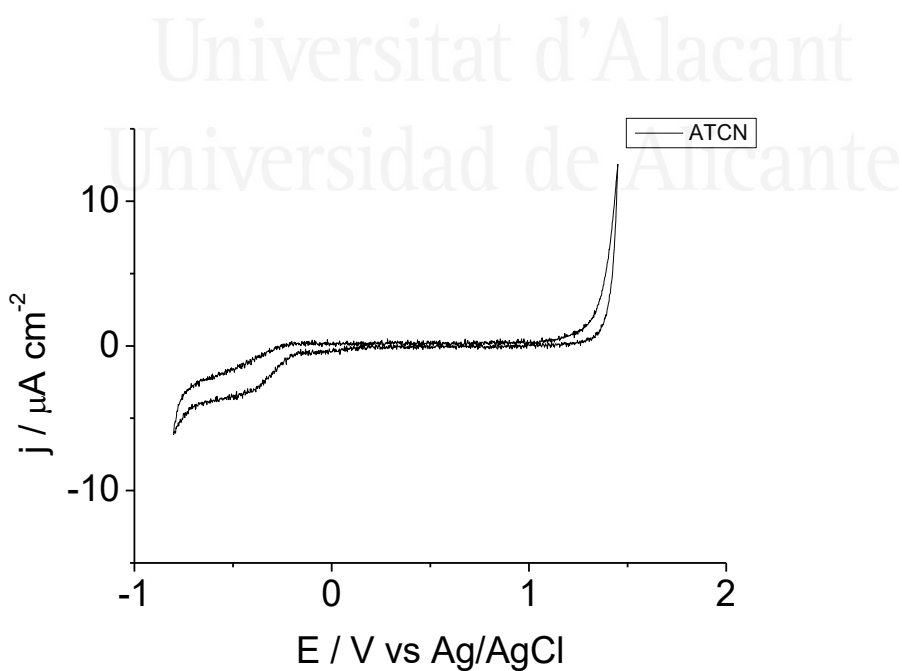


Figura 3.13. Voltametría cíclica en oscuridad para un electrodo de ATCN en Na_2SO_4 0.1 M purgado con N_2 .

Teniendo en cuenta toda la información y, en contraste con el comportamiento esperado, podemos concluir que para potenciales negativos tanto la fotoactividad (es decir, la separación de carga) como la luminiscencia (es decir, la recombinación radiativa de carga) se favorecen. Podemos explicar tentativamente el comportamiento observado considerando que, a potenciales negativos, los electrodos semiconductores nanoporosos pueden acumular electrones a través del relleno de estados electrónicos en la banda prohibida. Tal acumulación podría desactivar posibles canales de recombinación no radiativa que compiten con la emisión.

En términos generales, los electrones que no están en equilibrio recombinan con huecos en la banda de valencia ya sea a través de una transición de banda a banda o a través de transiciones que impliquen algunos estados aceptores o trampas. Los diferentes procesos que se espera que ocurran en los electrodos ATCN se han resumido en la Fig. 3.14. Según se detalla previamente, dependiendo de la energía de los fotones incidentes, la excitación ocurre en ATCN vía $\pi \rightarrow \pi^*$ (1) o $n \rightarrow \pi^*$ (3) y viene seguida de una rápida recombinación electrón-hueco radiativa (a través de las transiciones 2 y 4). Nuestros datos experimentales, apuntan a la existencia de trampas de electrones que podrían capturar electrones π^* de la banda de conducción (5). Se espera que este proceso sea muy rápido. Posteriormente, los electrones atrapados se recombinan con huecos n y π de la banda de valencia no radiativamente (6) a través de un mecanismo Shockley-Read-Hall. Esta segunda etapa puede tomar un tiempo porque implica difusión de huecos y, además, la sección transversal de atrapamiento puede ser pequeña. Cuando se aplica un potencial negativo, los electrones se acumulan en el electrodo nanoporoso y llena estas trampas. Una vez que las trampas están llenas, están saturadas y no pueden capturar electrones adicionales por lo que la vía de recombinación no radiativa se desactiva. Como resultado se promueve la recombinación radiativa electrón-hueco. Se ha demostrado que el llenado de trampas mejora el rendimiento cuántico de PL en una serie de muestras semiconductoras muy diferentes, tales como puntos cuánticos,⁶¹ nanotubos de TiO_2 ,⁶² y películas delgadas de perovskita.⁶³ El hecho de que, sólo en el caso de ATCN, la PL sea modulada a través del potencial aplicado, indica claramente que las trampas de electrones están asociadas a la presencia de agregados de tiofeno/azufre.

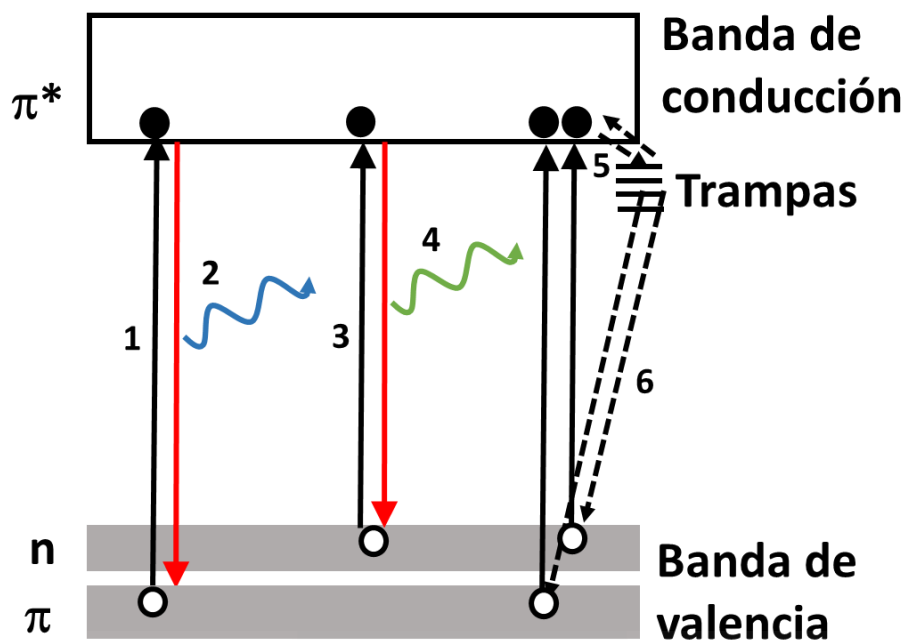


Figura 3.14. Representación esquemática de los procesos responsables de la absorción de luz y PL en muestras ATCN. Las flechas sólidas muestran procesos que implican fotones y las flechas discontinuas muestran procesos no radiativos. Los fotones incidentes generan pares electrón-hueco debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (1) o $n \rightarrow \pi^*$ (3) dependiendo de la longitud de onda incidente. Estos portadores pueden recombinarse ya sea a través de transiciones de banda a banda que emitan un fotón (2 y 4) o a través de estados aceptores desocupados (6). Se espera que este último sea un proceso no radiativo. Sin embargo, si tales niveles aceptores o trampas ya están llenos, no puede ocurrir atrapamiento (5) y, por lo tanto, la recombinación vía (6) no puede producirse, dando lugar a una intensificación de los procesos de recombinación radiativa (2 y 4).

Por otro lado, la acumulación de electrones en un electrodo nanoporoso tiene que ir acompañada por la adsorción/inserción de protones para preservar la electroneutralidad. De hecho, el nitruro de carbono se ha propuesto como un material para el almacenamiento de hidrógeno y también para baterías de ion litio.⁶⁴ Este proceso podría provocar cambios en la estructura del material debido a la expansión. Este cambio estructural conduciría a una estructura del CN más defectuosa y desordenada, lo que podría explicar la promoción adicional de las transiciones $n-\pi^*$ y la lenta cinética de decaimiento de la PL al cambiar el potencial hacia valores más positivos.

Finalmente y como se esperaba, la fotoactividad es mayor para los electrodos de ATCN que para los de CN.^{21-23,33} La mayor fotocorriente catódica exhibida por el ATCN puede estar relacionada con un arreglo más distorsionado de los planos grafiticos. Dicha distorsión de la estructura, permite aprovechar una porción mayor del espectro UV-visible. Por tanto, como las muestras se iluminan con el espectro completo de una lámpara de arco de Xe(Hg), se puede generar un mayor número de pares de electrón-hueco. Además, algunos autores han señalado que estos defectos mejorarían la separación y la transferencia de carga (sitios catalíticos).⁶⁵ De hecho, para el nitruro de carbono se ha reportado una alta energía de enlace del excitón, que conduce a una baja probabilidad de disociación a temperatura ambiente.⁶⁴ Creemos que los defectos generados en el ATCN son vitales para la separación de carga; sin embargo, el papel de las unidades de tiofeno/azufre como dopantes donadores de electrones no debe ser despreciado. Una mayor concentración de electrones podría favorecer el transporte de electrones a la superficie de la partícula, donde tiene lugar la reacción. La idea de una separación de carga mejorada para el ATCN coincide tanto con el desplazamiento observado para el potencial de inicio de fotocorriente, como con los valores de fotocorriente en ausencia de un captador de electrones. Finalmente, considerando la cantidad extremadamente pequeña de tiofeno/azufre incorporada en la matriz de ATCN, parece que el efecto del dopado y el desorden no son simplemente aditivos, sino también probablemente sinérgicos.

3.5. Conclusiones.

Se ha preparado nitruro de carbono y nitruro de carbono dopado con 2-aminotiofeno-3-carbonitrilo por condensación de urea. La caracterización electroquímica fundamental de ambos materiales muestra que el potencial de inicio de la fotocorriente se vuelve más negativo con el pH de los electrolitos purgados tanto con nitrógeno como con oxígeno y presenta un comportamiento aproximadamente nernstiano entre pH 1 y 8. Los resultados experimentales también muestran que tanto el CN como el ATCN pueden desarrollar fotocorrientes catódicas atribuidas a la generación del hidrógeno, siendo estas mayores para el ATCN. Sin embargo, las fotocorrientes medidas todavía son muy bajas para aplicaciones prácticas.

Para obtener más información sobre el comportamiento del CN y del ATCN, se ha tratado de relacionar sus propiedades fotoelectroquímicas con sus propiedades estructurales y optoelectrónicas. En contraste con el CN, las transiciones π^* -n están permitidas para el ATCN como se reveló por los espectros de absorción y emisión en la región visible. Estas transiciones se han relacionado con una distorsión estructural de las unidades planares de heptazina, lo que permite al ATCN recolectar fotones en el rango visible con mayor eficacia. Combinando mediciones electroquímicas y espectroscópicas, se ha demostrado que la PL en el ATCN puede ser modulada de manera reversible variando el potencial. Tal comportamiento se ha relacionado con la presencia de trampas electrónicas en el ATCN y con el hecho de que la estructura del ATCN depende del potencial aplicado de una manera reversible.

El alto impacto causado por la introducción de agregados de tiofeno/azufre en la estructura del CN indica que futuras investigaciones podrían centrarse en el CN y otros materiales fotoactivos con defectos estructurales bien controlados, ya que se podrían modular la estructura electrónica, pudiendo introducirse sitios activos.

3.6. Referencias.

- (1) Zhu, J.; Xiao, P.; Li, H.; Carabineiro, S. a C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16449–16465.
- (2) Dong, G.; Zhang, Y.; Pan, Q.; Qiu, J. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *20*, 33–50.
- (3) Cao, S.; Yu, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2101–2107.
- (4) Wang, X.; Blechert, S.; Antonietti, M. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1596–1606.
- (5) Wu, S. Z.; Yu, Y. X.; Zhang, W. *De. Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *24*, 15–20.
- (6) Xing, Z.; Chen, Z.; Zong, X.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6762–6764.
- (7) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- (8) Fan, X.; Zhang, L.; Wang, M.; Huang, W.; Zhou, Y.; Li, M.; Cheng, R.; Shi, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *182*, 68–73.
- (9) Qin, J.; Wang, S.; Ren, H.; Hou, Y.; Wang, X. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 1–8.
- (10) Wang, N.; Zhou, Y.; Chen, C.; Cheng, L.; Ding, H. *Catal. Commun.* **2016**, *73*, 74–79.
- (11) Wang, K.; Li, Q.; Liu, B.; Cheng, B.; Ho, W.; Yu, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 44–52.
- (12) Jiang, J.; Yu, J.; Cao, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *461*, 56–63.
- (13) Sun, X. D.; Li, Y. Y.; Zhou, J.; Hai Ma, C.; Wang, Y.; Zhu, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *451*, 108–116.
- (14) Lin, J.; Pan, Z.; Wang, X. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 353–358.
- (15) Indra, A.; Menezes, P. W.; Kailasam, K.; Hollmann, D.; Schröder, M.; Thomas, A.; Brückner, A.; Driess, M. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 104–107.
- (16) Zhang, Y.; Schnupp, Z.; Cao, J.; Ouyang, S.; Li, Y.; Ye, J.; Liu, S. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–5.
- (17) Jorge, A. B.; Martin, D. J.; Dhanoa, M. T. S.; Rahman, A. S.; Makwana, N.; Tang, J.; Sella, A.; Corà, F.; Firth, S.; Darr, J. a.; McMillan, P. F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7178–7185.
- (18) Zheng, Y.; Lin, L.; Wang, B.; Wang, X. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 12868–12884.
- (19) Gao, J.; Wang, J.; Qian, X.; Dong, Y.; Xu, H.; Song, R.; Yan, C.; Zhu, H.; Zhong, Q.; Qian, G.; Yao, J. *J. Solid State Chem.* **2015**, *228*, 60–64.
- (20) Chen, H.; Yao, J.; Qiu, P.; Xu, C.; Jiang, F.; Wang, X. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *91*, 42–48.

- (21) Zhang, J.; Zhang, M.; Lin, S.; Fu, X.; Wang, X. *J. Catal.* **2014**, *310*, 24–30.
- (22) Zhang, M.; Wang, X. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1902–1906.
- (23) Chen, Y.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, X. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3244–3248.
- (24) Su, F. Y.; Zhang, W. *De. Chem. - An Asian J.* **2017**, *12*, 515–523.
- (25) Fu, J.; Tian, Y.; Chang, B.; Xi, F.; Dong, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21159–21166.
- (26) Dong, F.; Zhao, Z.; Xiong, T.; Ni, Z.; Zhang, W.; Sun, Y.; Ho, W.-K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11392–11401.
- (27) Hong, Y.; Fang, Z.; Yin, B.; Luo, B.; Zhao, Y.; Shi, W.; Li, C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 6738–6745.
- (28) Yan, M.; Hua, Y.; Zhu, F.; Gu, W.; Jiang, J.; Shen, H. *Appl. Catal. B, Environ.* **2017**, *206*, 531–537.
- (29) Indra, A.; Acharjya, A.; Menezes, P. W.; Merschjann, C.; Hollmann, D.; Schwarze, M.; Aktas, M.; Friedrich, A.; Lochbrunner, S.; Thomas, A.; Driess, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 1653–1657.
- (30) Thomas, A.; Fischer, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Carlsson, J. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- (31) Zhang, J.; Chen, X.; Takanabe, K.; Maeda, K.; Domen, K.; Epping, J. D.; Fu, X.; Antonietti, M.; Wang, X. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 441–444.
- (32) Zhang, J.; Zhang, G.; Chen, X.; Lin, S.; Möhlmann, L.; Dołęga, G.; Lipner, G.; Antonietti, M.; Blechert, S.; Wang, X. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 3183–3187.
- (33) Zheng, D.; Pang, C.; Liu, Y.; Wang, X. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9706–9709.
- (34) Liu, G.; Niu, P.; Sun, C.; Smith, S. C.; Chen, Z.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642–11648.
- (35) Hong, J.; Xia, X.; Wang, Y.; Xu, R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15006–15012.
- (36) Feng, L.-L.; Zou, Y.; Li, C.; Gao, S.; Zhou, L.-J.; Sun, Q.; Fan, M.; Wang, H.; Wang, D.; Li, G.-D.; Zou, X. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 15373–15379.
- (37) Chen, J.; Hong, Z.; Chen, Y.; Lin, B.; Gao, B. *Mater. Lett.* **2015**, *145*, 129–132.
- (38) Xinguo Ma, Yanhui Lv, Jing Xu, Yanfang Liu, Ruiqin Zhang, Y. Z. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23485–23493.
- (39) Chen, Y.; Wang, B.; Lin, S.; Zhang, Y.; Wang, X. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29981–29989.

- (40) Fan Dong, Zaiwang Zhao, Ting Xiong, Ziling Ni, Wendong Zhang, Yanjuan Sun, W.-K. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11392–11401.
- (41) Liu, J.; Zhang, T.; Wang, Z.; Dawson, G.; Chen, W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14398–14401.
- (42) Stolbov, S.; Zuluaga, S. *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 085507–085514.
- (43) Deifallah, M.; McMillan, P. F.; Cora, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5447–5453.
- (44) Zhang, H.; Yu, A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11628–11635.
- (45) Zhao, Z.; Sun, Y.; Dong, F. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15–37.
- (46) Bledowski, M.; Wang, L.; Ramakrishnan, A.; Khavryuchenko, O. V.; Khavryuchenko, V. D.; Ricci, P. C.; Strunk, J.; Cremer, T.; Kolbeck, C.; Beranek, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21511–21519.
- (47) Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 489–494.
- (48) Liu, J.; Wang, H.; Chen, Z. P.; Moehwald, H.; Fiechter, S.; Van De Krol, R.; Wen, L.; Jiang, L.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 712–718.
- (49) Xu, J.; Cao, S.; Brenner, T.; Yang, X.; Yu, J.; Antonietti, M.; Shalom, M. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 6265–6271.
- (50) Aspera, S. M.; David, M.; Kasai, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 115703–115713.
- (51) Wu, H.-Z.; Liu, L.-M.; Zhao, S.-J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3299–3304.
- (52) Zhang, Y.; Thomas, A.; Antonietti, M.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 50–51.
- (53) Rusli; Robertson, J.; Amaratunga, G. A. J. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2998–3003.
- (54) Bai, X.; Cao, C.; Xu, X.; Yu, Q. *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 2148–2153.
- (55) Kang, Y.; Yang, Y.; Yin, L.-C.; Kang, X.; Liu, G.; Cheng, H.-M. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4572–4577.
- (56) Merschjann, C.; Tyborski, T.; Orthmann, S.; Yang, F.; Schwarzburg, K.; Lublow, M.; Lux-Steiner, M.-C.; Schedel-Niedrig, T. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 205204–205212.
- (57) Li, X.; Hartley, G.; Ward, A. J.; Young, P. A.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14938–14946.
- (58) Ho, W.; Zhang, Z.; Xu, M.; Zhang, X.; Wang, X.; Huang, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *179*, 106–112.
- (59) Chen, L.; Huang, D.; Ren, S.; Dong, T.; Chi, Y.; Chen, G. *Nanoscale* **2013**, *5*, 225–230.

Capítulo 3: Fotocátodos de CN

- (60) Jiang, Q.; Anna-Maria, S.; Markus, H.; Johanna, S.; Timo, A.-K.; Sakari, K. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2706–2714.
- (61) Galland, C.; Ghosh, Y.; Steinbrück, A.; Sykora, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I.; Htoon, H. *Nature* **2011**, *479*, 203–207.
- (62) Wehrenfennig, C.; Palumbiny, C. M.; Snaith, H. J.; Johnston, M. B.; Schmidt-Mende, L.; Herz, L. M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 9159–9168.
- (63) Tian, Y.; Peter, M.; Unger, E.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Pullerits, T.; Yartsev, A.; Sundström, V.; Scheblykin, I. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24978–24987.
- (64) Melissen, S.; Le Bahers, T.; Steinmann, S. N.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25188–25196.
- (65) Wang, H.; Zhang, X.; Xie, J.; Zhang, J.; Ma, P.; Pan, B.; Xie, Y. *Nanoscale* **2015**, *7*, 5152–5156.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 4

Fotocátodos de CuCrO_2



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 4. Fotocátodos de CuCrO_2 .

4.1. Introducción.

4.2. Caracterización física.

4.2.1. Difracción de rayos X.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

4.2.3. Espectroscopía UV-Visible de absorción.

4.3. Propiedades electroquímicas.

4.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.

4.3.2. Estrategias de mejora.

4.4. Conclusiones.

4.5. Referencias.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.1. Introducción.

Los óxidos metálicos, comparados con otros materiales semiconductores, generalmente tienen la ventaja de que su procedimiento de síntesis es más sencillo. En este sentido y, en lo que se refiere a la necesidad del desarrollo de fotocátodos estables basados en materiales abundantes, sólo se han descrito unos pocos óxidos binarios que exhiban un comportamiento tipo p (principalmente los óxidos de cobalto, de níquel y, en particular, los de cobre).¹ Sin embargo, se debe mencionar que la fotoactividad de los óxidos de cobalto y níquel en medio acuoso es muy débil. Respecto a los óxidos de cobre, existen en dos estados de oxidación diferentes del Cu, Cu_2O y CuO . Estos dos compuestos tienen anchuras de banda prohibida de 2.0-2.2 eV y 1.3-1.6 eV, respectivamente. Además, los dos óxidos tienen altos coeficientes de absorción de una porción significativa del espectro solar y son amigables con el medio ambiente. De hecho, existen algunos informes sobre el uso tanto de Cu_2O y CuO para la fotogeneración de hidrógeno a partir de agua.^{2,3} Sin embargo, los óxidos de cobre exhiben una estabilidad química bastante pobre bajo iluminación, ya que las grandes fotocorrientes que desarrollan están asociadas en parte con la reducción de óxidos de cobre a cobre metálico en lugar de con la reducción de agua.

En principio, los óxidos con una estructura y composición más compleja (óxidos ternarios y cuaternarios) constituyen una alternativa atractiva para el desarrollo de fotoelectrodos (en particular de fotocátodos) ya que son potencialmente estables en ambientes acuosos. Entre ellos, las espinelas (AB_2O_4), delafositas (ABO_2) y perovskitas o ilmenitas (ABO_3) han despertado un creciente interés en los últimos años en fotocatalisis heterogénea, como óxidos transparentes conductores o como electrodos tanto para baterías como para células de colorante.⁴⁻¹⁰ Los estudios fotoelectroquímicos con espinelas tipo p se han centrado principalmente en el CaFe_2O_4 ,¹¹⁻¹³ que ha demostrado una estabilidad significativa y la capacidad de fotogenerar hidrógeno a potenciales relativamente altos en contacto con disoluciones acuosas alcalinas. Entre las delafositas, los estudios se han centrado en el CuFeO_2 y el CuRhO_2 ,¹⁴⁻¹⁷ mientras que algunos informes también han aparecido con perovskitas tales como el CuNbO_3 y el LaFeO_3 .¹⁸⁻²⁰

En este contexto, se ha informado de que la delafosita CuCrO₂ tiene el borde de la banda de conducción por encima del nivel redox H₂/H₂O.⁶ El comportamiento fotoelectroquímico del CuCrO₂ ha sido examinado en algunas ocasiones con electrodos preparados en forma de gránulos,²¹ de monocristales²² y de nanopartículas depositadas sobre un sustrato conductor.²³ Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se estudió en detalle la respuesta de los electrodos bajo iluminación, caracterizándose los resultados preliminares por la presencia de grandes corrientes oscuras. Asimismo, también se ha puesto de manifiesto la estabilidad química de este óxido en contacto con disoluciones a diferente pH.²⁴

Por otro lado, el CuCrO₂ ha sido propuesto como la delafosita basada en cobre más prometedora para dispositivos optoelectrónicos tipo *p*.²⁵ Asimismo, en una reciente investigación teórica de CuM^{III}O₂ (M^{III}=Al, Cr, Y, Sc), se ha propuesto que los estados Cr 3d contribuyen a la banda de valencia mezclados con los de O 2p, lo que aumenta la covalencia en el sistema y conduce a un incremento en la movilidad de los huecos.²⁶ Del mismo modo, cabe señalar que la naturaleza de la banda prohibida del CuCrO₂, ha sido una fuente de controversia en la literatura ya que algunos estudios experimentales reportan un *band gap* indirecto, mientras que otros afirman que se trata de uno directo. En este sentido, mediciones ópticas recientes han demostrado que el band gap óptico es directo y se encuentra en el rango 2.95-3.18 eV.

En esta tesis, se presenta el comportamiento de electrodos compactos de película delgada de CuCrO₂ preparados por un procedimiento sol-gel con un enfoque en sus propiedades estructurales, morfológicas y fotoelectroquímicas. Se han resaltado características importantes de este material como electrodo, tales como, su alto potencial de aparición de fotocorriente, significativa fotoactividad y estabilidad química.

4.2. Caracterización física.

4.2.1. Difracción de rayos X.

Se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X, con la finalidad de verificar la estructura cristalina del material. La Fig. 4.1 muestra los difractogramas del vidrio conductor FTO antes y después del depósito de una película delgada de CuCrO_2 . Aparte del FTO, el CuCrO_2 ha sido la única fase detectada en la película delgada.

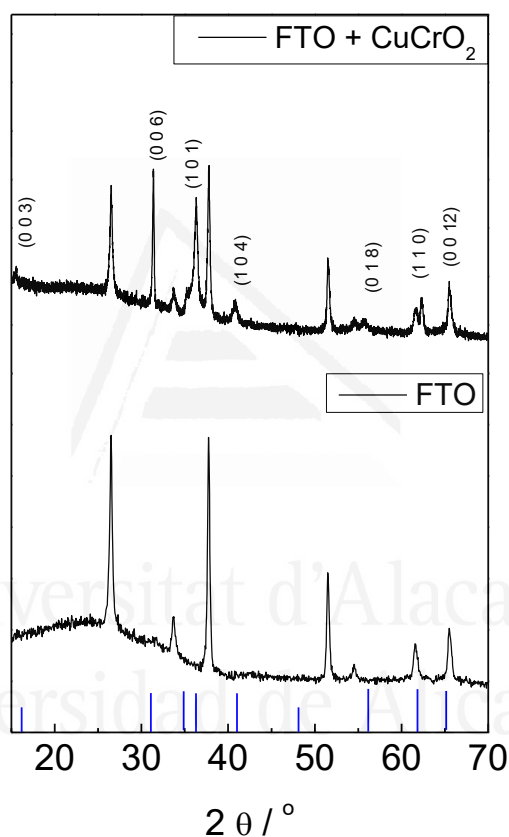


Figura 4.1. Patrones de difracción de rayos X tanto para una película delgada de CuCrO_2 como para el sustrato conductor, FTO.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Fig. 4.2 muestra dos micrográficas obtenidas por SEM, donde se muestra que el material se compone de granos poliédricos irregulares con un diámetro medio de 150 nm (véase el histograma insertado en la Fig. 4.2). La disposición de las

partículas es compacta, lo que puede atribuirse a la densificación debido al tratamiento de sinterizado.

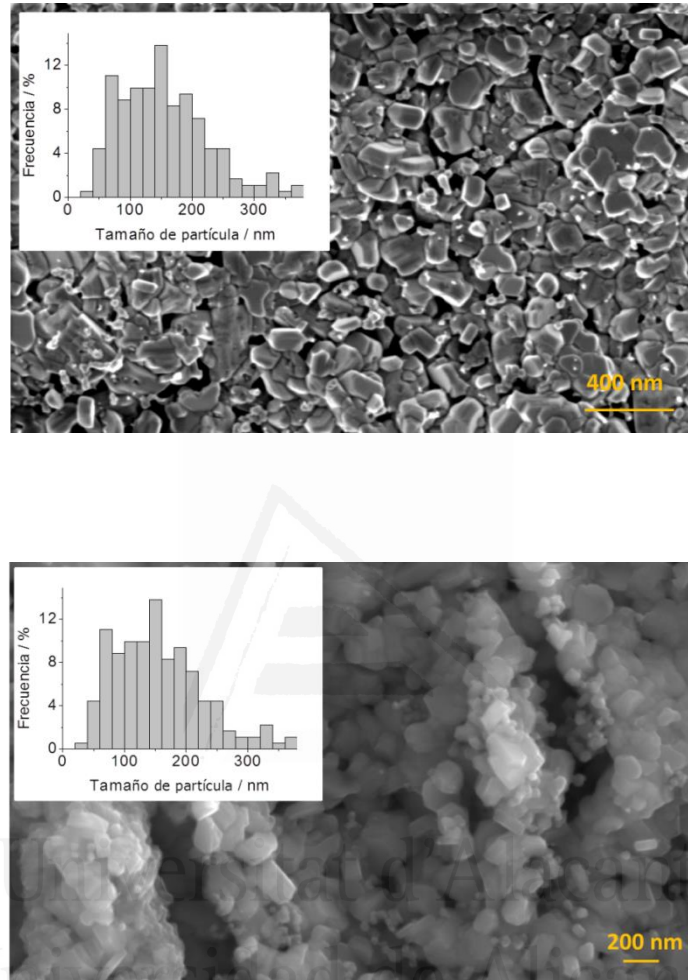


Figura 4.2. Micrografías obtenidas mediante SEM de una película delgada de CuCrO_2 en la que se muestra los granos poliédricos y su distribución de tamaños.

4.2.3. Espectroscopía UV-Visible de absorción.

Las películas preparadas resultaron ser transparentes y homogéneas (con un espesor medio de $0.2 \mu\text{m}$) y mostraron una buena adherencia. Asimismo, presentaron una coloración gris-verdosa. El espectro UV-vis presenta absorción a través de toda la región visible con dos bandas alrededor de 400 y 600 nm (ver Fig. 4.3). Se han reportado espectros cualitativamente similares para polvos de CuCrO_2 preparados por reacción de estado sólido a alta temperatura.²³ Estas bandas han sido asignadas a las transiciones d-d del Cr^{3+} en entorno octaédrico. Por tanto, no conducen a separación de cargas y no se deben vincular a procesos fotoelectroquímicos. Se proporcionará más información sobre las transiciones electrónicas relevantes en fotoelectroquímica a través de las mediciones de IPCE (ver sección 4.3.1.).

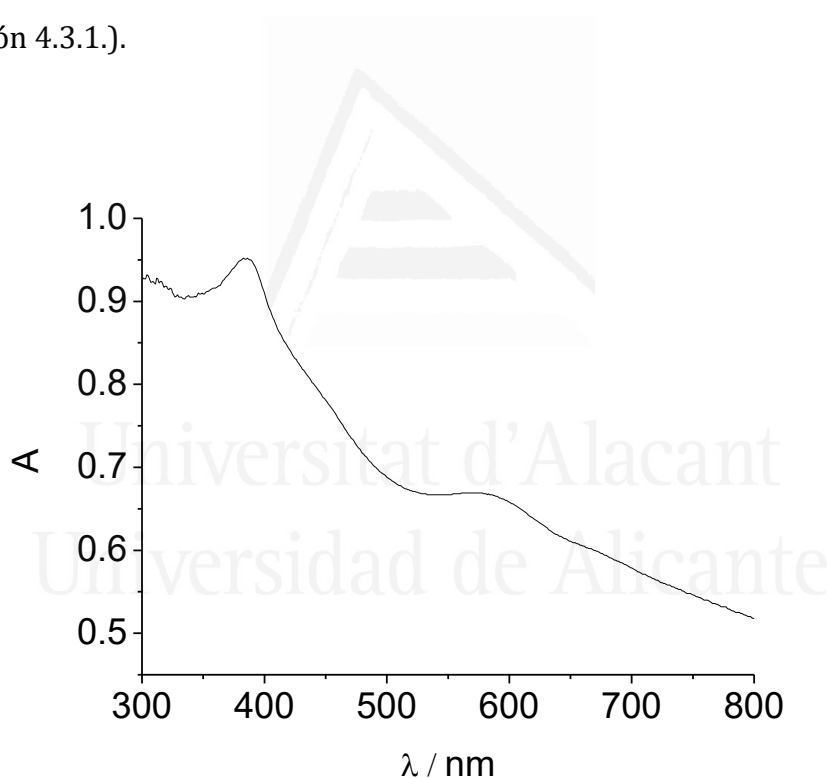


Figura 4.3. Espectro de absorción UV-visible para una película de CuCrO_2 depositada sobre vidrio conductor.

4.3. Propiedades electroquímicas.

4.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado.

Una de las características más notables de este material es que nos permite trabajar con disoluciones tanto fuertemente ácidas, como altamente alcalinas.

En primer lugar, la caracterización electroquímica se hizo en oscuridad. Como se observa en la Fig. 4.4 A, la respuesta electroquímica exhibe la existencia de pequeñas corrientes capacitivas en un amplio rango de potencial, que tienden a ser más altas a medida que aumenta el pH de la disolución. Por encima de 1.0 V, aparece una contribución capacitiva similar a una región de acumulación. En particular, en medio alcalino, el voltograma presenta un par de picos a alrededor de 0.8 V, junto con una región de acumulación más desarrollada. Cualitativamente, se han descrito características voltamétricas similares para un electrodo policristalino granulado y se han atribuido a la intercalación/desintercalación electroquímica de oxígeno (acompañada por la oxidación/reducción de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$).¹⁵ Desde un punto de vista físico, estas corrientes podrían ser interpretadas como correspondientes al llenado/vaciado tanto de estados de la banda de valencia (BV) como de estados superficiales cerca del borde de dicha banda. En este sentido, vale la pena señalar que los cálculos DFT de la estructura de bandas de esta y otras delafositas, indican que la parte superior de la banda de valencia se compone principalmente de estados 3d de Cu.²⁷

La Fig. 4.4 B muestra la voltametría lineal (VL) realizada bajo intervalos de iluminación en HClO_4 0.1 M saturado tanto con nitrógeno como con oxígeno en condiciones de medición idénticas. Ambas voltametrías lineales se caracterizan por la existencia de corrientes oscuras muy pequeñas (en concordancia con las voltametrías cíclicas mostradas en la Fig. 4.4 A), junto con fotocorrientes catódicas cuya magnitud aumenta a medida que el potencial se hace más negativo. Tanto en ausencia como en presencia de oxígeno, el potencial en el que comienza a haber fotocorriente, está situado en torno a 1.06 V vs. RHE, valor que es uno de los más altos reportados para fotocátodos, junto con los de LaFeO_3 o CuFeO_2 ,¹⁹ aunque en el último caso, se observaron fotocorrientes significativas sólo en presencia de oxígeno.^{17,28,29} No se observaron cambios significativos en voltametrías lineales

bajo intervalos de iluminación realizadas de manera consecutiva. Esto parece indicar que el material es suficientemente estable en un medio ácido.

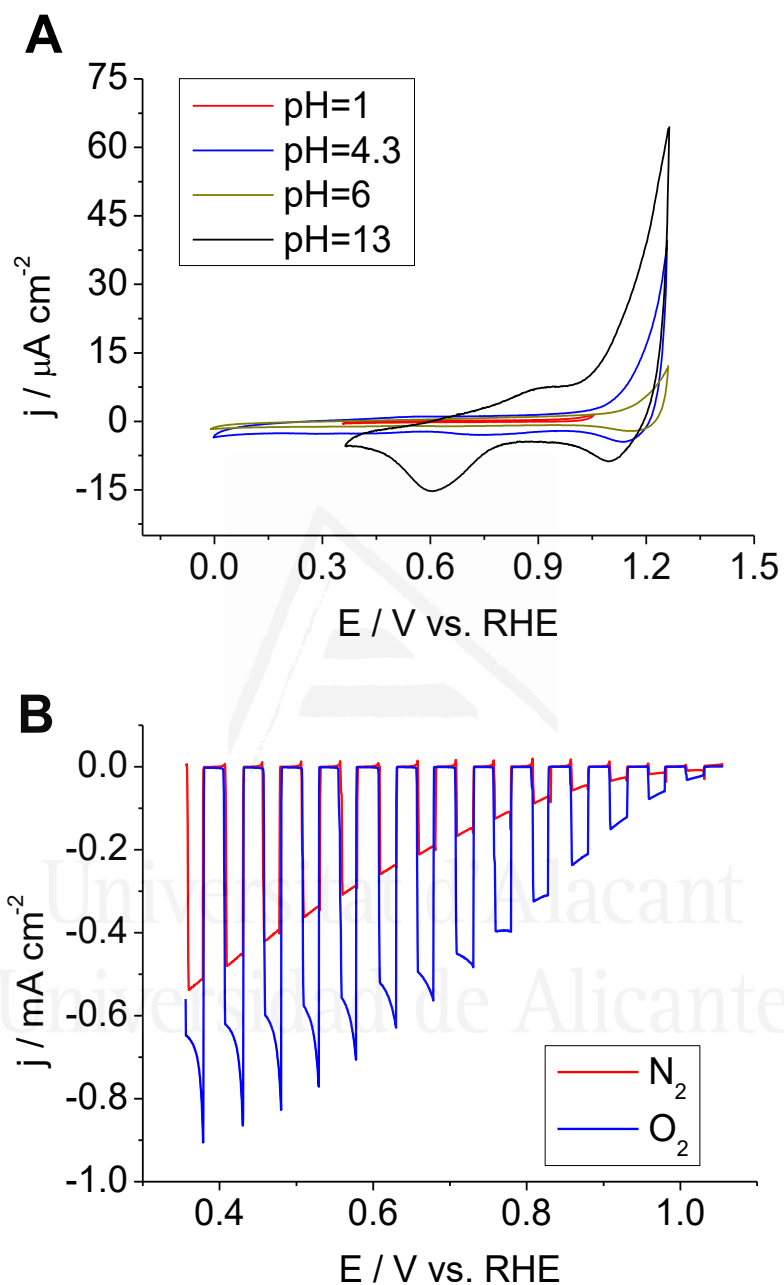


Figura 4.4. A) Voltametría cíclica en oscuridad para un electrodo de CuCrO_2 a diferentes valores de pH. Velocidad de barrido a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) Voltametría lineal para un electrodo de CuCrO_2 en HClO_4 0.1 M purgado tanto con N_2 como con O_2 bajo iluminación con una lámpara de arco de Xe libre de ozono (Intensidad luminosa de $650 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Curiosamente, la forma de los transitorios en ausencia de oxígeno no muestra signos claros de atrapamiento de electrones en la superficie del electrodo, excepto en la región de potencial más positivo con la aparición de picos catódicos cuando se ilumina junto con picos anódicos cuando se interrumpe la iluminación. En presencia de oxígeno, la fotocorriente aumenta significativamente y los picos desaparecen, lo que corrobora que es más fácil la transferencia de electrones fotogenerados al oxígeno que al agua/protones. Además, es notable que las corrientes catódicas en cada transitorio (asociadas a la reducción de oxígeno) muestran una tendencia decreciente a potenciales suficientemente negativos, que debe ser asociada con la baja solubilidad del oxígeno y con limitaciones de transporte. Estas mediciones se repitieron bajo condiciones estandarizadas de iluminación, es decir, bajo un sol de iluminación (ver Figs. 4.5 y 4.6) dando lugar a resultados cualitativamente similares. Cabe destacar que, en este caso, no se observó que la fotocorriente disminuyera con el tiempo en presencia de oxígeno, lo que concuerda con una menor velocidad de reducción del oxígeno. Además, la forma de los transitorios de fotocorriente para las disoluciones purgadas con N_2 muestra claramente, para 1 sol de iluminación, la existencia de picos catódicos al iluminar con picos anódicos al cortar la iluminación. Esto indica que uno de los factores que limitan la respuesta del material es el atrapamiento de electrones en la superficie del electrodo. Curiosamente, los sitios donde ocurre el atrapamiento de electrones llegarían a estar suficientemente saturados bajo iluminación intensa y a potenciales suficientemente negativos como se deduce de la Fig. 4.4 B, donde se muestran transitorios rectangulares.

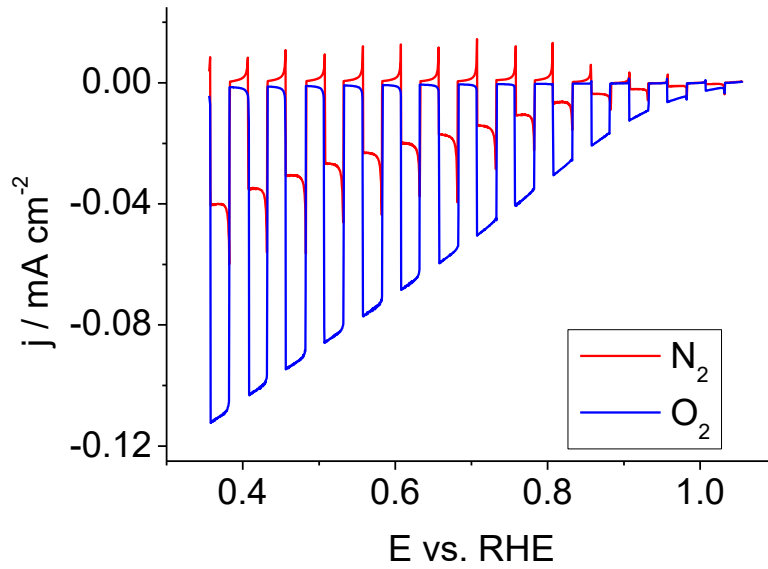


Figura 4.5. Voltametría lineal para un electrodo de CuCrO_2 en HClO_4 0.1 M purgado tanto con N_2 como con O_2 bajo 1 sol de iluminación (Intensidad luminosa de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

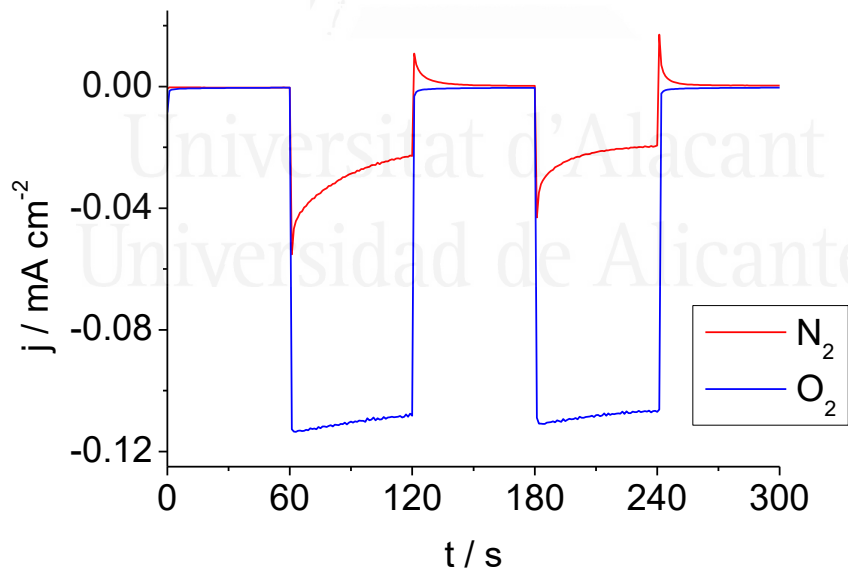


Figura 4.6. Transitorios de fotocorriente bajo 1 sol de iluminación para un electrodo de CuCrO_2 en HClO_4 0.1 M purgado tanto con N_2 como con O_2 .

Un comportamiento similar al mostrado en la Fig. 4.4 B se observó tanto en disoluciones neutras como alcalinas (ver Fig. 4.7 para la respuesta del CuCrO_2 en NaOH 0.1M). Sin embargo, en las mismas condiciones de iluminación, la fotocorriente para la reducción de agua fue significativamente mayor en disolución ácida, lo que sugiere que un pH bajo puede mejorar la transferencia de electrones hacia las especies acuosas y / o facilitar el transporte de electrones hacia la superficie del óxido. Esto último podría estar relacionado con el hecho de que la superficie de óxido debe estar cargada positivamente cuando está en contacto con una disolución ácida. Es importante indicar que suspensiones acuosas de CuCrO_2 , han demostrado ser capaces de generar hidrógeno en experimentos fotocatalíticos que empleen un agente de sacrificio tal como etanol o glicerol; este proceso se ve reforzado por la formación de heterouniones con materiales tales como el ZnO o el WO_3 o mediante la adición de co-catalizadores tales como Pt o Au .³⁰

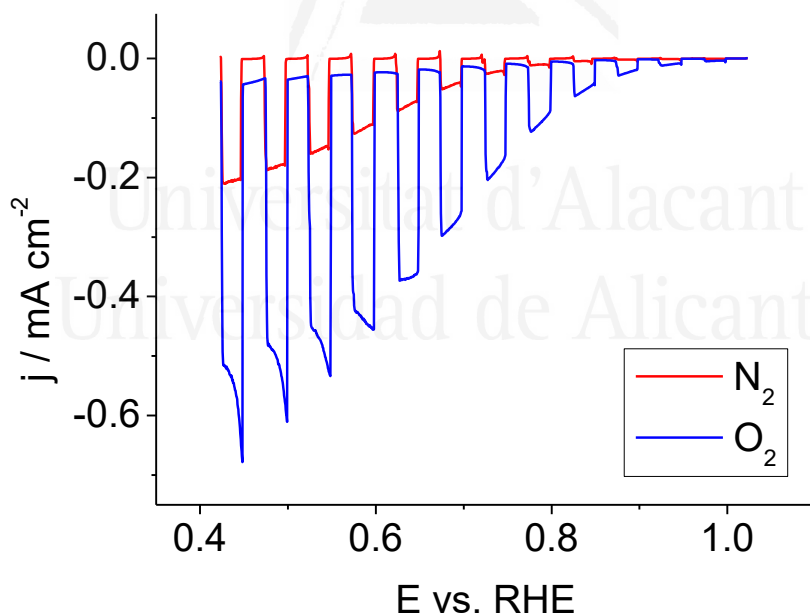


Figura 4.7. Voltametría lineal para un electrodo de CuCrO_2 en NaOH 0.1 M purgado tanto con N_2 como con O_2 bajo iluminación con una lámpara de arco de Xe libre de ozono (Intensidad luminosa de $650 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Velocidad de barrido: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Con el fin de examinar más a fondo la estabilidad de los electrodos de CuCrO_2 , se llevaron a cabo experimentos adicionales tanto en medio alcalino como ácido. Estos experimentos consistieron en iluminar los electrodos aplicando un potencial constante durante la medición de la fotocorriente. Los electrodos se sometieron a tres períodos de iluminación de 2.5 horas separados por media hora de oscuridad cada uno (ver Fig. 4.8). Como se observa, en un medio ácido, inicialmente hay un decaimiento de la fotocorriente durante la primera hora de iluminación, pero después se observa una fotocorriente prácticamente estable. La estabilidad del electrodo es mejor en NaOH 0.1 M pues en este caso, los transitorios de fotocorriente sólo muestran un pequeño decaimiento durante los primeros dos transitorios de iluminación de 2.5 h.

El comportamiento tipo p de los electrodos preparados se confirmó mediante la construcción del gráfico de Mott-Schottky, ver Fig. 4.9, a dos frecuencias diferentes bajo iluminación y en oscuridad. De hecho, la respuesta de $1/C^2$ frente a E, muestra la tendencia lineal y la dispersión de frecuencia esperada. A partir de la intersección con el eje de abscisas de la extrapolación lineal de la curva se obtiene un valor de 1.08 V vs. RHE para el potencial de banda plana. Vale la pena señalar que este valor es cercano al de la aparición de fotocorriente, lo que indica que la recombinación es limitada. De la misma manera, es relevante que el potencial de banda plana no cambie significativamente bajo iluminación, lo que implica que la densidad de electrones atrapados bajo iluminación en condiciones fotoestacionarias (cuando la iluminación es intensa) no induce un desplazamiento del potencial de banda plana hacia valores menos positivos.

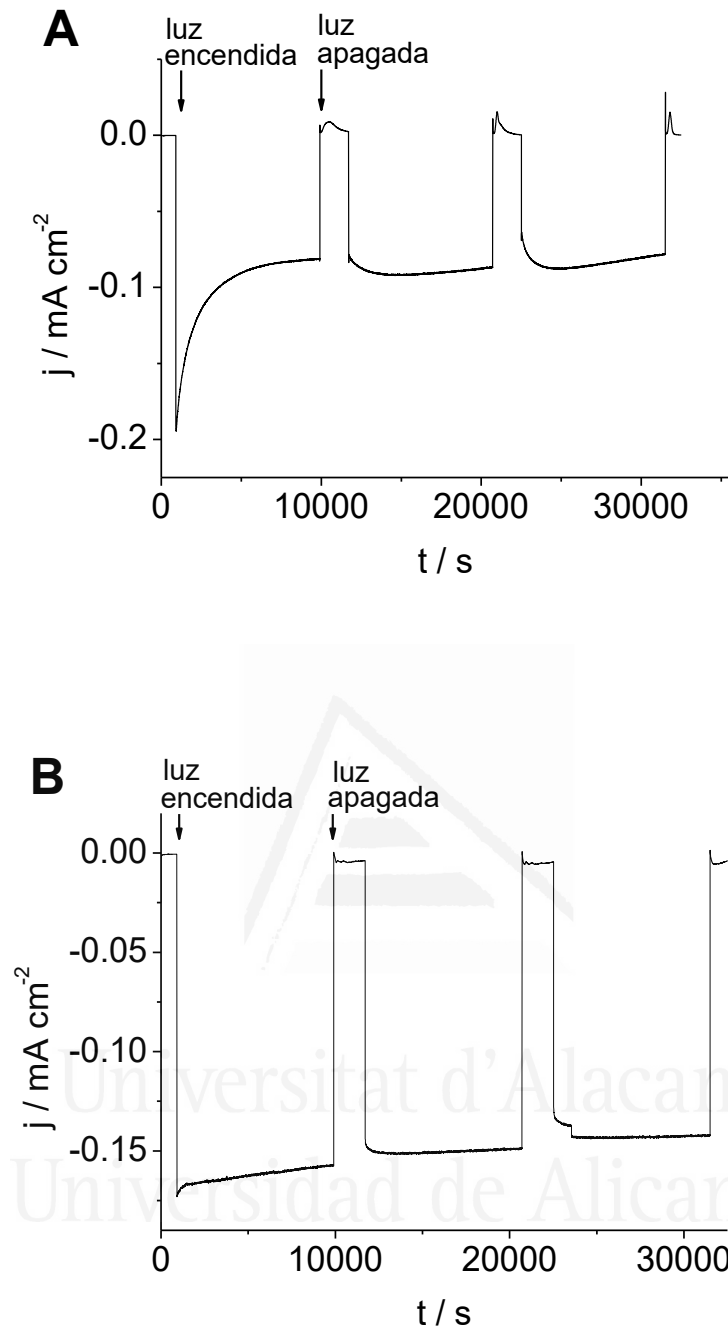


Figura 4.8. Transitorios de fotocorriente para un electrodo de CuCrO_2 purgado con N_2 , bajo iluminación con una lámpara de arco de Xe libre de ozono en A) HClO_4 0.1 M y B) NaOH 0.1 M.

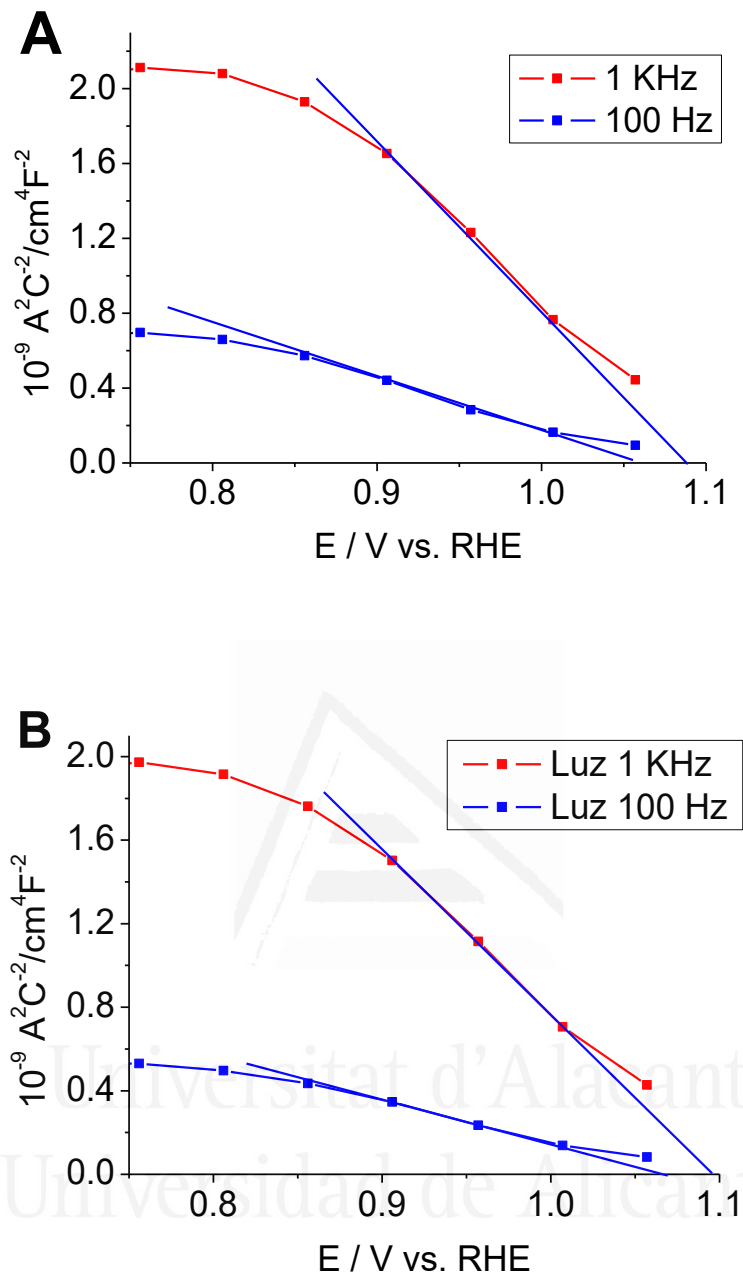


Figura 4.9. Gráficos de Mott-Schottky (a dos frecuencias diferentes) para un electrodo de CuCrO_2 en contacto con una disolución HClO_4 0.1 M purgada con N_2 en A) oscuridad y B) bajo iluminación con una lámpara de arco de Xe libre de ozono (Intensidad luminosa de $650 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Se midieron espectros de IPCE para disoluciones de HClO_4 0.1 M purgadas tanto con nitrógeno como con oxígeno a 0.36 V frente a RHE como se muestra en la Fig. 4.10. En concordancia con las observaciones bajo iluminación policromática, a 350nm los valores de IPCE son mucho mayores en presencia de oxígeno. Concretamente, se obtiene un IPCE del 6% para la reducción de protones, mientras que este valor aumenta hasta un 23% para la reducción de oxígeno. Es importante destacar que no se generan fotocorrientes para longitudes de onda mayores a 430 nm, incluso cuando hay una banda de absorción alrededor de 600 nm. Esto indica que, de hecho, la excitación electrónica vinculada a esta banda de absorción no conduce a la separación espacial de carga, como se indicó anteriormente.

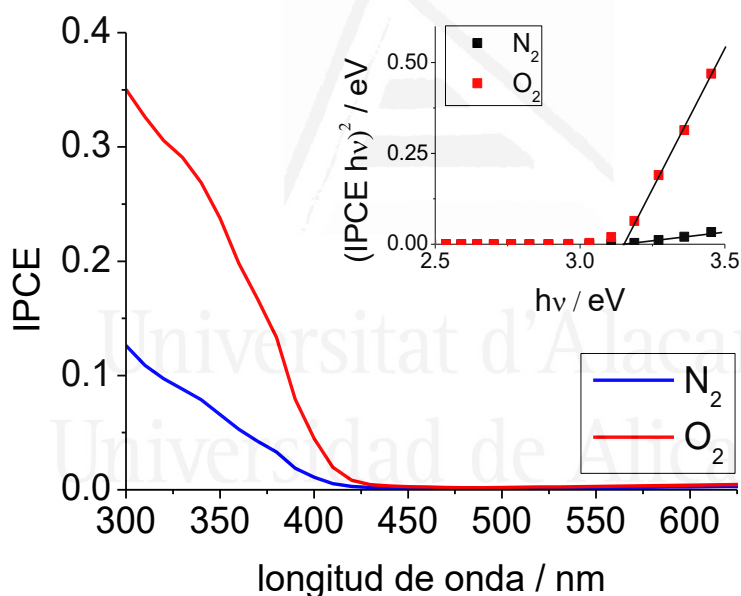


Figura 4.10. Valores de IPCE en función de la longitud de onda de la luz incidente para un electrodo de CuCrO_2 en HClO_4 0.1 M purgado tanto con N_2 como con O_2 . El gráfico insertado muestra la determinación del valor de anchura de banda prohibida a través de la representación gráfica de $(\text{IPCE} \times hv)^2$ frente a hv .

Es importante destacar que los valores de IPCE para longitudes de onda menores a 430 nm nos permiten determinar el tipo de transición óptica y el correspondiente ancho de banda prohibida. En la Fig. 4.10 se inserta un gráfico mostrando la determinación del valor de la anchura de banda prohibida a través de la representación gráfica de $(\text{IPCE} \times h\nu)^2$ frente a $h\nu$, que sigue una tendencia lineal. Suponiendo que los valores de IPCE son directamente proporcionales al coeficiente de absorción, se demuestra que el CuCrO_2 es un semiconductor directo con un valor de anchura de banda prohibida de 3.15 eV, un valor que está dentro de la gama de valores reportados en la literatura para este material (entre 2.95 y 3.18 eV).³¹⁻³³ Con el valor de la anchura de banda prohibida y el potencial de banda plana, se puede trazar un diagrama simple de bandas para el material como se muestra en la Fig. 4.11. El fuerte carácter reductor de los electrones fotogenerados es aparente, lo que sugiere el uso de este material no solo para la reducción del agua, sino también para la reducción del CO_2 .

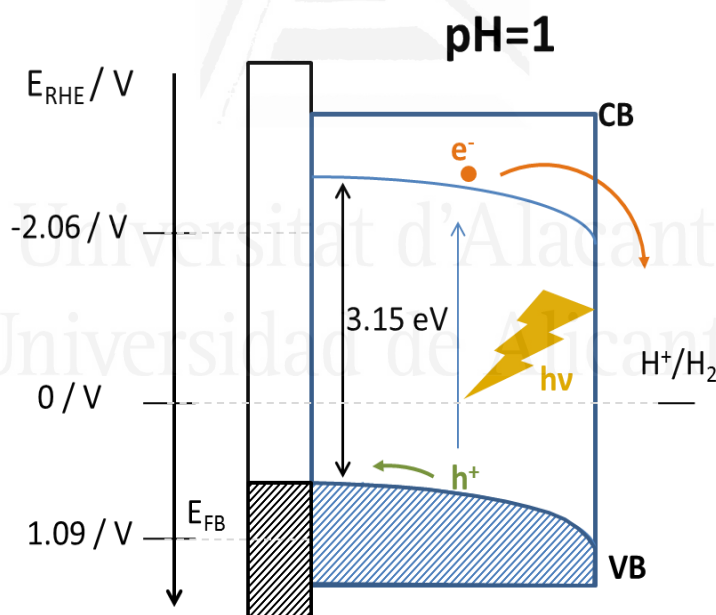


Figura 4.11. Diagrama de bandas para el electrodo de CuCrO_2 .

Es importante indicar que, de acuerdo con cálculos DFT para delafositas de cobre, la parte superior de la banda de valencia corresponde a orbitales 3d del Cu, mientras que la parte inferior de la banda de conducción está constituida por

orbitales 3d del Cr.^{23,27} Por lo tanto, la fotoexcitación debe ser considerada químicamente como la generación de especies Cu (II) en la sub-red de Cu y de especies Cr (II) en la sub-red de Cr. El hecho de que la contribución para los orbitales 3d de Cu sea menor en la banda de conducción, podría explicar la estabilización del estado de oxidación de Cu (I) en la estructura CuCrO_2 en contraste con el caso del Cu_2O .

4.3.2. Estrategias de mejora.

Con el objetivo de mejorar la fotorespuesta de los fotocátodos compactos de CuCrO_2 se decidió probar diferentes estrategias de mejora, como se resume en el diagrama de la Fig. 4.12:

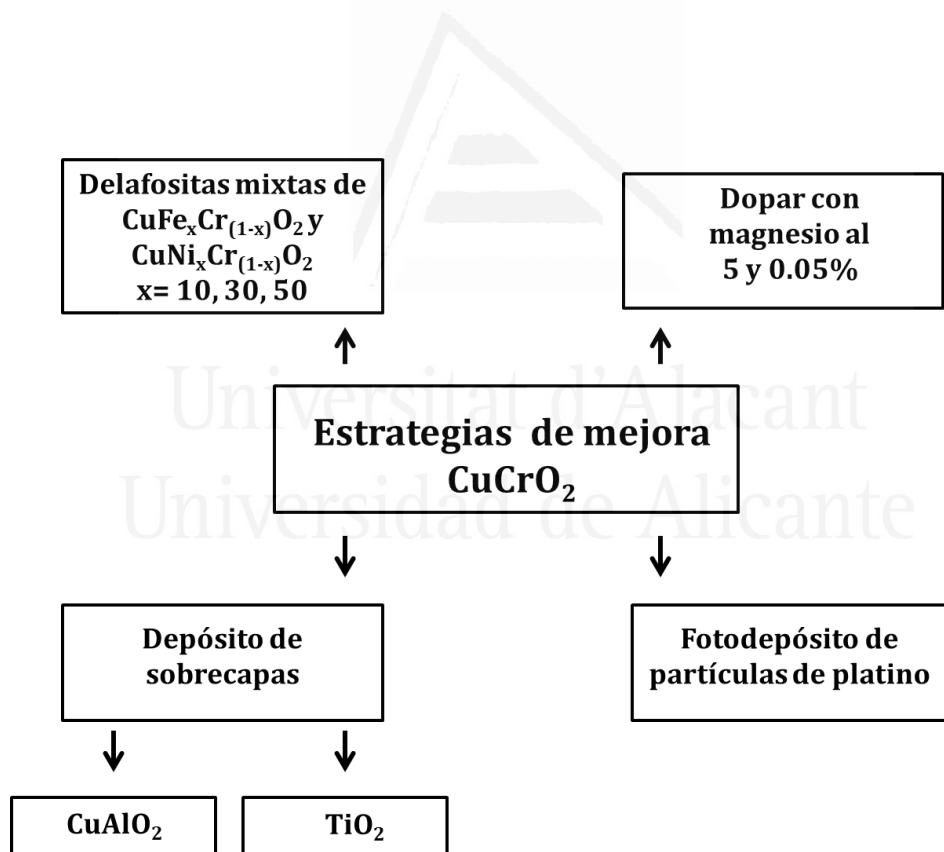


Figura 4.12. Diagrama de las estrategias de mejora ensayadas para el CuCrO_2 .

Se decidió seguir las estrategias de mejora resumidas en la Fig. 4.12 con arreglo a ideas publicadas en la bibliografía, por ejemplo:

- La implementación de delafositas mixtas, estudiada ampliamente por Lalanne y colaboradores.³⁴
- La impurificación de CuCrO_2 con Mg que ha conducido a una intensificación en su comportamiento tipo p .^{35,36}
- El uso de sobrecapas de materiales tales como CuAlO_2 y TiO_2 , en fotocátodos basados en compuestos binarios y ternarios.^{2,28}
- El fotodepósito de partículas de platino tanto en fotocátodos,² como en fotoánodos.³⁷

No obstante, a pesar de la hipótesis de que el CuCrO_2 podría incrementar su fotorespuesta ante tales estrategias de mejora, no se observó una mejoría evidente en nuestro caso. Tal comportamiento podría atribuirse principalmente a que la temperatura mínima de sinterizado necesaria para la obtención del CuCrO_2 (sin fases secundarias como puede ser el Cu_2O),³⁸ coincide con la temperatura máxima a la que el tipo de FTO utilizado puede ser manipulado. En otras palabras, es probable que si se hubiese empleado una temperatura de sinterizado superior, se hubieran observado las mejorías descritas en la literatura en otros casos.

4.4. Conclusiones.

En conclusión, se ha demostrado que los electrodos de CuCrO_2 de película delgada sintetizados por sol-gel se comportan como fotocátodos eficientes para la reducción del agua. Este material presenta una notable estabilidad fotoelectroquímica y química. Los electrodos se pudieron emplear en todo el rango de pHs y no se observó decaimiento de fotocorriente en el curso de los experimentos voltamétricos. Es importante destacar que los electrodos muestran una fotoactividad significativa, incluso en ausencia de co-catalizadores. Otra ventaja de este material es su alto valor de potencial de inicio de la fotocorriente (cerca de 1.06 V frente a RHE). Las propiedades descritas, facilitan su uso potencial en dispositivos tándem. De hecho, como se verá en el Capítulo 6, se puede combinar con fotoánodos tanto en disoluciones ácidas (WO_3) como alcalinas (Fe_2O_3).

Es cierto que tiene un ancho de banda prohibida demasiado grande como para aprovechar una parte significativa del espectro solar. Además, los valores de IPCE necesitan ser aumentados, particularmente en ausencia de oxígeno. Hay varias formas en que se podría proceder con el fin de aumentar la fotoactividad. Dentro de las estrategias de mejora que se han seguido en esta tesis y que no condujeron a una mejoría evidente se encuentran:

1. El dopado/introducción de otros metales para constituir delafositas mixtas. Por ejemplo la incorporación de Fe podría ser beneficioso teniendo en cuenta que CuFeO_2 (con un ancho de banda prohibida de 1.5 a 1.6 eV), se ha reportado en la producción de hidrógeno (con Pt como co-catalizador y usando capas inferiores y sobrecapas).^{14,17}
2. La modificación de la superficie para evitar atrapamiento de portadores así como el dopado con Mg^{2+} para mejorar la movilidad de los portadores.
3. La introducción de capas ultrafinas (de CuAlO_2 y TiO_2) entre el material y la disolución.

No obstante, aún quedan por explorar opciones tales como la introducción de capas ultrafinas de otros óxidos entre el sustrato y el material, ya que estas

estrategias se han mostrado fructíferas en el caso de electrodos de Cu₂O, CuFeO₂, y Fe₂O₃.³⁹

4.5. Referencias.

- (1) Hu, C.; Chu, K.; Zhao, Y.; Teoh, W. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18558–18568.
- (2) Paracchino, A.; Laporte, V.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Thimsen, E. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456–461.
- (3) Chiang, C. Y.; Chang, M. H.; Liu, H. S.; Tai, C. Y.; Ehrman, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 5207–5215.
- (4) Liu, D.; Zhu, W.; Trottier, J.; Gagnon, C.; Barray, F.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Groult, H.; Julien, C. M.; Goodenough, J. B.; Zaghi, K. *Rsc Adv.* **2014**, *4*, 154–167.
- (5) Wang, S.; Ding, Z.; Wang, X. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1517–1519.
- (6) Zhang, P.; Shi, Y.; Chi, M.; Park, J.-N.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W.; Gao, L. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 345704.
- (7) Yu, M.; Natu, G.; Ji, Z.; Wu, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1074–1078.
- (8) Toyoda, K.; Hinogami, R.; Miyata, N.; Aizawa, M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6495–6501.
- (9) Zhu, Y.; Dai, Y.; Lai, K.; Li, Z.; Huang, B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5593–5598.
- (10) Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10292–10368.
- (11) Matsumoto, Y.; Omae, M.; Sugiyama, K.; Sato, E. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 577–581.
- (12) Ida, S.; Yamada, K.; Matsunaga, T.; Hagiwara, H.; Matsumoto, Y.; Ishihara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17343–17345.
- (13) Sekizawa, K.; Nonaka, T.; Arai, T.; Morikawa, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10969–10973.
- (14) Read, C. G.; Park, Y.; Choi, K.-S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1872–1876.
- (15) Gu, J.; Wuttig, A.; Krizan, J. W.; Hu, Y.; Detweiler, Z. M.; Cava, R. J.; Bocarsly, A. B. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12415–12422.
- (16) Gu, J.; Yan, Y.; Krizan, J. W.; Gibson, Q. D.; Detweiler, Z. M.; Cava, R. J.; Bocarsly, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 830–833.

- (17) Prévot, M. S.; Guijarro, N.; Sivula, K. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1359–1367.
- (18) Joshi, U. a; Palasyuk, A. M.; Maggard, P. a. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13534–13539.
- (19) Celorrio, V.; Bradley, K.; Weber, O. J.; Hall, S. R.; Fermín, D. J. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1667–1671.
- (20) May, K. J.; Fenning, D. P.; Ming, T.; Hong, W. T.; Lee, D.; Stoerzinger, K. A.; Biegalski, M. D.; Kolpak, A. M.; Shao-Horn, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 977–985.
- (21) Ketir, W.; Bouguelia, A.; Trari, M. *Desalination* **2009**, *244*, 144–152.
- (22) Ketir, W.; Saadi, S.; Trari, M. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 213–218.
- (23) Ma, Y.; Zhou, X.; Ma, Q.; Litke, A.; Liu, P.; Zhang, Y.; Li, C.; Hensen, E. J. M. *Catal. Letters* **2014**, *144*, 1487–1493.
- (24) Amrute, A. P.; Lodziana, Z.; Mondelli, C.; Krumeich, F.; Pérez-Ramírez, J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *25*, 4423–4435.
- (25) Scanlon, D. O.; Watson, G. W. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3655–3663.
- (26) Scanlon, D. O.; Godinho, K. G.; Morgan, B. J.; Watson, G. W. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 24707–24710.
- (27) Miao, M. S.; Yarbrow, S.; Barton, P. T.; Seshadri, R. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 1–8.
- (28) Prévot, M. S.; Li, Y.; Guijarro, N.; Sivula, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3018–3026.
- (29) Jang, Y. J.; Park, Y. Bin; Kim, H. E.; Choi, Y. H.; Choi, S. H.; Lee, J. S. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6054–6061.
- (30) Saadi, S.; Bouguelia, A.; Trari, M. *Sol. Energy* **2006**, *80*, 272–280.
- (31) Wang, J.; Zheng, P.; Zhou, X.; Fang, L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, *79*, 37–43.
- (32) Taddee, C.; Kamwanna, T.; Amornkitbamrung, V. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *380*, 237–242.
- (33) Sánchez-Alarcón, R. I.; Oropeza-Rosario, G.; Gutierrez-Villalobos, A.; Muro-López, M. A.; Martínez-Martínez, R.; Zaleta-Alejandre, E.; Falcony, C.; Alarcón-Flores, G.; Fragoso, R.; Hernández-Silva, O.; Perez-Cappe, E.; Laffita, Y. M.; Aguilar-Frutos, M. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49*, 175102-175109.
- (34) Lalanne, M.; Barnabé, A.; Mathieu, F.; Tailhades, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6065–6071.
- (35) Sun, H.; Arab Pour Yazdi, M.; Ducros, C.; Chen, S.-C.; Aubry, E.; Wen, C.-K.; Hsieh, J.-H.;

Capítulo 4: Fotocátodos de CuCrO_2

- Sanchette, F.; Billard, A. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *63*, 295–302.
- (36) Barnabé, A.; Thimont, Y.; Lalanne, M.; Presmanes, L.; Tailhades, P. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 6012–6024.
- (37) Berger, T.; Monllor-Satoca, D.; Jankulovska, M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2824–2875.
- (38) Chen, H.-Y.; Chang, K.-P. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, 76–80.
- (39) Steier, L.; Herraiz-Cardona, I.; Gimenez, S.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Tilley, S. D.; Grätzel, M. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7681–7688.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 5

Fotoánodos de WO_3



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 5. Fotoánodos de WO₃.

5.1. Introducción.

5.2. Caracterización física.

5.2.1. Caracterización estructural.

5.2.2. Caracterización espectroscópica.

5.3. Propiedades electroquímicas.

5.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado en oscuridad.

5.3.2. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado bajo iluminación.

5.3.3. Medidas de impedancias.

5.3.4. n-butilamina como capturador de huecos.

5.4. Conclusiones.

5.5. Referencias.

5.1. Introducción.

Los fotoánodos utilizados en la fotodisociación de agua son semiconductores tipo n que bajo iluminación pueden generar huecos que oxidan el agua a O₂. Incluyen principalmente diversos óxidos binarios y ternarios,¹ por ejemplo, α -Fe₂O₃,²⁻⁴ WO₃,^{4,5} ZnO,^{6,7} In₂O₃,⁸ SnO₂,⁹ TiO₂,^{10,11} BiVO₄,¹²⁻¹⁴ CuWO₄,^{15,16} Bi₂WO₆,¹⁶ y molibdatos de bismuto (Bi₂O₃·nMoO₃).¹⁷ Entre ellos, el óxido de wolframio ha sido ampliamente estudiado como fotoánodo para su uso en la fotodisociación del agua ya que el borde superior de su banda de valencia puede proporcionar suficiente sobrepotencial para la generación de huecos y oxidar agua. Además, el WO₃ no sólo es caro ni tóxico, sino que también es uno de los pocos óxidos que son estables en medio acuoso ácido, lo que abre la posibilidad de preparar células tándem basadas en electrolitos ácidos.^{1,5,18}

Por otro lado, la fotooxidación de pequeñas moléculas orgánicas en competencia con la del agua ha sido estudiada como una manera de entender la respuesta fotoelectroquímica en fotoánodos de WO₃ así como para evaluar su uso potencial en fotoelectrocatalisis.^{5,19-22} Cabe destacar que en todos los casos se ha encontrado una muy alta eficiencia de conversión. Así, se ha estudiado la oxidación del ácido fórmico no sólo sobre electrodos de WO₃ preparados por electrodeposición, sino también sobre electrodos nanoestructurados.⁵ En ambos casos, se reportó una duplicación de la fotocorriente y un desplazamiento en su potencial de inicio hacia valores menos positivos. La adición de pequeñas moléculas orgánicas mejora el comportamiento fotoelectroquímico del WO₃, por ser especies más fáciles de oxidar que la molécula de agua.^{5,23} Sin embargo, los trabajos publicados suelen centrarse en capturadores de huecos clásicos (por ejemplo, ácido fórmico, metanol, etc.), siendo muy pocos los que presentan compuestos alternativos que pudieran abrir nuevas posibilidades de estudio si los capturadores típicos de huecos no son adecuados. La n-butilamina sería un ejemplo de capturador de huecos alternativo.^{24,25}

Otras formas convenientes de mejorar el rendimiento fotoelectroquímico del WO₃ se centran en la morfología o en la composición mediante la introducción de dopantes.^{26,27} Kalanur y colaboradores²⁸ demostraron que trabajando con electrodos constituidos por nanobarras de WO₃ se producía un aumento

significativo en la fotocorriente, ligado a la existencia de vías directas para el transporte de electrones proporcionadas por las nanobarras alineadas verticalmente.

El WO_3 ha sido dopado con elementos tales como nitrógeno,^{29,30} carbono,³¹ telurio,³² cesio,³³ e iterbio.³⁴ Liew y colaboradores,³⁴ prepararon WO_3 dopado con Yb por “co-sputtering” y encontraron una mejora en la densidad de fotocorriente, que se atribuyó a la optimización de la trayectoria de los portadores de carga y al incremento en la densidad de vacantes de oxígeno debida a la sustitución de W^{6+} por Yb^{3+} . Además, estos autores mostraron que la incorporación de Yb reducía las resistencias de transferencia de carga y aumentaba la densidad de donadores en fotocatalizadores de WO_3 .

En este capítulo, se presenta el comportamiento de electrodos de película delgada de WO_3 preparados mediante un procedimiento sol-gel novedoso con énfasis en sus propiedades estructurales, morfológicas y fotoelectroquímicas. Además, los electrodos de película delgada de WO_3 se modificaron con iterbio por primera vez siguiendo un procedimiento sol-gel. Con el fin de encontrar la cantidad óptima de dopante, los electrodos WO_3 fueron dopados con cinco porcentajes atómicos diferentes de iterbio. También se ha tratado la respuesta fotoelectroquímica de, no solo los electrodos WO_3 , sino también $\text{WO}_3:\text{Yb}$ en contacto con un captador de huecos (peróxido de hidrógeno) más eficaz que el agua. Se destacan características importantes de estos electrodos, como el potencial de inicio de la fotocorriente, la mejora de la fotoactividad y la estabilidad química. Asimismo y como estudio complementario, se presenta al final del capítulo la respuesta de los electrodos de película delgada de WO_3 preparados por electrodeposición tras la adición de un captador de huecos como la n-butilamina.

5.2. Caracterización física.

5.2.1. Caracterización estructural.

Las películas delgadas preparadas por sol-gel, se analizaron por difracción de rayos X para verificar su estructura cristalina. La Fig. 5.1 muestra los difractogramas del vidrio conductor FTO antes y después del depósito de una película delgada de WO₃ y WO₃:Yb al 0.2%at. Los patrones de difracción indican que aparte del FTO, el WO₃ es la única fase detectada en la película delgada. Concretamente, se trata en ambos casos de la fase monoclinica (JCPDS 01-072-0677), que de acuerdo a la literatura,²⁸ es la fase cristalina fotoactiva para la oxidación del agua en el WO₃. Por lo tanto, la introducción de pequeñas cantidades del dopante no provoca ninguna transformación estructural.

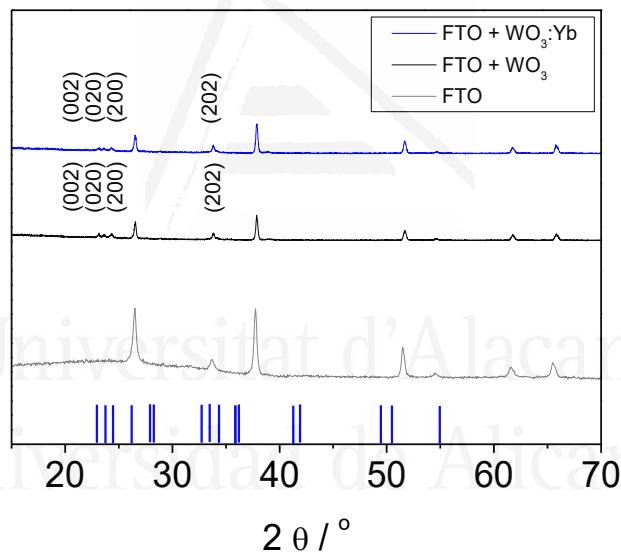


Figura 5.1. Patrones de difracción correspondientes a las muestras de WO₃ y WO₃:Yb al 0.2%at.

La Fig. 5.2 ilustra la morfología de la superficie de las películas delgadas de WO₃ con y sin Yb. En ambos casos, se observan nanocristales conectados entre sí y distribuidos de manera relativamente homogénea. Los granos tienen un diámetro medio de 60 nm, no sólo para el WO₃ intrínseco, sino también para el WO₃:Yb (véanse histogramas insertados en la figura). Sin embargo, la disposición de las partículas parece ser más uniforme para WO₃:Yb, lo que se puede atribuir a un

cambio del proceso sol-gel inducido por la presencia de Yb. Además, la distribución de tamaños es más simétrica y ligeramente más estrecha.

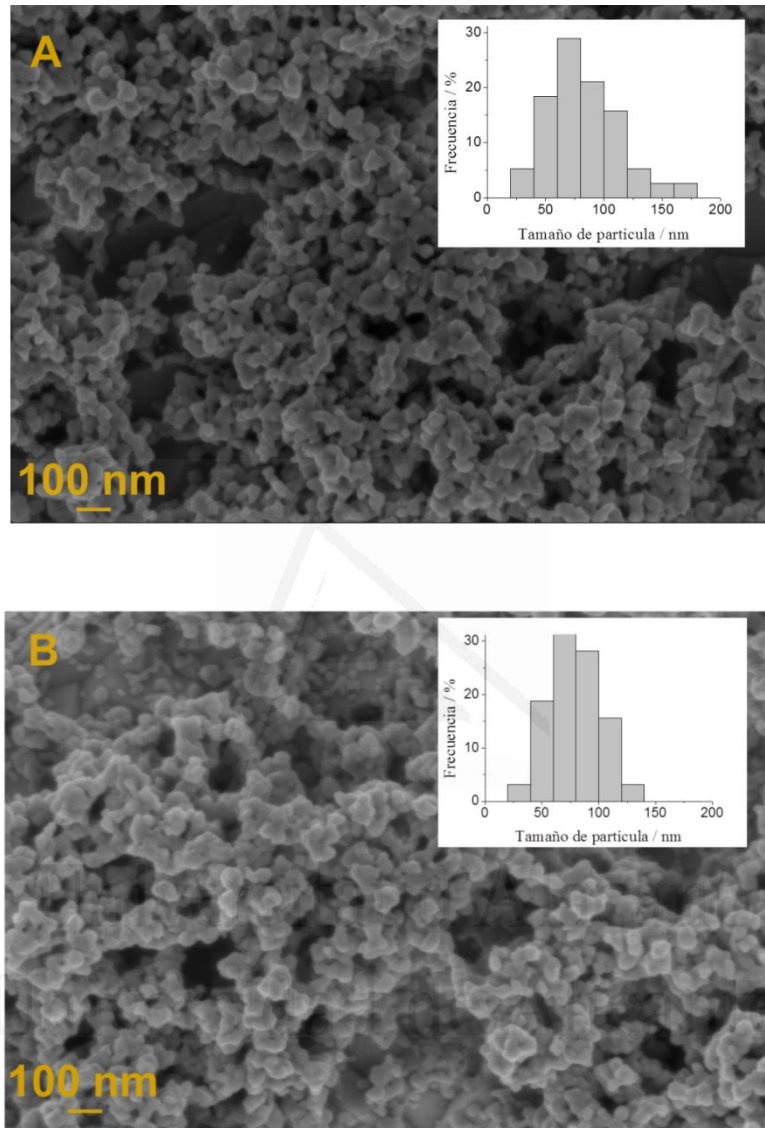


Fig. 5.2. Micrográficas para las muestras de A) WO_3 y B) $\text{WO}_3:\text{Yb}$ al 0.2%at.

5.2.2. Caracterización espectroscópica.

Con la finalidad de confirmar la incorporación eficaz del iterbio en la matriz de WO₃, se realizó un análisis XPS de las capas finas modificadas como se muestra en la Fig. 5.3. El resultado demuestra la presencia de Yb en la muestra WO₃:Yb, lo que significa que la incorporación de Yb se ha realizado exitosamente. Como era de esperar para la pequeña cantidad de Yb añadido, tanto la muestra dopada como la muestra de WO₃ intrínseco presentan un espectro W 4f similar, que consiste en dos picos centrados en 35.46 eV y 37.58 eV asociados con el doblete W 4f_{7/2} y W 4f_{5/2}, respectivamente. Los espectros de O 1s son similares para ambas muestras con el pico a 530.28 eV típico del enlace O-W y el pico a 531.87 eV típico del enlace O-C.³⁴ En los espectros de Yb 4d, el pico a 185.11 eV puede asignarse a Yb 4d_{5/2}, que se puede atribuir a una fase de tipo Yb₂O₃, ya que la energía de enlace muestra buena concordancia con el valor de 185.0 eV para Yb₂O₃ reportado por Uwamino y colaboradores.³⁵ Cabe señalar que incluso cuando se prepararon muestras dopadas al 0.2%at, se reportó una composición de 0.24% por análisis XPS, lo que podría sugerir que hay un muy ligero enriquecimiento de Yb en la superficie de la película delgada.

El valor de la anchura de banda prohibida se obtuvo a partir de experimentos de absorción óptica. La Fig. 5.4 A muestra los espectros de absorción óptica para WO₃ y WO₃:Yb al 0.2%at, que son muy similares entre sí. Sin embargo, las muestras de WO₃:Yb tienen un espectro de absorción ligeramente superior y hay un cambio menor en el borde de absorción. La Fig. 5.4 B muestra el gráfico de Tauc, $(Ah\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$ (donde A es la absorbancia y $h\nu$ la energía del fotón incidente). Extrapolando la gráfica lineal, se estima que el valor de la anchura de banda prohibida es de 2.65 eV para las muestras de WO₃ tanto intrínsecas como dopadas, en concordancia con los valores de entre 2.6 y 2.8 eV descritos en la bibliografía.^{1,36}

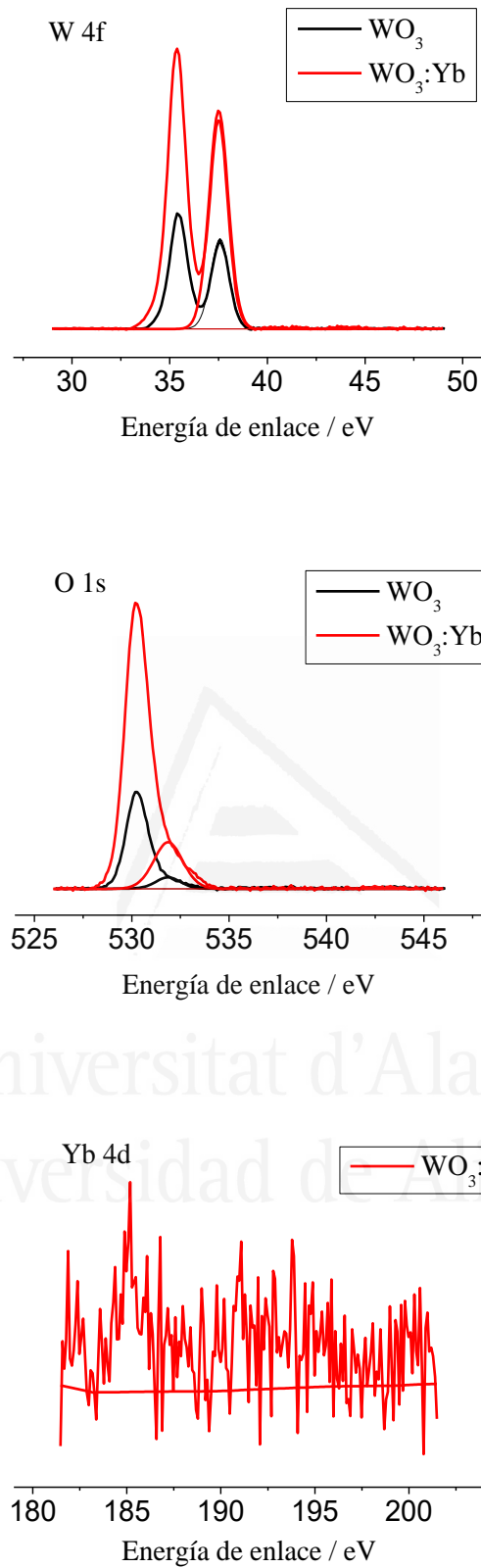


Fig. 5.3. Espectros de XPS para las muestras de WO_3 y $\text{WO}_3:\text{Yb}$ al 0.2%at.

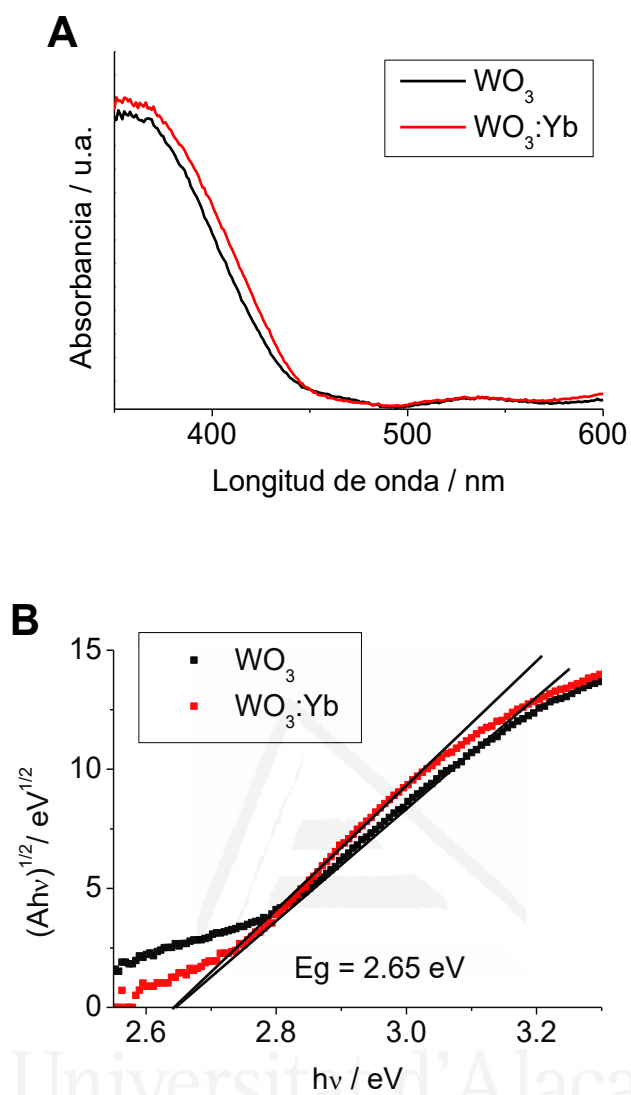


Fig. 5.4. A) Espectros UV-vis de absorción para las muestras de WO_3 y $\text{WO}_3:\text{Yb}$ al 0.2%at, B) Determinación de la anchura de banda prohibida a través de la representación de Tauc $(A\hbar\nu)^{1/2}$ frente a $\hbar\nu$ para las muestras de WO_3 y $\text{WO}_3:\text{Yb}$ al 0.2%at.

5.3. Propiedades electroquímicas.

5.3.1. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado en oscuridad.

En la Fig. 5.5 se muestran las voltametrías cíclicas en oscuridad tanto para los electrodos de WO₃ como para los de WO₃:Yb al 0.2%at en A) HClO₄ 0.1 M y B) HClO₄ 0.1 M + H₂O₂ 0.1 M. En HClO₄ 0.1 M, la respuesta electroquímica muestra la existencia de pequeñas corrientes capacitivas en la región de potenciales bajos (por debajo de 0.2 V), que tienden a ser mayores cuando se incorpora iterbio. Dado que estas corrientes han demostrado ser proporcionales al área interfacial,³⁷ el cambio inducido por la incorporación de Yb podría deberse principalmente a los pequeños cambios en el tamaño y distribución de partículas observados en la Fig. 5.2. Además, este proceso cuasi-reversible aparece acompañado de una coloración azul en la película. Se puede explicar de acuerdo a la intercalación del protón, que conduce a un bronce de tungsteno coloreado:



La respuesta en oscuridad de los electrodos tanto intrínsecos como dopados en HClO₄ 0.1 M + H₂O₂ 0.1 M, (Fig. 5.5 B), se caracteriza por el desarrollo de grandes corrientes catódicas asociadas a la reducción de H₂O₂ (especie que se reduce con más facilidad que el agua).

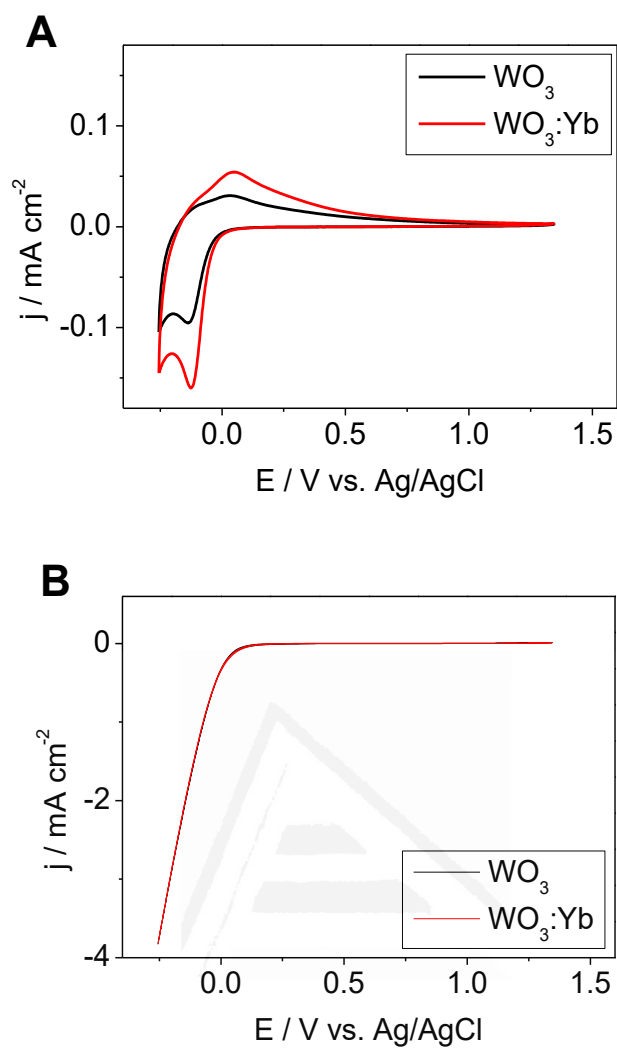


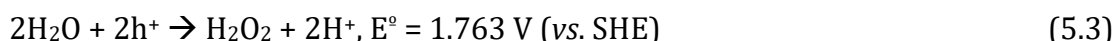
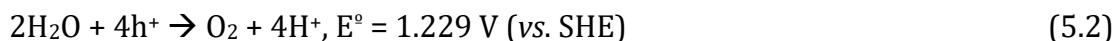
Fig. 5.5. Voltametría cíclica en oscuridad para los electrodos de WO₃ y WO₃:Yb al 0.2%at. Velocidad de barrido: 20 mV·s⁻¹. Electrolito: A) HClO₄ 0.1 M, B) HClO₄ 0.1 M + H₂O₂ 0.1 M.

5.3.2. Medidas fotoelectroquímicas a potencial controlado bajo iluminación.

En la Fig. 5.6 se muestran las voltametrías lineales realizadas bajo iluminación modulada para los electrodos de WO₃ y WO₃:Yb al 0.2%at en A) HClO₄ 0.1M y B) HClO₄ 0.1 M + H₂O₂ 0.1 M. En HClO₄ 0.1 M y tras iluminación, aparece una fotocorriente anódica con un potencial de inicio a 0.30 V_{Ag/AgCl}, es decir, a 0.55 V frente al electrodo estándar de hidrógeno (RHE). De acuerdo con reportes previos,^{5,38} el material se comporta como un semiconductor tipo n con una banda de valencia situada en torno a 3.2 V_{SHE} (considerando un valor de *bandgap* de 2.65 eV como se ha determinado anteriormente). Además, de acuerdo con las observaciones en las mediciones en oscuridad para HClO₄ 0.1 M, hay un aumento en la densidad de fotocorriente para los electrodos de WO₃:Yb al 0.2%at.

Respecto a la respuesta bajo iluminación de los electrodos tanto intrínsecos como dopados en HClO₄ 0.1 M + H₂O₂ 0.1 M (Fig. 5.6 B) se observa que, independientemente de la presencia de Yb, hay un desplazamiento del potencial de inicio de la fotocorriente hacia valores menos positivos y un aumento de la misma tal y como se reportó por Gómez y colaboradores,⁵ para el caso de la fotooxidación del ácido fórmico. Asimismo, cabe destacar que el electrodo de WO₃:Yb al 0.2%at da más fotocorriente que el electrodo sin dopar. Estas observaciones permiten afirmar que el peróxido de hidrógeno, probablemente adsorbido en los sitios de superficie W^{VI} del óxido, actúa como un capturador eficaz de huecos.

La fotooxidación del agua podría seguir dos posibles vías representadas en la Ecuación 5.2 y la Ecuación 5.3:



En consecuencia, la Ecuación 5.2, que no considera la formación directa de H₂O₂, es más probable que ocurra ya que su potencial estándar es significativamente menor que cuando se requiere su formación (Ecuación 5.3). Sin embargo, en un caso en que el H₂O₂ ya está presente en disolución, su conversión en oxígeno (Ecuación 5.4) se convierte en la reacción primaria, ya que el potencial estándar para este

proceso es mucho menor que para el proceso competitivo de fotooxidación de agua de acuerdo a la Ecuación 5.2. Esto último ilustra el hecho de que el H₂O₂ puede oxidarse fácilmente incluso en ausencia de agentes oxidantes fuertes (por ejemplo, huecos) y, por lo tanto, servir como un captador de huecos eficaz.

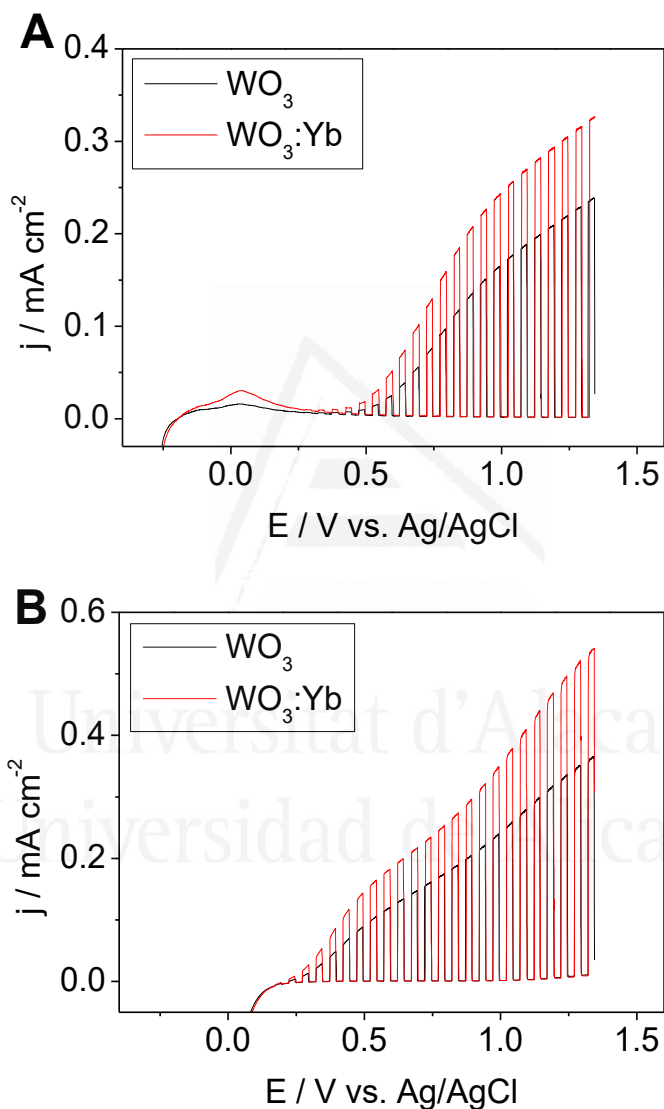
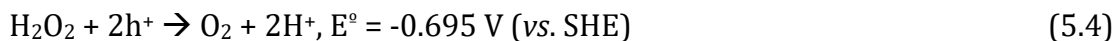


Fig. 5.6. Voltametría lineal bajo iluminación interrumpida para las muestras de WO₃ y WO₃:Yb al 0.2%at. Velocidad de barrido: 5 mV·s⁻¹. Electrolito: A) HClO₄ 0.1 M, B) HClO₄ 0.1 M + H₂O₂ 0.1 M. Lámpara de arco de Xe de 300 W libre de ozono (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²).

El comportamiento tipo n de los electrodos preparados se confirmó a través de las medidas de Mott-Schottky (Fig. 5.7) a dos frecuencias diferentes bajo iluminación en HClO₄ 0.1 M. Todos los gráficos tienen perfiles similares. Para cada muestra, la pendiente aumenta con la frecuencia y para cada frecuencia, la pendiente disminuye en el orden WO₃ < WO₃:Yb. Este comportamiento en la pendiente podría estar directamente relacionado con un cambio no sólo en la rugosidad, sino también en la densidad de los portadores de carga en los electrodos, como ha sido propuesto por Gómez y colaboradores.⁴ En otras palabras, como el área interfacial real para los electrodos WO₃, es mucho mayor que la geométrica y, siempre y cuando la dimensión característica de los nano-objetos sea mayor que la de la región de carga espacial, la ecuación de Mott-Schottky (ver sección 2.3.5) debería escribirse como:

$$\frac{A_{real}^2}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon_{sc}\epsilon_0 N_d} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.5)$$

Tomando en cuenta que el factor rugosidad (r) puede ser expresado como:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{geom}} \quad (5.6)$$

donde A_{geom} es el área geométrica (proyectada) del electrodo, la Ecuación 5.5 puede reescribirse como:

$$\frac{A_{geom}^2}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon_{sc}\epsilon_0 N_d r^2} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (5.7)$$

Para analizar la diferencia en las pendientes debemos tener en cuenta que:

- El análisis SEM parece mostrar que el factor de rugosidad es más alto para WO₃:Yb que para WO₃ ya que el tamaño promedio de partícula es un poco menor.
- La capacidad de la zona de acumulación voltamétrica mostradas en la Fig. 5.5 A donde se observa claramente que la región de acumulación para WO₃:Yb es mayor que para WO₃, cuestión que está íntimamente ligada al área real de los electrodos. Esto equivaldría a decir que la rugosidad es mayor para WO₃:Yb que para WO₃.

Se desprende que si $r_{\text{WO}_3:\text{Yb}} > r_{\text{WO}_3}$, tiene que ocurrir que $N_{\text{d},\text{WO}_3:\text{Yb}} < N_{\text{d},\text{WO}_3}$. Este comportamiento podría estar relacionado con una menor densidad de vacantes de oxígeno si se añade Yb.³⁹

El potencial de banda plana estimado a partir de la extrapolación de las gráficas de Mott-Schottky al eje x, no cambia como consecuencia de la introducción de Yb, obteniéndose un valor de $-0.05 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Cabe destacar que este valor es cercano al del inicio de la fotocorriente, lo que indica que la recombinación es limitada. De la misma manera, es relevante que el potencial de banda plana no cambie significativamente con iluminación, lo que significa que la densidad de huecos atrapados en condiciones fotoestacionarias (cuando la iluminación es intensa) no induce un desplazamiento hacia arriba del potencial de banda plana (Fig. 5.7).

La dependencia de la densidad de fotocorriente con el porcentaje atómico de Yb en los electrodos de WO₃ se muestra en la Fig. 5.8. Se utilizaron cinco porcentajes atómicos diferentes (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5%at) para optimizar la condición de dopado. Como se observa, la fotocorriente es más alta para 0.2%at no sólo a 0.6 V, sino también a 1.2 V. Por tanto, 0.2%at puede considerarse como la cantidad óptima de dopante.

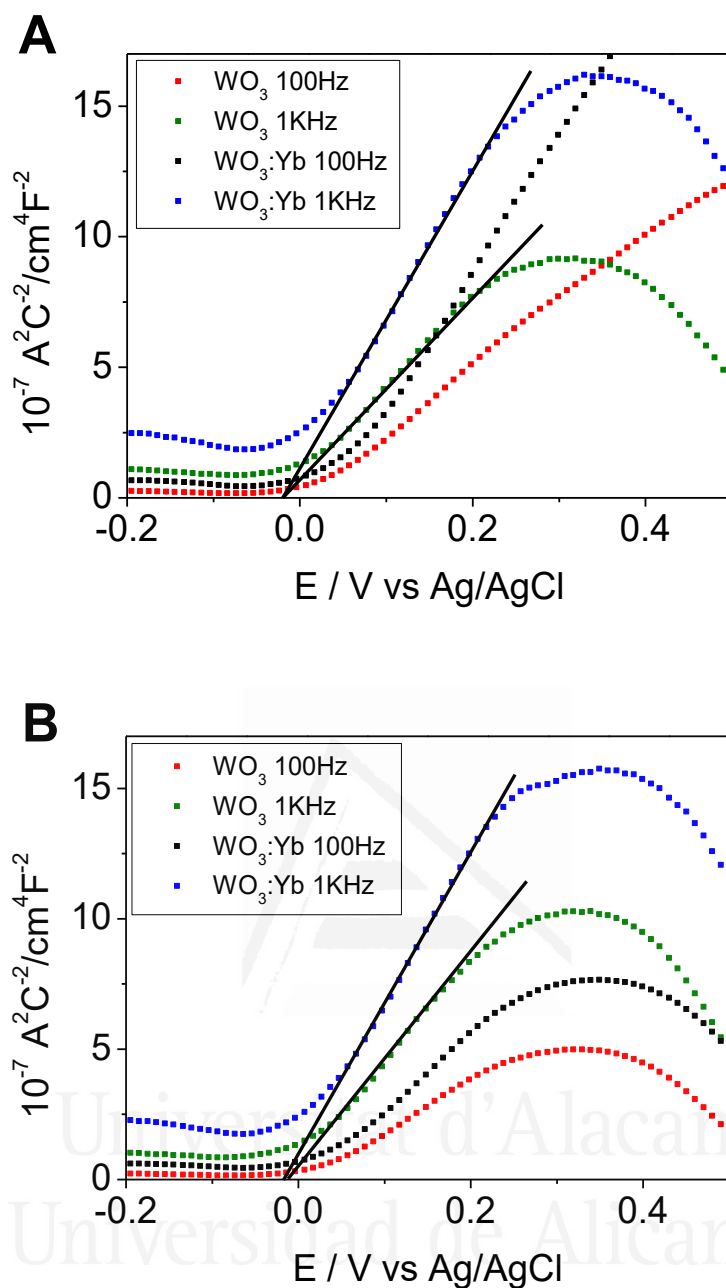


Fig. 5.7. Gráfico de Mott-Schottky (a dos frecuencias diferentes) para electrodos de WO₃ y WO₃:Yb en contacto con una disolución HClO₄ 0.1 M purgada con N₂ en A) oscuridad y B) bajo iluminación con una lámpara de arco de Xe libre de ozono (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²).

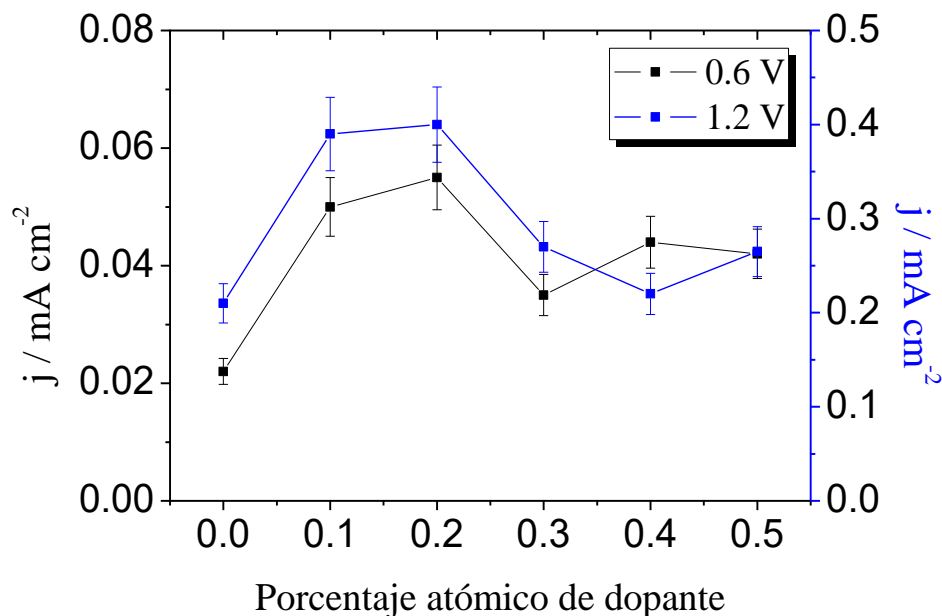


Fig. 5.8. Dependencia de la densidad de fotocorriente del porcentaje atómico de Yb en los electrodos de WO₃.

Finalmente, el efecto del pH se resume en la Fig. 5.9, que muestra que cuanto mayor es el valor del pH, peor es la fotorespuesta. Cabe señalar que en el caso de la fotooxidación del agua, el electrodo WO₃:Yb es mucho más sensible al pH que el electrodo de WO₃ intrínseco. Esto podría estar relacionado con el hecho de que Yb también está localizado en la superficie, como se demostró mediante el análisis XPS, y las propiedades ácido-base de las especies W-O e Yb-O deben ser diferentes, así como sus puntos isoeléctricos (IEP), ya que el IEP de Yb₂O₃ es de alrededor de 7.5 – 8.5 mientras que el IEP de WO₃ oscila aproximadamente en valores de pH de 1.5 – 2.⁴⁰

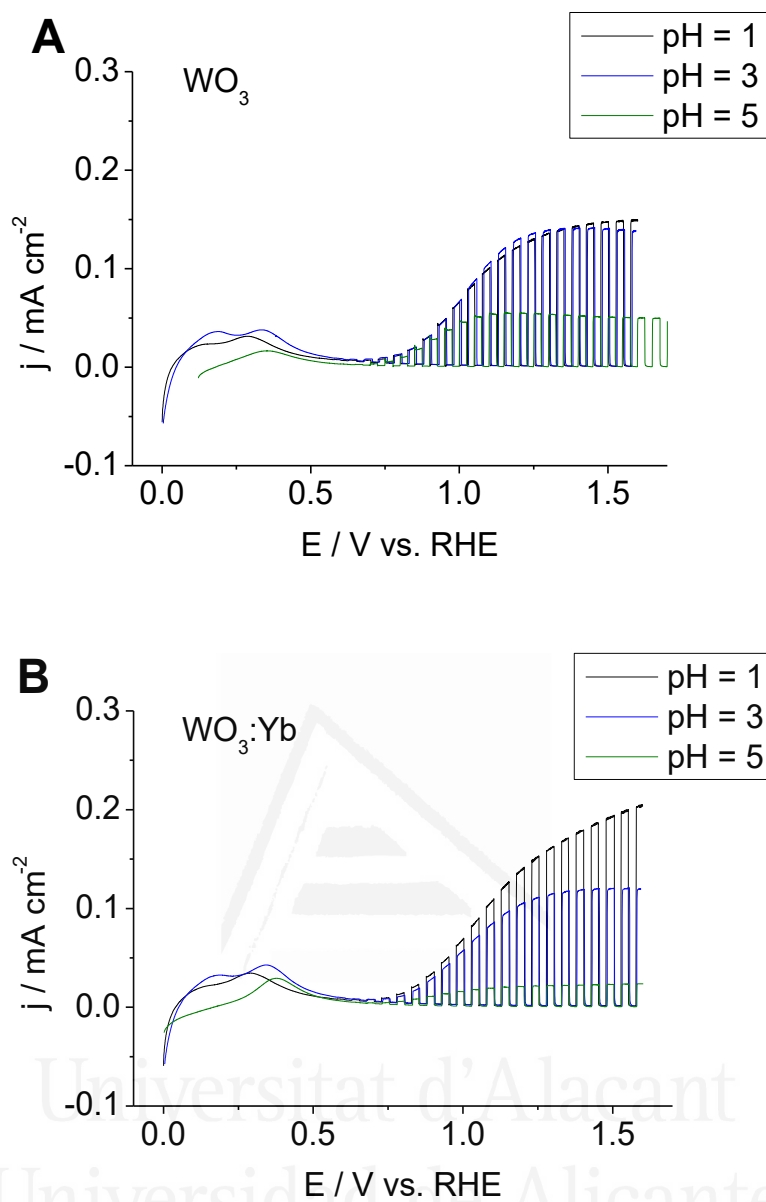


Fig. 5.9. Voltametría lineal bajo iluminación interrumpida para muestras de A) WO₃ y B) WO₃:Yb al 0.2%at para disoluciones de diferente pH (1, 3 y 5). Lámpara de arco de Xe de 300 W libre de ozono (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²). Velocidad de barrido: 5 mV·s⁻¹.

5.3.3. Medidas de impedancias.

Se llevaron a cabo experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) bajo iluminación con la finalidad de estudiar la cinética de los procesos de transferencia de carga bajo condiciones de funcionamiento fotoelectroquímicas. Se eligieron tres potenciales: $0.7 V_{RHE}$ (cerca del potencial de inicio de la fotocorriente), $0.8 V_{RHE}$ y $1 V_{RHE}$. Como se ha reportado en la bibliografía, el radio de los semicírculos en el rango de frecuencia 1-1000 Hz corresponde a la resistencia de transferencia de carga en la interfase electrolito-semiconductor.⁴¹ De acuerdo a la Fig. 5.10, el radio de los semicírculos en el diagrama de Nyquist de los electrodos tanto de WO₃ como de WO₃:Yb en los tres potenciales, tiende a aumentar a medida que el pH aumenta, lo que sugiere que la resistencia interfacial de transferencia de carga aumenta y empeora la cinética de transferencia del portador. Esto se correlaciona con lo observado en la Fig. 5.9 (a mayor valor de pH, peor fotorrespuesta). Este comportamiento se atribuye al hecho de que el Yb también está localizado en la superficie confiriéndole diferentes propiedades ácido-base, lo que puede afectar al mecanismo de fotooxidación del agua.

Asimismo, cabe destacar que el radio de los semicírculos tiende a ser ligeramente menor con la incorporación de iterbio a pH=5. Sin embargo, para pH=1 los radios son ligeramente mayores en presencia de Yb, lo que podría estar asociado a que la cinética de la transferencia de carga tiene menor resistencia en ausencia del dopante. Este resultado sugiere que las vacantes de oxígeno del WO₃ intrínseco juegan un papel importante en la fotooxidación del agua, favoreciendo la cinética de los procesos de transferencia de huecos. La presencia de Yb disminuiría la densidad superficial de estas vacantes.⁴²

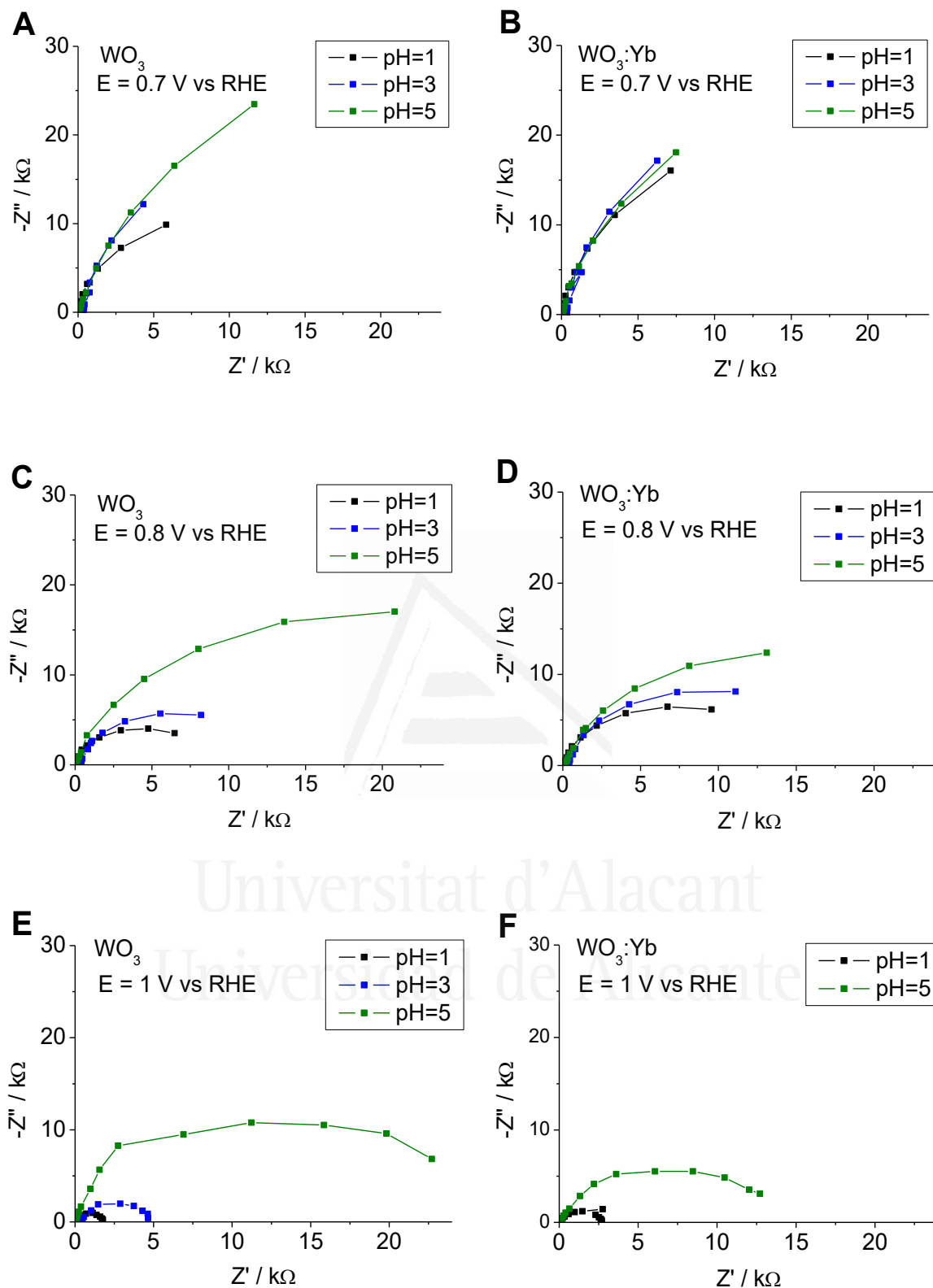


Fig. 5.10. Gráficas de Nyquist para las muestras de WO₃ a A) 0.7, C) 0.8 y E) 1 V contra RHE y WO₃:Yb a B) 0.7, D) 0.8 y F) 1 V contra RHE, bajo condiciones de iluminación en disoluciones purgadas con N₂ de HClO₄ 0.1 M, HClO₄ 10⁻³ M y NaClO₄ 0.5 M. Lámpara de arco de Xe de 300 W libre de ozono (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²).

5.3.4. n-butilamina como capturador de huecos.

Debido a que el estudio de la adición de n-butilamina se realizó con electrodos de WO₃ sintetizados por electrodeposición, es conveniente mostrar la verificación de su estructura cristalina a través de difracción de rayos X. La Fig. 5.11 muestra los difractogramas de un vidrio conductor FTO antes y después del electrodeposición de una película delgada de WO₃ seguida de tratamiento térmico. Del análisis por difracción de rayos X se sabe que aparte del FTO, WO₃ es la única fase detectada (específicamente en la fase triclinica que se corresponde con JCPDS 01-083-0949).

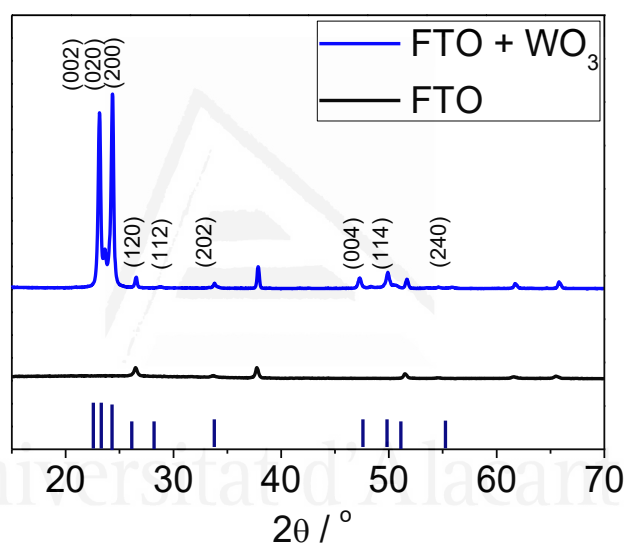


Fig. 5.11. Patrón de difracción correspondiente a una película delgada de WO₃ sintetizada por electrodeposición.

En la Fig. 5.12 se muestran las voltametrías cíclicas en oscuridad para los electrodos de WO₃ tanto en H₂SO₄ 0.1 M como en sulfato de butilamonio (BAS) 0.5M + H₂SO₄ 0.1 M (pH=1). Es evidente que en ambos electrolitos, la respuesta electroquímica muestra la existencia de corrientes capacitivas en la región de potenciales bajos (por debajo de 0.2 V), acompañada de una coloración azul en la película (fenómeno comentado en la sección 5.3.1). Estas corrientes tienden a ser ligeramente mayores en presencia de BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M.

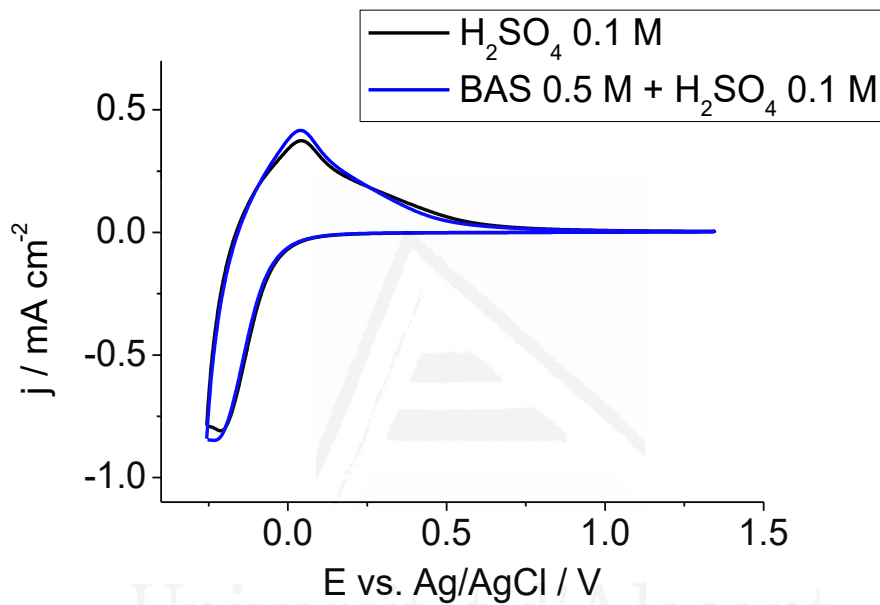


Fig. 5.12. Voltametría cíclica en oscuridad para el electrodo de WO₃. Velocidad de barrido: 20 mV·s⁻¹. Electrolitos H₂SO₄ 0.1 M y BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M (pH = 1).

Asimismo, en la Fig. 5.13 se muestran las voltametrías lineales realizadas con iluminación interrumpida de los electrodos de WO₃ tanto en H₂SO₄ 0.1 M como en BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M para el modo de iluminación A) EE y B) SE. En ambos casos aparece una fotocorriente anódica, que es mayor para la iluminación EE, lo que podría ser indicativo de un menor grado de recombinación. Sin embargo, a pesar de estas diferencias, en ambos casos se aprecia una mejora evidente en la fotocorriente en presencia de BAS 0.5 M. Específicamente, cabe destacar que para la Fig. 5.13 A en el caso de H₂SO₄ 0.1 M, aparece una fotocorriente anódica con un

potencial de inicio a 0.25 V_{Ag/AgCl}, es decir, a 0.50V RHE. No obstante, cuando se utiliza BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M existe una mejora, no solo en la densidad de la fotocorriente, sino también en su valor de inicio ya que se obtiene un nuevo valor de 0.12 V_{Ag/AgCl}, lo que indica un desplazamiento significativo del potencial de inicio hacia valores menos positivos. Este comportamiento podría vincularse al hecho de que el n-butilamino, independientemente de si está adsorbido o no en los sitios de superficie W^{VI} del óxido, actúa como un capturador eficaz de huecos.

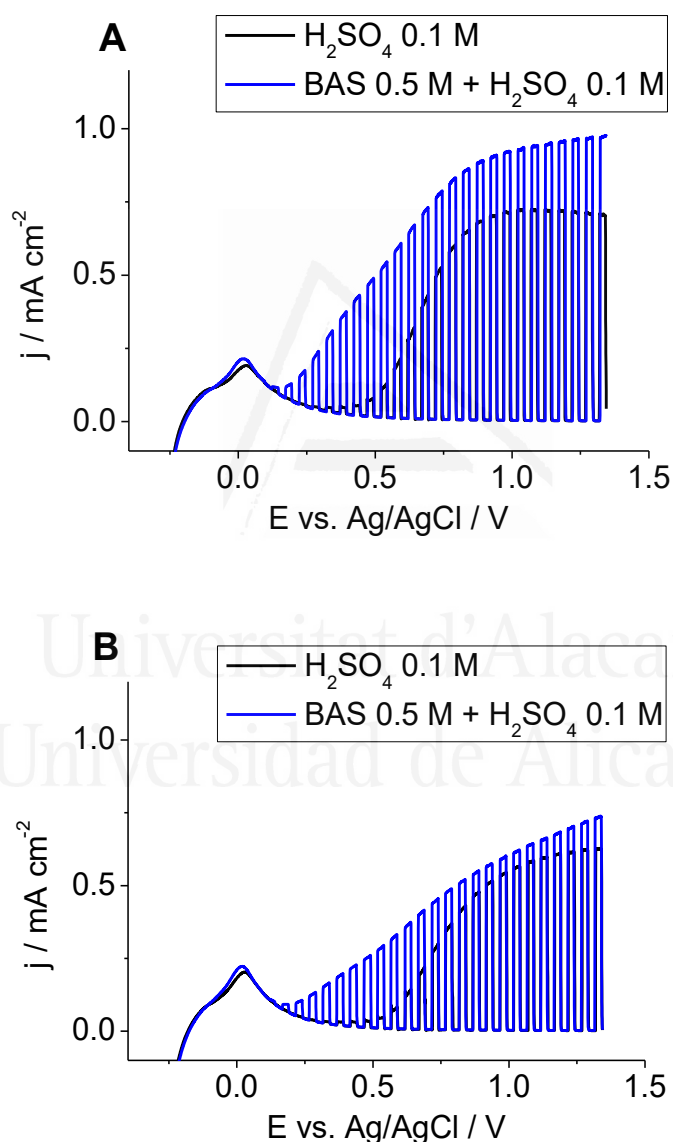


Fig. 5.13. Voltametría lineal bajo iluminación interrumpida para los electrodos de WO₃ bajo iluminación A) EE y B) SE. Velocidad de barrido: 5 mV·s⁻¹. Electrolitos: H₂SO₄ 0.1 M y BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M (pH=1). Lámpara de arco de Xe de 300 W libre de ozono (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²).

Se llevaron a cabo experimentos de detección de oxígeno con la finalidad de comprobar qué especie es la que realmente se oxida (el agua o el n-butilamonio). La medida consistió (una vez purgado con argón tanto el electrolito como la célula fotoelectroquímica), en la realización de una cronoamperometría larga aplicando un potencial de 0.97 V_{Ag/AgCl} (1.23 V_{RHE}) bajo iluminación, con registro simultáneo de la generación de oxígeno para ambos electrolitos (ver Fig. 5.14).

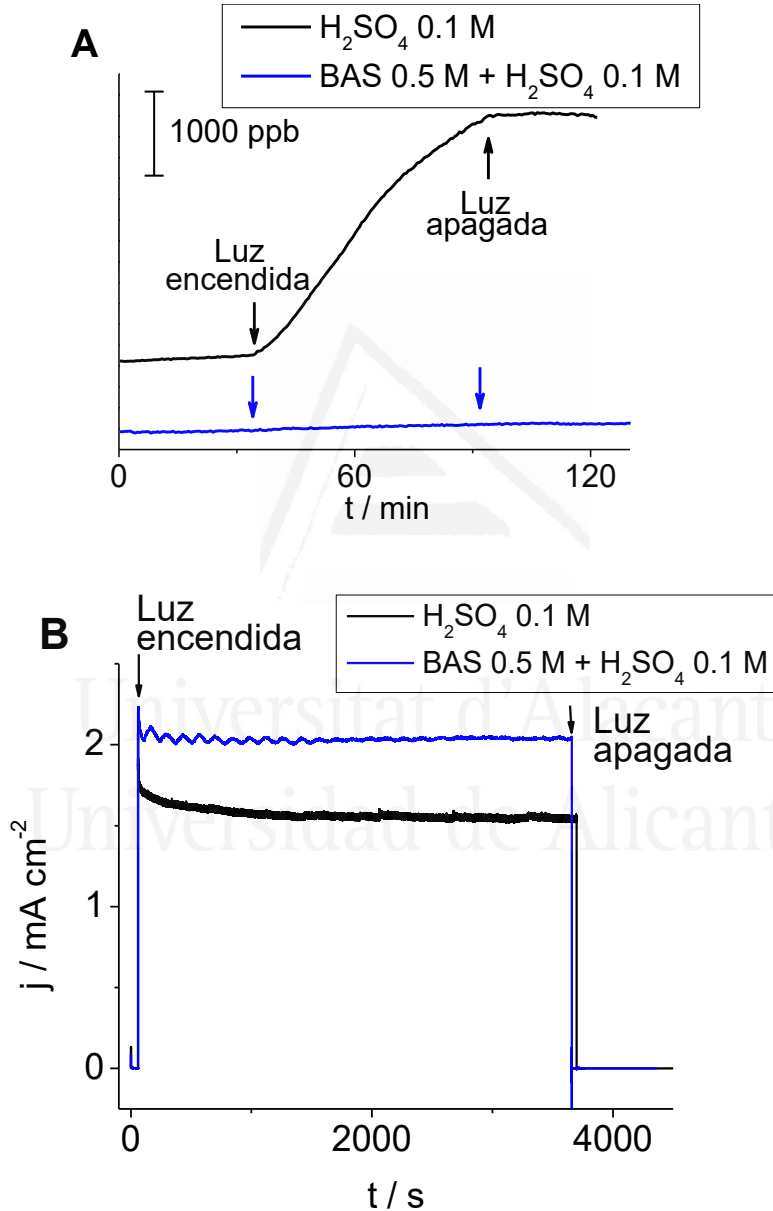


Fig. 5.14. A) Registro de la generación de oxígeno, B) Cronoamperometría larga bajo iluminación de un electrodo de WO₃. Velocidad de barrido: 20 mV·s⁻¹. Electrolitos: H₂SO₄ 0.1 M y BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M (pH=1). Lámpara de arco de Xe de 150 W libre de ozono (Intensidad luminosa de 100 mW·cm⁻²).

En primer lugar, en el caso de H₂SO₄ 0.1 M, se observa generación de oxígeno durante todo el tiempo de irradiación y después de la interrupción de la misma, la concentración de oxígeno alcanza rápidamente una meseta. En contraste, en el caso de BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M, no se observa generación de oxígeno en ningún momento. Por lo tanto, teniendo en cuenta el hecho de que la fotocorriente es más alta cuando se utiliza BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M como electrolito, puede considerarse que los electrodos de WO₃ están oxidando al n-butilamonio en lugar de al agua, lo que demuestra que éste es un capturador eficaz de huecos.

Finalmente, y con el objetivo de comprobar la coherencia de los resultados discutidos, se realizaron medidas de Mott-Schottky e impedancias. En la Fig. 5.15 se muestran las gráficas de Mott-Schottky, en las que se observa que la pendiente se incrementa en el orden BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M > H₂SO₄ 0.1 M. Este comportamiento en la pendiente puede ser producido debido al hecho de que BAS sea una especie más fácilmente oxidable que el agua. De hecho, el proceso de fotooxidación del agua requiere la acumulación de huecos en la superficie del semiconductor, lo que estimula los procesos de recombinación. Sin embargo, presumiblemente la fotooxidación de BAS no requeriría tal acumulación. El siguiente paso sería la formación de un radical que tiene electrones en niveles energéticos que se superponen a la banda de conducción. Como resultado, estos radicales son capaces de inyectar electrones en dicha banda en una segunda etapa, oxidándose y dando una mayor fotocorriente. En la Fig. 5.16 se muestran las gráficas de Nyquist para WO₃ a dos potenciales: 0.3 V_{Ag/AgCl} (cerca del valor de inicio de la fotocorriente) y 0.5 V_{Ag/AgCl}, bajo condiciones de iluminación en disoluciones purgadas con N₂ de H₂SO₄ 0.1 M y BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M. Como se observa, el radio del semicírculo es más pequeño en BAS 0.5M + H₂SO₄ 0.1 M que en H₂SO₄ 0.1 M, lo que sugiere que la resistencia en la transferencia de carga interfacial ha disminuido y que ha mejorado la velocidad de transferencia de los portadores de carga. Estos resultados están en concordancia con los discutidos anteriormente, lo que confirma que la n-butilamina es un capturador de huecos eficaz.

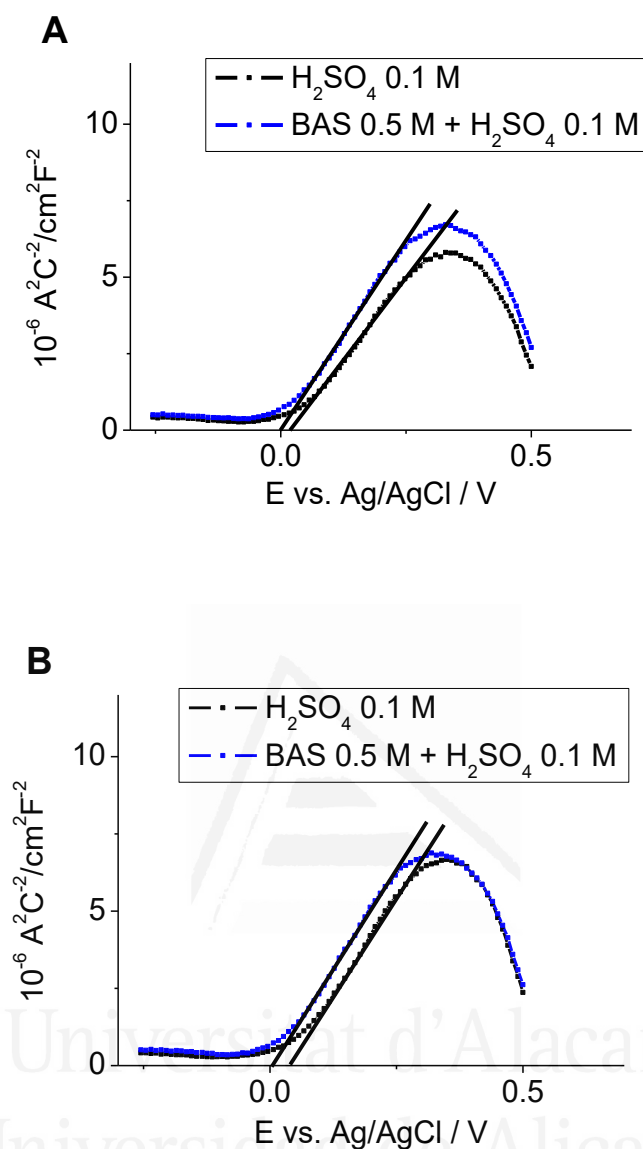


Fig. 5.15. Gráficos de Mott-Schottky, a una frecuencia de 1 KHz, para un electrodo de WO₃ en contacto con disoluciones de H₂SO₄ 0.1 M y BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M (pH=1), ambas purgadas con N₂ en A) oscuridad y B) bajo iluminación, con una lámpara de arco de Xe de 300 W libre de ozono (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²).

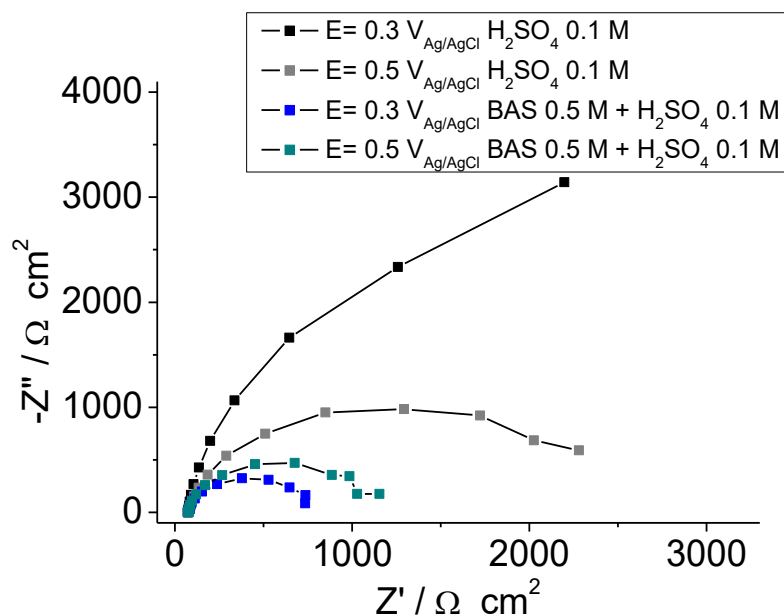


Fig. 5.16. Gráficas de Nyquist para el electrodo de WO₃ en contacto con disoluciones de H₂SO₄ 0.1 M y BAS 0.5 M + H₂SO₄ 0.1 M (pH=1), para iluminación con una lámpara de arco de Xe (Intensidad luminosa de 70 mW·cm⁻²) en disoluciones purgadas con N₂.

5.4. Conclusiones.

En conclusión, se ha demostrado que la modificación del trióxido de tungsteno con Yb, sintetizado por sol-gel, mejora su respuesta fotoelectroquímica. Sin embargo, teniendo en cuenta la representación gráfica de Mott-Schottky, este comportamiento se atribuye más a un efecto superficial que a una impurificación en volumen. La comparación viene dificultada por el hecho de que la adición de Yb cambia ligeramente la distribución de tamaños de partícula. La fotocorriente más alta se obtuvo para un 0.2% atómico de Yb, que es, por tanto, la cantidad óptima de dopante encontrada. El comportamiento fotoelectroquímico tanto de los electrodos nanoestructurados de WO₃ como de WO₃:Yb en disoluciones acuosas de HClO₄ 0.1 M se caracteriza aparentemente por un bajo grado de recombinación. La adición de H₂O₂ al electrolito acuoso da lugar tanto a un aumento de la fotocorriente como a un desplazamiento de su potencial de inicio hacia valores menos positivos, lo que puede estar vinculado al hecho de que el peróxido de

hidrógeno adsorbido, probablemente en los sitios superficiales W^{VI} del óxido, actúe como un capturador de huecos eficiente.

Asimismo, se ha estudiado por primera vez la fotooxidación de BAS en competencia con la de agua en electrodos de WO_3 preparados por electrodeposición. El uso de $\text{BAS } 0.5 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$ como electrolito, da lugar tanto a una mejora de la fotocorriente como a un desplazamiento de su potencial de inicio hacia valores menos positivos. Los experimentos de detección de O_2 han revelado que la generación de oxígeno se observa durante todo el tiempo de irradiación y después de la interrupción de la luz en el caso de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$. Sin embargo, en el caso de $\text{BAS } 0.5 \text{ M} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$, no se observa generación de oxígeno. Este comportamiento, además de la mejora de la fotocorriente y del desplazamiento de su valor de inicio, se atribuye al hecho de que el BAS actúa como un capturador de huecos eficiente, lo que podría abrir una nueva posibilidad para estudios en los que los capturadores típicos de huecos, tales como metanol o ácido fórmico, no sean adecuados.

5.5. Referencias.

- (1) Kang, D.; Kim, T. W.; Kubota, S. R.; Cardiel, A. C.; Cha, H. G.; Choi, K.-S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12839–12887.
- (2) Li, M.; Zhang, Z.; Lyu, F.; He, X.; Liang, Z.; Balogun, M.-S.; Lu, X.; Fang, P.-P.; Tong, Y. *Electrochim. Acta* **2015**, *186*, 95–100.
- (3) Tallarida, M.; Das, C.; Cibrev, D.; Kukli, K.; Tamm, A.; Ritala, M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R.; Leskelä, M.; Schmeisser, D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3582–3587.
- (4) Cots, A.; Cibrev, D.; Bonete, P.; Gómez, R. *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1–10.
- (5) Monllor-Satoca, D.; Borja, L.; Rodes, A.; Gómez, R.; Salvador, P. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2540–2551.
- (6) Chandiran, A. K.; Abdi-Jalebi, M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2261–2268.
- (7) Pratim, P.; Mukhopadhyay, S.; Agarkar, S. A.; Jana, A.; Devi, P. S. *Solid State Sci.* **2015**, *48*, 237–243.
- (8) Surovoi, E. P.; Ramazanova, G. O. *Inorg. Mater.* **2013**, *49*, 988–992.
- (9) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. J. *Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133–4140.
- (10) Jankulovska, M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1356–1359.
- (11) Tian, J.; Zhao, Z.; Kumar, A.; Boughton, R. I.; Liu, H. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6920–6937.
- (12) Kudo, A.; Omori, K.; Kato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11459–11467.
- (13) Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 2321–2337.
- (14) Quiñonero, J.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194*, 141–149.
- (15) Yourey, J. E.; Bartlett, B. M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7651–7660.
- (16) Hill, J. C.; Choi, K.-S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5006–5014.
- (17) Yu, J.; Kudo, A. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1528–1529.
- (18) Tacca, A.; Meda, L.; Marra, G.; Savoini, A.; Caramori, S.; Cristino, V.; Bignozzi, C. A.; Gonzalez Pedro, V.; Boix, P. P.; Gimenez, S.; Bisquert, J. *Chemphyschem* **2012**, *13*, 3025–3034.
- (19) Santato, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 936–940.
- (20) Solaraska, R.; Santato, C.; Jorand-Sartoretti, C.; Ulmann, M.; Augustynski, J. *J. Appl.*

- Electrochem.* **2005**, *35*, 715–721.
- (21) Tada, H.; Kokubu, A.; Iwasaki, M.; Ito, S. *Langmuir* **2004**, *20*, 4665–4670.
- (22) Georgieva, J.; Armyanov, S.; Valova, E.; Philippidis, N.; Poullos, I.; Sotiropoulos, S. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2008**, *11*, 300–307.
- (23) Reichert, R.; Zambrzycki, C.; Jusys, Z.; Behm, R. J. *ChemSusChem* **2015**, 3677–3687.
- (24) Benoit-Marquié, F.; Wilkenhöner, U.; Simon, V.; Braun, A. M.; Oliveros, E.; Maurette, M.-T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, *132*, 225–232.
- (25) Shimizu, K.; Tsuji, Y.; Hatamachi, T.; Toda, K.; Kodama, T.; Sato, M.; Kitayama, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1064–1069.
- (26) Zhu, T.; Chong, M. N.; Chan, E. S. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2974–2997.
- (27) Liu, X.; Wang, F.; Wang, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7894–7911.
- (28) Kalanur, S. S.; Hwang, Y. J.; Chae, S. Y.; Joo, O. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3479–3488.
- (29) Cole, B.; Marsen, B.; Miller, E.; Yan, Y.; To, B.; Jones, K.; Al-Jassim, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5213–5220.
- (30) Nah, Y.-C.; Paramasivam, I.; Hahn, R.; Shrestha, N. K.; Schmuki, P. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 105704–105709.
- (31) Sun, Y.; Murphy, C. J.; Reyes-Gil, K. R.; Reyes-Garcia, E. A.; Thornton, J. M.; Morris, N. A.; Raftery, D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8476–8484.
- (32) Yang, B.; Luca, V. *Chem. Commun.* **2008**, 37, 4454–4456.
- (33) Miseki, Y.; Kusama, H.; Sugihara, H.; Sayama, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1196–1200.
- (34) Liew, S. L.; Zhang, Z.; Goh, T. W. G.; Subramanian, G. S.; Seng, H. L. D.; Hor, T. S. A.; Luo, H. K.; Chi, D. Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 4291–4298.
- (35) Uwamino, Y.; Ishizuka, T.; Yamatera, H. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1984**, *34*, 67–78.
- (36) Janáky, C.; Rajeshwar, K.; de Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Huda, M. N. *Catal. Today* **2013**, *199*, 53–64.
- (37) Berger, T.; Monllor-Satoca, D.; Jankulovska, M.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2824–2875.
- (38) Li, W.; Li, J.; Wang, X.; Ma, J.; Chen, Q. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13137–13145.

- (39) Yu, Q.; Meng, X.; Shi, L.; Liu, G.; Li, P.; Ye, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 62263–62269.
- (40) Kosmulski, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *238*, 1–61.
- (41) Randles, J. E. B. *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *1*, 11–19.
- (42) Salvador, P. J. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17038–17043.
- (43) Cristino, V.; Marinello, S.; Molinari, A.; Caramori, S.; Carli, S.; Boaretto, R.; Argazzi, R.; Meda, L.; Bignozzi, C. A. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2995–3006.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 6

Célula tándem fotoelectroquímica



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 6. Célula tándem fotoelectroquímica.

6.1. Introducción.

6.2. Caracterización física.

6.2.1. Difracción de rayos X.

6.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

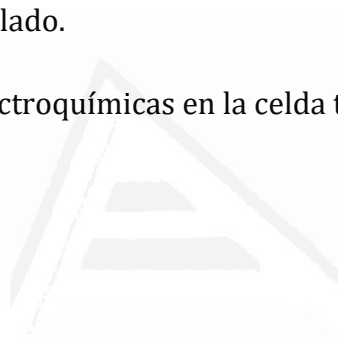
6.3. Propiedades electroquímicas.

6.3.1. Medidas fotoelectroquímicas individuales de los fotoelectrodos a potencial controlado.

6.3.2. Medidas fotoelectroquímicas en la celda tándem.

6.4. Conclusiones.

6.5. Referencias.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.1. Introducción.

La fotodisociación eficiente del agua mediante un solo fotoelectrodo, sigue siendo un desafío debido a los diversos requerimientos que debe tener el semiconductor, especialmente en lo que se refiere a su estructura electrónica. Específicamente, en los sistemas en los que son dos los fotoelectrodos que absorben luz, debe tenerse en cuenta que sus espectros de absorción estén acoplados de manera adecuada, ya que como ambos fotoelectrodos estarán trabajando idealmente en serie, la densidad de fotocorriente se verá limitada por el electrodo que produzca menos fotorepuesta. En este contexto, la utilización de células tándem fotoelectroquímicas (PEC) implica una posible forma de fotodisociar el agua sin la aplicación de un voltaje externo y utilizando únicamente luz solar como fuente primaria de energía.¹

Es evidente que los componentes clave de un dispositivo de fotoelectrólisis del agua son los materiales fotoactivos.² Una de las familias de fotoelectrodos típicos está constituida por óxidos binarios y ternarios. Por un lado, los semiconductores tipo n, tales como, Fe_2O_3 ,³ TiO_2 ,⁴ WO_3 ,⁵ BiVO_4 ,⁶ han sido investigados para su uso como fotoánodos. Por otro lado, se han investigado diversos semiconductores tipo p, como Cu_2O ,⁷ CuFeO_2 ,⁸ CaFe_2O_4 ,⁹ y CuCrO_2 ,¹⁰ para su uso como fotocátodos. Sin embargo, debe destacarse la dificultad de desarrollar fotocátodos basados en elementos no tóxicos, abundantes en la corteza terrestre y con alta estabilidad.¹¹

A pesar de las dificultades mencionadas en el desarrollo de los fotocátodos,¹² se han publicado algunos trabajos sobre la fotodisociación del agua utilizando células tándem PEC bajo luz solar simulada (el fotoánodo realiza la oxidación directa del agua y el fotocátodo reduce el agua para generar hidrógeno). Por ejemplo, se han investigado desde 1977 diversas células para la fotoelectrólisis del agua por Bockris y colaboradores.¹³ Sin embargo, aun cuando se obtuvieron eficiencias destacables, algunos materiales empleados son costosos, lo que hace que los sistemas estudiados entonces sean inviables para aplicaciones reales. En este sentido, una opción que parece práctica consiste en desarrollar células tándem PEC basadas en óxidos metálicos abundantes en la corteza terrestre, ya que podrían conducir no sólo a un coste razonable, sino también a una mayor estabilidad en contacto con disoluciones acuosas, en comparación con los semiconductores

basados en calcogenuros. De este modo, Ishihara y colaboradores,¹⁴ fueron los primeros en demostrar la operación, sin aplicación de voltaje externo, de una célula tándem PEC basada en óxidos metálicos empleando TiO_2 como fotoánodo y CaFe_2O_4 como fotocátodo. Sin embargo, hay que destacar algunos inconvenientes, como el hecho de trabajar sobre un sustrato de Pt (demasiado caro para aplicaciones reales) y el uso de un medio alcalino (que pueden conducir a un cierto grado de carbonatación). Algunos años más tarde, Sivula y colaboradores,¹⁵ fueron los primeros en demostrar la operación de una célula tándem PEC basada en óxidos metálicos depositados sobre sustratos transparentes empleando BiVO_4 como fotoánodo y Cu_2O como fotocátodo. Sin embargo, se deben señalar algunos inconvenientes de este dispositivo: (a) la célula tándem trabajaba con una disolución tamponada a pH 6, lo que de acuerdo a Lewis y colaboradores,¹⁶ no conduce a sistemas eficientes que sean intrínsecamente seguros, (b) algunos materiales utilizados en la estructura del fotocátodo (Au y RuO_x) son bastante caros como para que sea viable el escalado del dispositivo (c) las fotocorrientes (correspondientes a aprox. el 0.5% de la eficiencia de conversión de energía solar a hidrogeno (STH)) decaían en el transcurso de minutos. Se debe señalar que existen otras configuraciones más recientes que, sin embargo, sólo están basadas parcialmente en óxidos metálicos ya que también incluyen calcogenuros en la composición de los electrodos.^{17,18}

En este capítulo, se demuestra la operación exitosa de una célula tándem fotoelectroquímica, compuesta por WO_3 y CuCrO_2 para la fotodisociación del agua bajo luz solar simulada y sin aplicación de voltaje externo. Hasta donde sabemos, esta prometedora combinación no ha sido investigada con anterioridad. Además, la célula tándem mostró estabilidad durante 3 horas sin degradación significativa tanto en un electrolito neutro como en uno ácido. Se trata del intervalo de tiempo más largo reportado para configuraciones similares de células tándem. Asimismo, esta combinación favorable también podría utilizarse para la reducción de CO_2 evitando las complejidades inherentes al uso de medios neutros/alcalinos. Indiscutiblemente, la eficiencia de conversión es muy baja debido a la falta de una absorción adecuada de luz solar. En este sentido, se presentan brevemente algunas estrategias que se pueden seguir para superar esta limitación.

6.2. Caracterización física.

6.2.1. Difracción de rayos X.

Para verificar la estructura cristalina de los materiales, estos se analizaron por difracción de rayos X. La Fig. 6.1 muestra los difractogramas de un sustrato de vidrio conductor FTO antes y después del depósito de una película delgada de CuCrO_2 o de WO_3 . Aparte del FTO, tanto CuCrO_2 como WO_3 han sido las únicas fases detectadas en sus respectivos análisis. El difractograma obtenido para el caso de CuCrO_2 se corresponde con el patrón de difracción JCPDS 00-039-0247, mientras que para el WO_3 se corresponde con JCPDS 01-083-0949 (la fase triclinica ha sido la única hallada para el WO_3).

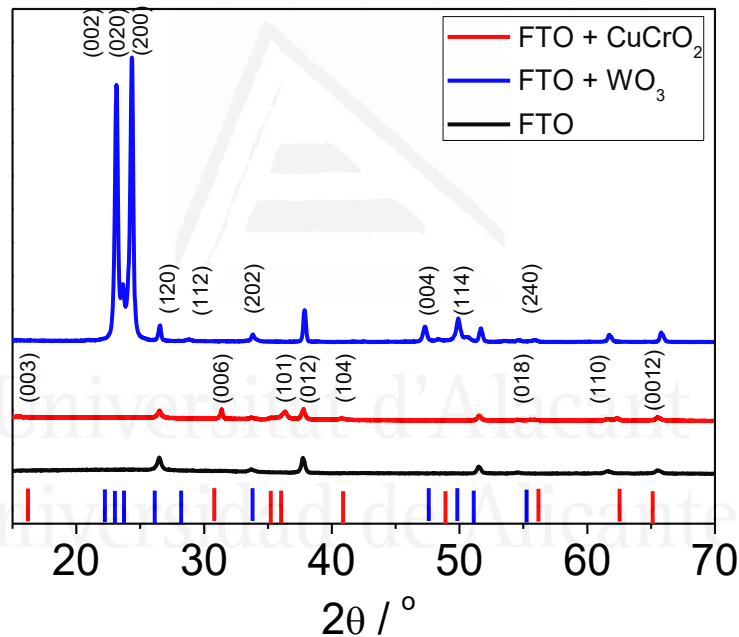


Figura 6.1. Patrones de difracción de rayos X asociados con sus respectivas líneas para películas de CuCrO_2 y WO_3 soportadas sobre vidrio conductor (FTO).

6.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La morfología de las muestras se caracterizó por microscopía electrónica de barrido. Las micrografías representativas de SEM de los electrodos de WO_3 y CuCrO_2 , se muestran en las Figs. 6.2 A y 6.2 B, respectivamente, e indican que tanto la muestra de WO_3 como la de CuCrO_2 tienen una estructura relativamente

compacta. Como se observa, el tamaño de grano es considerablemente mayor en el caso del CuCrO_2 . Este tipo de electrodo, que es opuesto al nanoporoso, tiene la característica de que facilita la separación de portadores de carga por la existencia de una región de carga especial con doblado de bandas.¹⁹

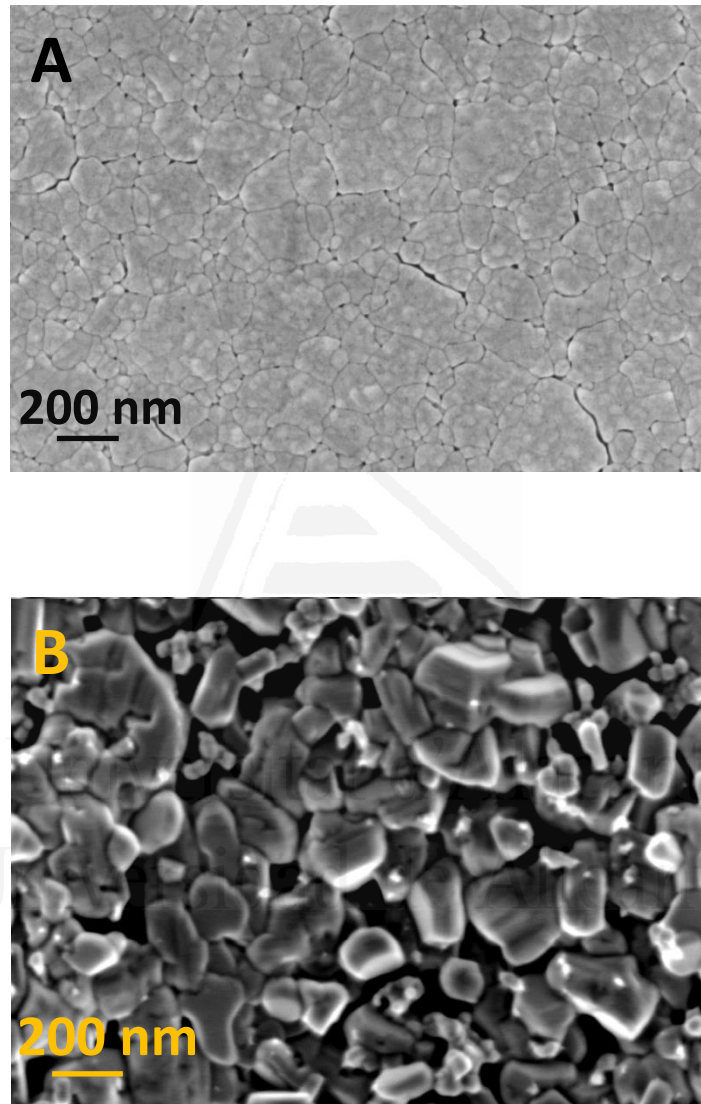


Figura 6.2. Micrograffías obtenidas por SEM para películas de A) WO_3 y B) CuCrO_2 soportadas sobre vidrio conductor.

6.3. Propiedades electroquímicas.

6.3.1. Medidas fotoelectroquímicas individuales de los fotoelectrodos a potencial controlado.

El comportamiento fotoelectroquímico de los fotoelectrodos de WO_3 y CuCrO_2 se analizó primero de manera independiente. La voltametría cíclica para WO_3 se representa en la Fig. 6.3 A, que muestra que la respuesta electroquímica en oscuridad presenta corrientes capacitivas pequeñas a valores de potencial suficientemente bajos (por debajo de 0.2 V), como se esperaría para un semiconductor tipo n. Además, la Fig. 6.3 B muestra la voltametría lineal bajo intervalos de iluminación, en la cual (en concordancia con las observaciones en la voltametría cíclica) aparece una fotocorriente anódica con un potencial de inicio de 0.37 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Por lo tanto, el material se comporta como un semiconductor tipo n. Por otra parte, la voltametría cíclica para el CuCrO_2 se presenta en la Fig. 6.3 C. La respuesta electroquímica en oscuridad muestra la existencia de corrientes capacitivas pequeñas por encima de 0.75 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, dando lugar a una contribución capacitiva similar a una región de acumulación. La Fig. 6.3 D muestra la voltametría lineal bajo intervalos de iluminación para electrodos de CuCrO_2 , que se caracteriza por la existencia de corrientes oscuras muy pequeñas (en concordancia con la Fig. 6.3 C) junto con fotocorrientes catódicas. Por lo tanto, el material se comporta como un semiconductor tipo p. El potencial de inicio de la fotocorriente está situado en 0.90 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Cabe destacar que ambos fotoelectrodos funcionan de manera estable en electrolitos tanto ácidos como aproximadamente neutros.

Los espectros de IPCE se investigaron a potenciales de 0.1 y 0.96 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para CuCrO_2 y WO_3 , respectivamente, tal y como se muestra en la Fig. 6.4. Debe mencionarse que mientras que los valores de IPCE son bastante altos para los fotoánodos de WO_3 (casi 45% a 350 nm), son bajos para los fotocátodos de CuCrO_2 (10% a 320 nm). Este hecho, junto con su mayor anchura de banda prohibida, convierten al electrodo de CuCrO_2 en el electrodo limitante en una configuración tándem.

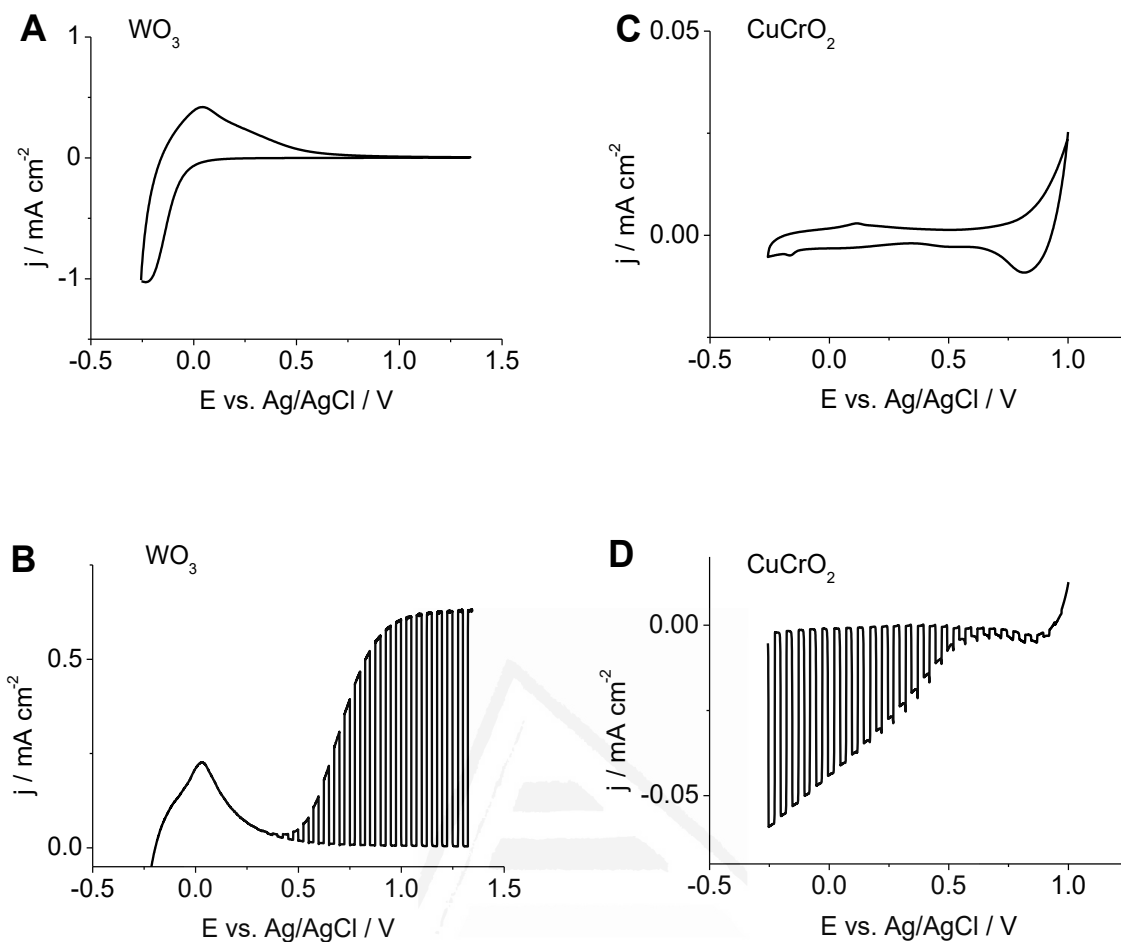


Figura 6.3. Voltametrías cíclicas en oscuridad para electrodos de A) WO_3 y C) CuCrO_2 en HClO_4 0.1 M. Velocidad de barrido: $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Voltametrías lineales para electrodos de B) WO_3 y D) CuCrO_2 en HClO_4 0.1 M purgado con N_2 bajo 1 sol de iluminación ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

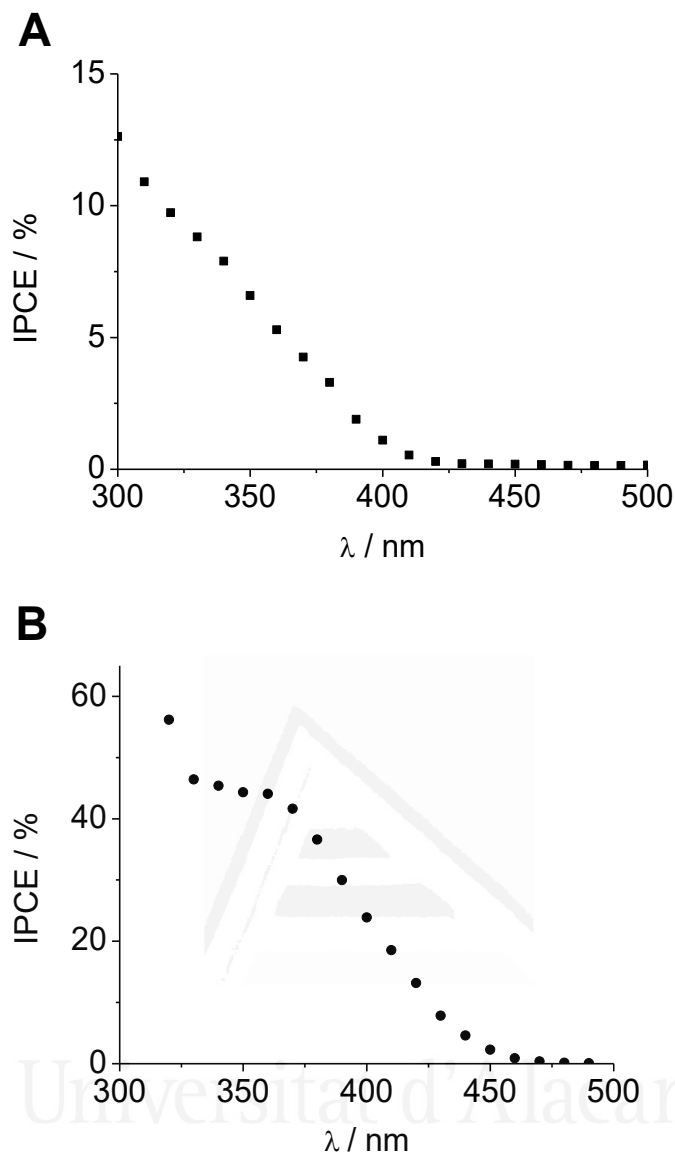


Figura 6.4. Valores de IPCE en función de la longitud de onda de la luz incidente para un electrodo de A) CuCrO₂ y B) WO₃, en HClO₄ 0.1 M purgado con N₂, a 0.1 V y 0.964 V_{Ag/AgCl}, respectivamente.

6.3.2. Medidas fotoelectroquímicas con la celda tándem.

Una fotografía de la célula tándem PEC se mostró en el Cap. 2 (Fig. 2.11), junto con una descripción de su configuración. El punto de funcionamiento del dispositivo, corresponde a la intersección de las curvas del valor absoluto de la densidad de fotocorriente frente el potencial para ambos fotoelectrodos, tal y como se muestra en la Fig. 6.5. La intersección muestra que el dispositivo solo puede proporcionar

un valor modesto de 5 - 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ de fotocorriente. Esta idea se basa en que no existe una resistencia significativa en la disolución electrolítica, lo que está garantizado en un medio de pH cercano a uno y para corrientes tan bajas.

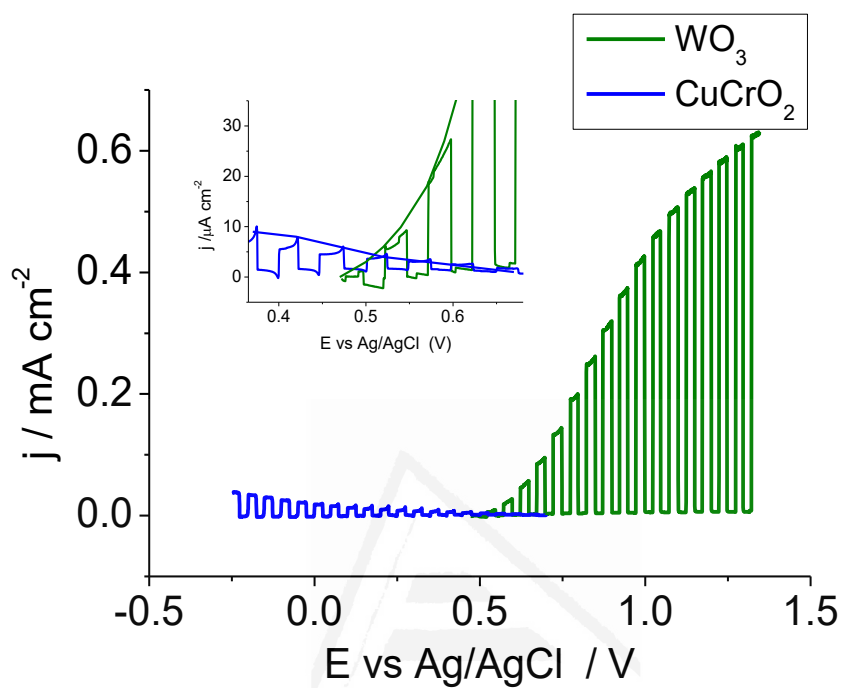


Figura 6.5. Representación de la densidad de corriente del fotoánodo (WO_3) y de la densidad de corriente (valor absoluto) del fotocátodo (CuCrO_2), frente al potencial aplicado. Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En primer lugar, se consideró la posibilidad de utilizar estos fotoelectrodos en dispositivos fotoelectroquímicos constituidos por un fotoánodo o un fotocátodo y un contraelectrodo que trabaja en oscuridad. En nuestras mediciones, se utilizó Pt como contraelectrodo en ambos casos. Como se observa en la Fig. 6.6 y de acuerdo con los resultados mostrados anteriormente, se necesita la aplicación de un voltaje sustancial en el caso del WO_3 (0.8 V), mientras que un valor menor se requiere para el CuCrO_2 (0.2 V). En cualquier caso, no es posible un dispositivo basado en un solo fotoelectrodo que funcione sin la aplicación de un voltaje externo.

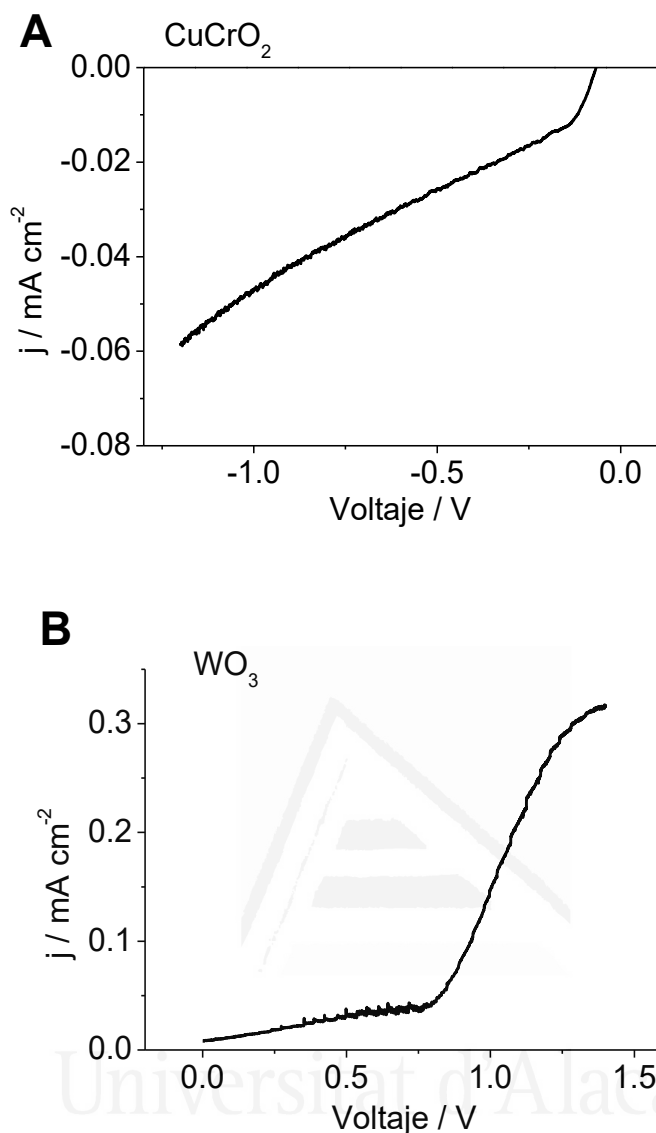


Figura 6.6. Curvas densidad de corriente-voltaje para A) fotocátodo de CuCrO_2 y B) fotoánodo de WO_3 , bajo 1 sol de iluminación ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), en un arreglo de dos electrodos (electrodo de trabajo: CuCrO_2 o WO_3 y, contraelectrodo: hoja de platino). Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La operación sin aplicación de voltaje, la alta eficiencia y la alta estabilidad de una célula tándem PEC, son condiciones que no son fáciles de cumplir simultáneamente. No obstante, los resultados que aparecen en la Fig. 6.7 muestran por primera vez, no sólo la operación exitosa sin aplicación de voltaje de la combinación fotoánodo/fotocátodo $\text{WO}_3/\text{CuCrO}_2$, como célula tándem PEC para la fotoelectrólisis de agua a partir únicamente de luz solar, sino también su

estabilidad durante al menos 3 horas sin degradación (ver Fig. 6.7). La Fig. 6.7 A muestra la fotocorriente generada por el dispositivo en función del voltaje aplicado (definido como la diferencia de potencial entre fotoánodo y fotocátodo) a una velocidad de barrido de $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Como se observa, el sistema sin aplicación de voltaje genera una fotocorriente de $20 \text{ }\mu\text{A}$, que crece de manera casi lineal con el voltaje aplicado. Por otro lado, la estabilidad de la celda se verificó durante un periodo de varias horas. Además, con la finalidad de examinar más a fondo la eficiencia y la estabilidad de la célula tándem PEC, se realizaron experimentos adicionales en medio neutro. Como se observa, la fotocorriente y la estabilidad son muy similares en ambos medios. Sin embargo, en medio ácido, hay un decaimiento de la fotocorriente durante la primera hora de iluminación, observándose posteriormente una fotocorriente prácticamente estable.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

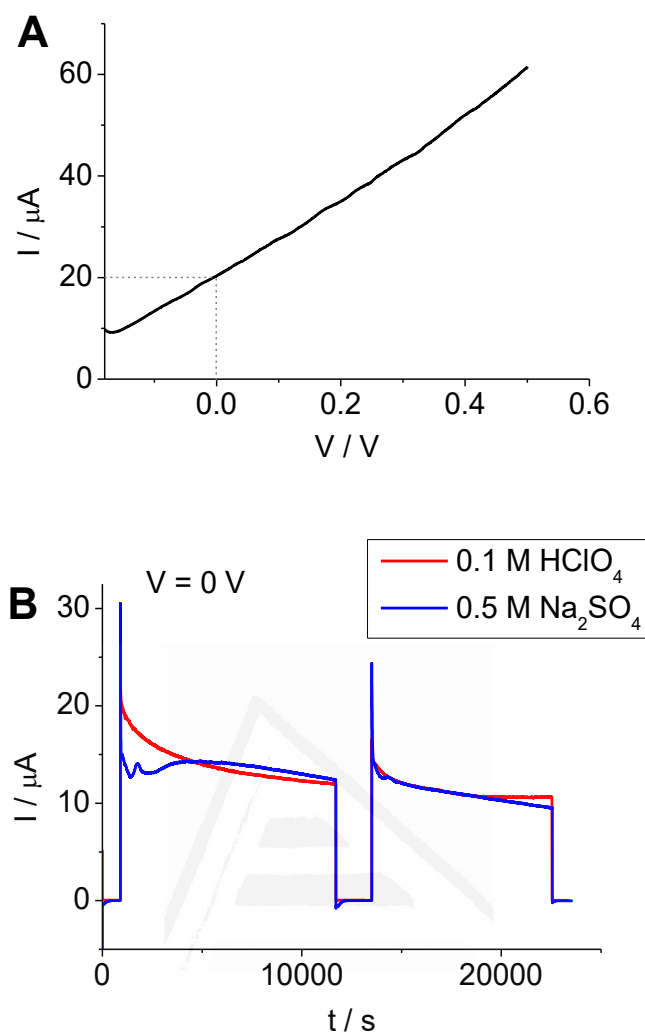


Figura 6.7. A) Voltametría lineal para la celda tándem PEC en HClO_4 0.1 M purgado con N_2 bajo 1 sol de iluminación ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Velocidad de barrido: $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. B) Cronoamperometría comparativa tanto en HClO_4 0.1 M y Na_2SO_4 0.5 M purgado con N_2 bajo 1 sol de iluminación. $V = E_{\text{fotoánodo}} - E_{\text{fotocátodo}}$.

Por otro lado, el análisis del producto gaseoso, reveló que la eficiencia farádica para la generación de hidrógeno es cercana al 90% para el fotocátodo CuCrO_2 , con un error estimado del 10%, (ver Fig. 6.8). Hasta donde sabemos, este es el mayor valor reportado para un fotocátodo en ausencia de co-catalizadores y de efectos plasmónicos.^{12,20,21}

El experimento consistió en llevar a cabo una cronopotenciometría para una lámina de platino cuya generación de hidrógeno fue considerada como de un 100% de eficiencia farádica. Después de purgar el sistema usando una bomba de vacío e introducir gas nitrógeno varias veces, se repitió la cronopotenciometría para el fotocátodo CuCrO_2 y se comparó la generación correspondiente de hidrógeno con la del platino. Cabe señalar que las mediciones de cronopotenciometría muestran que la estabilidad del fotocátodo en estas condiciones parece inferior a la del experimento cronoamperométrico. Esto último podría estar relacionado con el hecho de que con una corriente fija, el fotocátodo está en todo momento a potenciales lo suficientemente negativos como para dañarlo. Mientras que en el experimento cronoamperométrico (Fig. 6.7 B) el potencial del electrodo de CuCrO_2 es de aproximadamente $0.5 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ en el experimento de la Fig. 6.8 es inferior a $0.2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$.

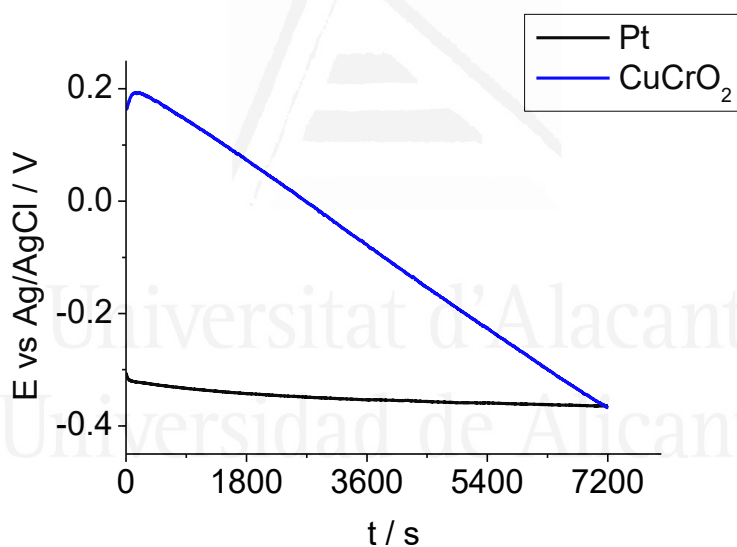


Figura 6.8. Curvas potencial – tiempo durante la electrólisis (aplicando una corriente catódica de $100 \mu\text{A}$) tanto para una hoja de platino en oscuridad, como para un electrodo iluminado de $\text{FTO}/\text{CuCrO}_2$ ($70 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), ambos en HClO_4 0.1 M purgado con N_2 .

Aunque se encontró un alto valor de eficiencia farádica para la generación de hidrógeno, se determinaron fotocorrientes correspondientes a únicamente un 0.006% de la eficiencia de conversión de energía solar a hidrogeno (STH) a corto circuito.²²

Para el cálculo de STH se hizo uso de la ecuación 1.17:

$$STH = \left[\frac{|j_{sc} / mA \cdot cm^{-2}| \times 1.23 / V \times \eta_F}{P / mW \cdot cm^{-2}} \right]_{AM\ 1.5\ G} \quad (6.1)$$

donde j_{sc} es la densidad de fotocorriente a corto circuito, η_F la eficiencia farádica para la generación de hidrógeno y P es la potencia de iluminación incidente.

De acuerdo a la Fig. 6.7 B, el valor inicial de fotocorriente a 0 V se encuentra sobre los 20 μA , dicho valor se debe dividir entre el área de ambos electrodos ya que están siendo iluminados en paralelo. Como cada electrodo tiene 2 cm^2 , el área total iluminada es de 4 cm^2 . Asimismo, la eficiencia farádica vale alrededor del 90% y la potencia de iluminación incidente es de 100 $mW \cdot cm^{-2}$. De esta manera se obtiene:

$$STH = \left[\frac{\left[\frac{0.020 / mA}{4 / cm^2} \right] \times 1.23 / V \times 90\%}{100 / mW \cdot cm^{-2}} \right]_{AM\ 1.5\ G}$$

$$STH = 0.006 \%$$

A pesar del bajo valor de STH, hay que destacar algunos puntos clave:

- a) La fotoelectrólisis del agua se demostró por primera vez en un electrolito ácido, con electrodos de óxidos no protegidos, lo que evita el uso de electrolitos de pH neutro o tamponado,¹⁶ que no sólo podrían carbonatarse, sino que también podrían ser inviables para aplicaciones reales. Cabe señalar que trabajar en electrolitos alcalinos también puede conducir a medios carbonatados, mientras que trabajar en electrolitos ácidos evita este inconveniente y, adicionalmente, minimiza las caídas óhmicas. Asimismo, trabajar con electrolitos ácidos podría ser relevante para la reducción de CO_2 con este sistema, ya que se evita el tener que lidiar con las complejidades derivadas de la formación de (bi)carbonatos. En este sentido, cabe destacar que existen algunos trabajos publicados en los que se destaca el uso de los materiales electródicos de esta célula tándem PEC para la reducción de CO_2 .^{10,23}

- b) Los fotoelectrodos mostraron una estabilidad destacable de manera intrínseca (3 horas), lo que es particularmente relevante teniendo en cuenta la ausencia de cualquier tipo de capa protectora.
- c) Se determinó una eficiencia farádica para la generación de hidrógeno cercana al 90% para el fotocátodo, incluso sin haber utilizado co-catalizadores o efectos plasmónicos. Hasta donde sabemos, se trata del mayor valor reportado para un fotocátodo libre de co-catalizadores.
- d) Los electrodos tanto de WO_3 como de $CuCrO_2$ fueron sintetizados en un solo paso y sin emplear métodos sofisticados, descritos para brindar estabilidad a otros materiales, como por ejemplo el Cu_2O .²⁴ Asimismo, los fotoelectrodos son de elementos abundantes en la corteza terrestre, lo que también significa viabilidad en la aplicación.

Es cierto que, en comparación con células tándem PEC de configuración similar,^{15,17} se ha obtenido un valor modesto de STH. Sin embargo, hay varias maneras en las que se podría conseguir aumentar el desempeño del sistema, además de la aplicación de un voltaje externo. Por ejemplo, se podrían aplicar modificaciones superficiales en el electrodo de WO_3 que pudieran desplazar hacia valores menos positivos el potencial de inicio de la fotocorriente. En relación con esto, un electrodo de TiO_2 probablemente daría valores de STH comparables o incluso mayores, aun cuando sólo absorbe luz ultravioleta, teniendo en cuenta que su valor de inicio de fotocorriente es más bajo que el del WO_3 . Asimismo, podrían ser de utilidad para incrementar los valores de IPCE algunas estrategias para acondicionar la interfase del $CuCrO_2$ tanto con capas pasivantes como con capas superficiales y co-catalizadores.^{8,25} De cualquier forma, la principal limitación del sistema se debe a la baja capacidad de absorción de los dos fotoelectrodos. Un dopaje exhaustivo podría ser una de las maneras de solventar esta problemática.²⁶⁻²⁹

6.4. Conclusiones.

Se ha demostrado la operación exitosa de una célula tandem PEC, conformada por un fotoánodo de WO_3 y un fotocátodo de CuCrO_2 , para la fotodisociación del agua bajo condiciones de iluminación estandarizada y sin la aplicación de un voltaje externo. Cabe destacar que el dispositivo funciona en contacto con electrolitos ácidos, lo que evita complicaciones asociadas a caídas óhmicas y a la carbonatación electrolítica, mostrando una notable estabilidad a corto plazo (más de 3 h en funcionamiento sin degradación significativa). Además, la eficiencia farádica para la generación de hidrógeno es cercana al 90% para el caso del fotocátodo de CuCrO_2 , aun sin el uso de co-catalizadores. Sin embargo, solo se ha obtenido un valor modesto de STH debido a la deficiente absorción de luz por parte de los electrodos. No obstante, se podrían implementar algunas estrategias de mejora con el fin de aumentar la absorción de luz solar, como por ejemplo el dopado de los materiales electródicos. En cualquier caso, este estudio ilustra la viabilidad de una célula tandem PEC para la fotodisociación del agua, que trabaja en medios ácidos y cuyos electrodos están hechos siguiendo procedimientos simples y escalables a base de óxidos de metales abundantes en la corteza terrestre.

6.5. Referencias.

- (1) Gurudayal; Sabba, D.; Kumar, M. H.; Wong, L. H.; Barber, J.; Grätzel, M.; Mathews, N. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3833–3839.
- (2) Kang, D.; Kim, T. W.; Kubota, S. R.; Cardiel, A. C.; Cha, H. G.; Choi, K. S. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12839–12887.
- (3) Lopes, T.; Andrade, L.; Le Formal, F.; Grätzel, M.; Sivula, K.; Mendes, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16515–16523.
- (4) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (5) Chen, X.; Ye, J.; Ouyang, S.; Kako, T.; Li, Z.; Zou, Z. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4310–4318.
- (6) Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K.-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2321–2337.
- (7) Luo, J.; Steier, L.; Son, M. K.; Schreier, M.; Mayer, M. T.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1848–1857.
- (8) Prévot, M. S.; Guijarro, N.; Sivula, K. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1359–1367.
- (9) Díez-García, M. I.; Gómez, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 21387–21397.
- (10) Díaz-García, A. K.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19683–19687.
- (11) Prévot, M. S.; Sivula, K. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17879–17893.
- (12) Huang, Q.; Ye, Z.; Xiao, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15824–15837.
- (13) Ohashi, K.; McCann, J.; Bockris, J. O. *Nature* **1977**, *266*, 610–611.
- (14) Ida, S.; Yamada, K.; Matsunaga, T.; Hagiwara, H.; Matsumoto, Y.; Ishihara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17343–17345.
- (15) Bornoz, P.; Abdi, F. F.; Tilley, S. D.; Dam, B.; Van De Krol, R.; Grätzel, M.; Sivula, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16959–16966.
- (16) Lichterman, M. F.; Sun, K.; Hu, S.; Zhou, X.; McDowell, M. T.; Shaner, M. R.; Richter, M. H.; Crumlin, E. J.; Carim, A. I.; Saadi, F. H.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S. *Catal. Today* **2016**, *262*, 11–23.
- (17) Kim, J. H.; Kaneko, H.; Minegishi, T.; Kubota, J.; Domen, K.; Lee, J. S. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 61–66.
- (18) Bai, Z.; Zhang, Y. *J. Alloys Compd.* **2017**, *698*, 133–140.

Capítulo 6: Célula tándem fotoelectroquímica

- (19) Osterloh, F. E. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2294–2320.
- (20) Paracchino, A.; Brauer, J. C.; Moser, J. E.; Thimsen, E.; Graetzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7341–7350.
- (21) Díez-García, M. I.; Lana-Villarreal, T.; Gómez, R. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1504–1512.
- (22) Dotan, H.; Mathews, N.; Hisatomi, T.; Grätzel, M.; Rothschild, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3330–3334.
- (23) Xie, Y. P.; Liu, G.; Yin, L.; Cheng, H.-M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6746–6751.
- (24) Paracchino, A.; Laporte, V.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Thimsen, E. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456–461.
- (25) Prévot, M. S.; Li, Y.; Guijarro, N.; Sivula, K. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3018–3026.
- (26) Lalanne, M.; Barnabé, A.; Mathieu, F.; Tailhades, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6065–6071.
- (27) Taddee, C.; Kamwanna, T.; Amornkitbamrung, V. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *380*, 237–242.
- (28) Liew, S. L.; Subramanian, G. S.; Seng Chua, C.; Luo, H.-K. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 19452–19458.
- (29) Li, H.; Zhao, F.; Zhang, J.; Luo, L.; Xiao, X.; Huang, Y.; Ji, H.; Tong, Y. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 338–342.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Conclusiones

Las conclusiones generales de esta tesis son:

- I. Las técnicas electroquímicas (voltametría cíclica, voltametría lineal, cronoamperometría y cronopotenciometría) aportan información directa acerca de los procesos de separación de carga en las reacciones de oxidación y reducción del agua. Las medidas de fotocorriente realizadas con control del potencial aplicado, permiten conocer la respuesta anódica y catódica de los semiconductores, aportando información sobre los diferentes procesos fotoinducidos (transferencia de carga, recombinación y generación de portadores de carga).
- II. Las técnicas de síntesis por sol-gel y electrodeposición son eficaces para la preparación de capas finas de óxidos semiconductores. No requieren de equipamientos sofisticados y su aplicación no se ve en principio limitada en caso de escalado.
- III. Los estudios electroquímicos en células de tres electrodos permiten guiar el desarrollo de células fotosintéticas de dos electrodos.
- IV. El desarrollo de fotocátodos basados en elementos no tóxicos, abundantes en la corteza terrestre y con alta estabilidad continua siendo un desafío en el diseño de células fotoelectroquímicas tándem.

Las conclusiones específicas de esta tesis son:

- I. Los fotocátodos de CN presentan estabilidad en todo el intervalo de pH, aunque su fotorespuesta es modesta. Sin embargo, la introducción de agregados de tiofeno/azufre en su estructura, mejora de manera significativa sus propiedades fotoelectroquímicas.
- II. Los fotocátodos de CuCrO_2 presentan estabilidad notable en todo el intervalo de pH y una fotorespuesta significativa incluso en ausencia de co-catalizadores, demostrando una eficiencia farádica para la generación de

hidrógeno, cercana al 90%. Cabe destacar que debido a su buen comportamiento fotoelectroquímico y a su bajo coste, el CuCrO_2 fue seleccionado para esta tesis como el fotocátodo que conformaría la célula tándem fotoelectroquímica.

- III. Los fotoánodos de WO_3 presentan en medio ácido, un bajo grado de recombinación. La introducción de iterbio en su estructura mejora sus propiedades fotoelectroquímicas. Sin embargo, incluso en el caso del dopado con iterbio, los electrodos de WO_3 intrínseco preparados por electrodeposición presentaron mayor fotorespuesta que los preparados por sol-gel. Como consecuencia, fue el electrodo de WO_3 sintetizado por electrodeposición el que se eligió como fotoánodo para conformar la célula tándem fotoelectroquímica.
- IV. En presencia de peróxido de hidrógeno o de n-butilamina se inhibe la fotooxidación del agua sobre electrodos de WO_3 . La utilización de la n-butilamina como capturador de huecos puede evitar el uso de metanol o ácido fórmico, que no son apropiados en algunas interfases electrolito - semiconductor.
- V. La célula tándem fotoelectroquímica conformada por un fotoánodo de WO_3 y un fotocátodo de CuCrO_2 , bajo condiciones de iluminación estandarizada y sin la aplicación de un voltaje externo, ha demostrado su funcionamiento estable a corto plazo (más de 3h sin degradación significativa), no sólo en electrolitos cercanos a pH neutro sino también en electrolitos ácidos. La eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno tiene un valor modesto (0.006%), pero ilustra la viabilidad de una célula tándem PEC que trabaje en medios ácidos y cuyos electrodos estén hechos siguiendo procedimientos simples y escalables a base de óxidos de metales abundantes en la corteza terrestre.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Glosario de símbolos

α	Coefficiente de absorción monocromático
A	Área del electrodo / Absorbancia
A_{geom}	Área geométrica
A_{real}	Área real
C_{GC}	Capacidad de la región de Gouy-Chapman
C_H	Capacidad de la capa de Helmholtz
C_{SC}	Capacidad de la región de carga espacial
d	Distancia interplanar del cristal
D_C	Densidad de estados de la banda de conducción
D_n	Coefficiente de difusión de los electrones
D_p	Coefficiente de difusión de los huecos
D_V	Densidad de estados de la banda de valencia
ΔE	Incremento de potencial de electrodo
$\Delta\phi_{SC}$	Diferencia de potencial entre la superficie y el seno del semiconductor (caída de potencial en la región de carga espacial)
ΔI	Incremento de corriente
Δn	Incremento de la densidad de electrones, generados bajo iluminación
Δp	Incremento de la densidad de huecos, generados bajo iluminación
e	Carga fundamental
E	Potencial de electrodo
E°	Potencial estándar

E_0	Amplitud de la perturbación del potencial
E_b	Energía de enlace del electrón
E_{fb}	Potencial de banda plana
E_g	Anchura de banda prohibida
E_k	Energía del electrón emitido
E_{ox}	Potencial redox de la especie oxidada
E_{red}	Potencial redox de la especie reducida
ϵ	Energía potencial electrónica / Constante dieléctrica de un material
ϵ_0	Permitividad del vacío
ϵ_C	Energía del borde inferior de la banda de conducción
ϵ_F	Energía de Fermi
ϵ_V	Energía del borde superior de la banda de valencia
$\epsilon_{F,n}^*$	Cuasi-nivel de Fermi para electrones
$\epsilon_{F,p}^*$	Cuasi-nivel de Fermi para huecos
F_{hkl}	Factor de estructura
f_j	Factor de dispersión atómica en una celda unidad
f	Frecuencia
ϕ	Cambio de fase
\hbar	Constante de Planck reducida
η_F	Eficiencia Farádica
I	Corriente / Intensidad de la luz transmitida
I_0	Intensidad de la radiación incidente

j	Densidad de corriente
J	Flujo de los portadores de carga
j_{DIF}	Densidad de fotocorriente asociada a los portadores de carga fotogenerados en el seno del semiconductor
j_{DL}	Densidad de fotocorriente asociada a los portadores de carga fotogenerados en la región de carga espacial
j_{ph}	Densidad de fotocorriente
j_{SC}	Densidad de fotocorriente a corto circuito
k	Constante de Boltzmann / Coeficiente de absorción (Kubelka-Munk)
λ	Longitud de onda / Energía de reorganización
m	Factor de idealidad
m_e^*	Masa efectiva de los electrones en la banda de conducción
m_h^*	Masa efectiva de los huecos en la banda de valencia
M^+	Catión monovalente
n	Densidad de electrones en el semiconductor (por unidad de volumen)
n_0	Densidad de electrones en el equilibrio
n_i	Densidad de electrones o huecos en el semiconductor intrínseco
N_C	Densidad efectiva de estados de la banda de conducción
N_D	Densidad de los portadores de carga eléctrica
N_V	Densidad efectiva de estados de la banda de valencia
p	Densidad de huecos en el semiconductor (por unidad de volumen)
p_0	Densidad de huecos en el equilibrio
P_{total}	Potencia de la iluminación incidente

Glosario de símbolos

r	Factor rugosidad
R	Resistencia eléctrica / Reflectancia difusa
s	Coefficiente de dispersión (Kubelka-Munk)
S_0	Estado electrónico fundamental
S_1	Estado electrónico singlete primero
S_2	Estado electrónico singlete segundo
t	Tiempo
T	Temperatura / Transmitancia
T_1	Estado electrónico triplete
τ	Tiempo de vida de los portadores de carga
V	Voltaje
W	Anchura de la región de agotamiento
w	Función de trabajo
ω	Frecuencia angular
Z	Impedancia
Z'	Parte real de la impedancia
Z''	Parte imaginaria de la impedancia

ANEXO

Contribuciones científicas



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO. Contribuciones científicas.

Los resultados mostrados en esta tesis doctoral han dado lugar a contribuciones científicas, tales como: 5 artículos (2 publicados, 3 en preparación), 2 pósters (2 congresos internacionales) y 2 comunicaciones orales (2 congresos internacionales). A continuación, se detallan las mismas:

A. Publicaciones

1. Díaz-García A. K., Lana-Villarreal T., Gómez R. Sol-gel copper chromium delafossite thin films stable oxide photocathodes for water splitting. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (39), 19683-19687.
2. Díaz-García A. K.; Díez-García, M. I.; Lana-Villarreal T.; Gómez R. A comparative photophysical and photoelectrochemical study of undoped and 2-aminothiophene-3-carbonitrile-doped carbon nitride. *Electrochim. Acta* **2016**, 219, 453-462.
3. Díaz-García A. K.; Gómez R. A WO_3 – $CuCrO_2$ photoelectrochemical tandem cell for overall water splitting under simulated sunlight. *En preparación.*
4. Díaz-García A. K.; Gómez R. A comparative photoelectrochemical study of intrinsic and modified tungsten trioxide. *En preparación.*
5. Díaz-García A. K.; Mitoraj D.; Beranek R.; Gómez R. Photoelectrochemical behavior of WO_3 using 1-butylamine as a novel hole scavenger. *En preparación.*

B. Congresos

1. Díaz-García A. K.; Díez-García, M. I.; Lana-Villarreal T.; Gómez R. A comparative photophysical and photoelectrochemical study of undoped and 2-aminothiophene-3-carbonitrile-doped carbon nitride (Póster). 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20). Berlín (Alemania). 27 Julio – 1 Agosto 2014.
2. Díaz-García A. K., Lana-Villarreal T., Gómez R. Sol-gel copper chromium delafossite thin films stable oxide photocathodes for water splitting

- (Comunicación Oral). 5th International Conference, Semiconductor Photochemistry. San Petersburgo (Rusia). 27 – 31 Julio 2015.
3. Díaz-García A. K., Gómez R. A WO_3 – CuCrO_2 photoelectrochemical tandem cell for overall water splitting under simulated sunlight. 6th International Conference on Semiconductor Photochemistry (Comunicación Oral). Oldenburg (Alemania). 11 – 14 Septiembre 2017.
 4. Díaz-García A. K., Gómez R. A comparative photoelectrochemical study of intrinsic and modified tungsten trioxide. 6th International Conference on Semiconductor Photochemistry (Póster). Oldenburg (Alemania). 11 – 14 Septiembre 2017.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante