

Desarrollo de películas multicapas de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ para su empleo como fotocátodos en la producción de hidrógeno a partir de agua

Silvia Nathalia Cruz Orellana

Trabajo de Grado para Optar el título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Directores

Elcy María Córdoba Tuta

Dra. en Ciencia y Tecnología de Materiales

Próspero Acevedo Peña

Dr. en Ciencias (Química)

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Maestría en Ingeniería de Materiales

Bucaramanga

2021

A mis padres, sin ellos este logro no hubiese sido posible

AGRADECIMIENTOS

A mi directora Dra. Elcy, por la paciencia, apoyo y todo el aprendizaje transmitido en este tiempo

A mi codirector, Dr. Próspero por su colaboración y apoyo durante todo el proyecto, así como los conocimientos de fotoelectroquímica. También por su recibimiento en el centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA)- Unidad Legaria y hacer de mi estancia un tiempo agradable.

Al laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander por los servicios prestados

A la vicerrectoría académica por el apoyo en la participación en el XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la universidad, por la financiación del presente trabajo de grado a través del proyecto de investigación titulado DESARROLLO DE FOTOCÁTODOS MULTICAPAS DE $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ PARA SU EMPLEO EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUA, identificado con código VIE 2510.

A Diego, por siempre estar, permaneces, sacarme risas cuando lo necesito

A Mayra, Flo, Angie, Angela, Juvencio, por las risas, la compañía y buenos momentos durante estos dos años

Tabla de contenido

Introducción.....	16
1. Fundamentación teórica y antecedentes.....	20
1.1. Métodos de producción de Hidrógeno.....	20
1.2. Producción fotoelectroquímica de hidrógeno.....	21
1.3. Semiconductores.....	23
1.4. Avances en fotocátodos de CuBi_2O_4	26
1.5. Película protectora de óxidos metálicos.....	31
1.6. Electrocatalizadores de la reacción de reducción del agua.....	34
2. Objetivos.....	38
2.1. Objetivo general.....	38
2.2. Objetivos específicos.....	38
3. Metodología.....	39
3.1. Fabricación de fotocátodos de FTO- CuBi_2O_4	39
3.2. Fabricación de fotocátodos de FTO/ $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	41
3.3. Fabricación de fotocátodos de FTO/ $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	42
3.4. Caracterización de propiedades morfológicas, ópticas y composicionales.....	43
3.5. Caracterización fotoelectroquímica de los fotocátodos.....	44
4. Análisis de resultados.....	46

4.1. Efecto de las variables de síntesis de los recubrimientos de CuBi_2O_4 , número de capas y velocidad de rotación, en sus propiedades	46
4.1.1 Caracterización morfológica.	46
4.1.2 Caracterización estructural.	48
4.1.3 Propiedades ópticas.	50
4.1.4 Propiedades semiconductoras.	54
4.1.5 Desempeño fotoelectroquímico en el proceso de reducción del agua.....	56
4.2. Efecto de la deposición de películas delgadas de TiO_2 sobre fotocátodos de CuBi_2O_4 como estrategia de mejora en la estabilización de la fotocorriente	61
4.2.1 Caracterización morfológica.	61
4.2.2 Caracterización estructural.	62
4.2.3 Propiedades ópticas.	63
4.2.4 Propiedades semiconductoras.	65
4.2.5 Evaluación de la estabilización de la fotocorriente en los fotocátodos de CuBi_2O_4 modificados con recubrimientos de TiO_2	67
4.3. Evaluación de partículas de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ como electrocatalizadores en el proceso de reducción del agua.....	70
4.3.1 Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	70
4.3.2 Evaluación (foto)electroquímicas de los compuestos $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	71
4.4. Efecto de la variación molar de W: Mo en catalizadores de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ en el desempeño fotoelectroquímico del sistema $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	74

4.4.1 Caracterización morfológica.....	75
4.4.2 Caracterización estructural.....	76
4.4.3 Propiedades ópticas.....	78
4.4.4 Evaluación del desempeño fotoelectroquímico de los fotocátodos del sistema FTO/ $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	82
4.5. Efecto de la iluminación sobre la estructura y composición de los electrodos.....	89
5. Conclusiones.....	100
6. Recomendaciones.....	102
Referencias.....	103
Apéndices.....	116

Lista de figuras

Figura 1 Tipo de energía suministrada en Colombia (a) Consumo de energía renovable por sector (b). Nota: adaptado de https://www.irena.org	17
Figura 2 Celda fotoelectroquímica.....	22
Figura 3 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. Adaptado de: (Rodríguez & Roberto J. Candal, José Solís, Walter Estrada, 2005)	24
Figura 4 Interfase electrodo/electrolito bajo iluminación para un: a) Fotoánodo. b) Fotocátodo. Los potenciales indicados hacen referencia a los potenciales estándar (vs NHE) para la oxidación y reducción del agua, respectivamente.....	24
Figura 5 Mecanismo de operación entre CuBi_2O_4 y TiO_2 . Adaptado de (Zhu et al., 2018)	32
Figura 6 Esquema metodología del proyecto	39
Figura 7 Esquema de síntesis de fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$	41
Figura 8 Esquema de síntesis de fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	42
Figura 9 Esquema de síntesis de fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	43
Figura 10 Imágenes SEM (a-d) de una película de CuBi_2O_4 sintetizada a 2000 RPM y tres capas, tomadas a diferentes aumentos: 400X (a), 1600X (b), 13000X (c), 50000X (d)	48
Figura 11 Patrón de difracción de rayos x (a) y espectro Raman (b) de película de CuBi_2O_4 con 3 capas a 2000, 3000 y 5000 RPM. (c) Ampliación del patrón de difracción de rayos X de película de CuBi_2O_4 en el rango 34 a 40°. (d) Espectro Raman de vidrio FTO.....	49
Figura 12 Mapeo de superficie de absorbancia a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrográficas, 3 capas a 2000 (a), 3000 (b), 5000 (c) RPM	52

Figura 13 Espectro UV-Vis de película de CuBi_2O_4 depositado a 2000 RPM y 3 capas (a)	
Variación de bandgap de diferentes condiciones de síntesis del CuBi_2O_4 (b)	54
Figura 14 Flat band de películas de CuBi_2O_4 a diferentes frecuencias.....	54
Figura 15 Mott-schottky de CuBi_2O_4 2000 RPM, 3 capas.....	55
Figura 16 Diseño de bandas para el CuBi_2O_4	56
Figura 17 voltamperogramas de barrido lineal on-off de películas de CuBi_2O_4 a 2000 RPM (a), 3000 RPM (b) y 5000 RPM (c) a 1, 2 y 5 capas.....	57
Figura 18 Cronoamperograma on-off de películas de CuBi_2O_4 a 2000 RPM (a), 3000 RPM (b) y 5000 RPM (c) a 1, 2 y 5 capas.....	60
Figura 19 Imágenes SEM vista superior de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 rpm, tomadas a diferentes aumentos: 100X (a), 2000X (b), 16000X (c), 24000X (d)	62
Figura 20 Espectro Raman (a) Patrón de difracción de rayos X (b) de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 rpm	63
Figura 21 Mapeo de superficie de absorbancia a 342 nm con su micrografía (a) Espectro Uv-vis (b) de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. TiO_2 depositado a 1000 rpm.....	65
Figura 22 Diseño de bandas para el sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	66
Figura 23 Mott Schottky para $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 rpm.....	67
Figura 24 Voltamperogramas de barrido lineal On-Off y cronoamperograma de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 (a-b), 3000 (c-d) y 5000 (e-f) RPM	69
Figura 25 Comparación de los cronoamperogramas realizado a 0 V vs RHE (a) y voltamperogramas de barrido lineal On-Off (b) de CuBi_2O_4 desnudo (rojo) y de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (azul), TiO_2 depositado a 1000 RPM	70
Figura 26 Espectros Raman de muestras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$	71

Figura 27 Medias de OCP (a) y voltamperogramas de barrido lineal on-off (b) de muestras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$. S ₁ : MoS_2 , S ₂ : $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{S}_2$, S ₃ : $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_2$, S ₄ : $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{S}_2$, S ₅ : WS_2	72
Figura 28 Curvas de Tafel de muestras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ S ₁ (a), S ₂ (b), S ₃ (c), S ₄ (d) y S ₅ (e).....	74
Figura 29 Imágenes SEM vista superior de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ tomada a 100X(a) y 400X(b) $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$, tomada a 100X(c) y 400X(d).....	75
Figura 30 Imagen SEM vista superior de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ tomadas a 1600X....	76
Figura 31 Espectro Raman de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$. En la figura insertada se compara el espectro Raman de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ comparados con los espectros de partículas de WS_2 y MoS_2	77
Figura 32 Patrón de difracción de rayos X de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$	78
Figura 33 Mapeo de superficie de absorbancia a 342 nm, con su micrografía (a) Espectro Uv-vis (b) de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$	79
Figura 34 Diseño de bandas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$	81
Figura 35 Mott Schottky para $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$	81
Figura 36 voltamperogramas de barrido lineal On-Off de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con S ₁ (a), S ₂ (b), S ₃ (c), S ₄ (d), S ₅ (e) depositado	83
Figura 37 cronoamperograma de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con S ₁ (a), S ₂ (b), S ₃ (c), S ₄ (d), S ₅ (e) depositado	84
Figura 38 Cronoamperograma (a) y voltamperogramas de barrido lineal On-Off (b) de CuBi_2O_4 (rojo), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (azul) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (verde)	86
Figura 39 Diagramas de Nyquist para CuBi_2O_4 (rojo), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (azul) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (verde).....	87

Figura 40 Espectros Raman y Uv-vis de CuBi_2O_4 (a-b), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (c-d) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$ (e-f) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h.....	91
Figura 41 Espectros XPS de Cu2p de muestras de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$ (c) de muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h.....	92
Figura 42 Espectros XPS de Bi4f de muestras de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$ (c) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h.....	94
Figura 43 Espectros XPS de O1s de muestras de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$ (c) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h.....	95
Figura 44 Espectros XPS de Ti2p de muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (a) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$ (b) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h.....	96
Figura 45 Espectros XPS de Mo3d(a) y W4f (b) para película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$...	97
Figura 46 Esquema del diseño de bandas y transporte de electrones bajo iluminación de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_0.5\text{Mo}_0.5\text{S}_2$ (c)	99
Figura 47 Imagen SEM vista lateral de película de CuBi_2O_4 a 20000X.....	116
Figura 48 Imagen de electrones retrodispersados(a) y espectros EDS (b) de fotocátodo de CuBi_2O_4	116
Figura 49 Imagen de electrones retrodispersados y espectros EDS de vidrio FTO.....	117

Figura 50 Imagen de electrones retrodispersados (a) y espectros EDS de fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ zona roja (b) y zona amarilla (c).....	117
Figura 51 Imagen de electrones retrodispersados de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (a), espectros EDS zona amarilla (b), zona roja (c), Zona verde (d)	118
Figura 52 Mapeo de superficie de absorbanca a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías a 2000 RPM 1 capa (a), 3 capas (b), 5 capas (c).....	119
Figura 53 Mapeo de superficie de absorbanca a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías a 3000 RPM 1 capa (a), 3 capas (b), 5 capas (c).....	120
Figura 54 Mapeo de superficie de absorbanca a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías a 5000 RPM 1 capa (a), 3 capas (b), 5 capas (c).....	121

Lista de tablas

Tabla 1 Métodos de síntesis/deposición de fotocátodos de CuBi_2O_4	27
Tabla 2 Heterouniones entre CuBi_2O_4 y CuO	30
Tabla 3 Heterouniones entre CuBi_2O_4 y TiO_2	33
Tabla 4 Impacto de la modificación de fotocátodos con electrocatalizadores, sobre el potencial de inicio de corriente	35
Tabla 5 Composición atómica de película de CuBi_2O_4 a 2000 RPM y 3 capas	47
Tabla 6 Potenciales de inicio de muestras de CuBi_2O_4	59
Tabla 7 Densidad de fotocorriente de fotocátodos basados en CuBi_2O_4 informado en la literatura	88

Lista de apéndices

Apéndice A- Análisis SEM-EDS	116
Apéndice B Mapeos UV-vis películas CuBi_2O_4	119
Apéndice C Mott-Schottky CuBi_2O_4	122
Apéndice D Diseño de bandas TiO_2.....	122
Apéndice E Band gap sulfuros.....	123
Apéndice F Mott-Schottky sulfuro S3: $\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$.....	123

Resumen

Título: Desarrollo de películas multicapas de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ para su empleo como fotocátodos en la producción de hidrógeno a partir de agua*

Autor: Silvia Nathalia Cruz Orellana**

Palabras Clave: Fotoelectroquímica, Fotocátodo, CuBi_2O_4

Descripción:

La actividad humana deja como consecuencia altos niveles de contaminación y poco a poco el consumo de los recursos no renovables, tal como los combustibles fósiles. Por lo tanto, se han buscado reemplazos, entre ellos el uso de hidrógeno como combustible debido a su sobresaliente poder calorífico y no generar gases contaminantes durante su combustión. Uno de los métodos con mayor potencial de producción de hidrógeno es por medio de la fotoelectroquímica. En el presente trabajo se fabricaron fotocátodos de CuBi_2O_4 , empleando como sustrato vidrio FTO, para aumentar la estabilidad y proteger el material se recubrió el CuBi_2O_4 con TiO_2 , finalmente para mejorar el desempeño fotoelectroquímico se agregaron partículas de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ formando el sistema $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$. Los fotocátodos se caracterizaron fisicoquímicamente mediante espectroscopía Raman, UV-vis, Difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y (foto)electroquímicamente mediante voltamperometría de barrido lineal on-off, cronoamperometría on-off e impedancia electroquímica (EIS), utilizando una lámpara de Xe de 300W como fuente de luz. Los resultados evidencian que el CuBi_2O_4 presenta alta recombinación de los portadores de carga presentando inestabilidad bajo iluminación, perdiendo más del 80% de la corriente inicial. No obstante, las pérdidas de corriente se redujeron al 8% al cabo de media hora iluminación con la película protectora de TiO_2 , además de incrementar la magnitud de fotocorriente de $-0,07$ a $-0,17$ mA/cm^2 respecto al bismutato desnudo. Por otra parte, con los catalizadores de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ solo se perdió el 13% de la corriente inicial pero incrementando su valor a $-0,25$ mA/cm^2 . El aumento en el desempeño al incorporar la capa de TiO_2 se atribuyó a la mejora en la estabilidad del CuBi_2O_4 , mientras que la modificación superficial con $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, a que cataliza la reducción del agua.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Directores: Dra. Eley María Córdoba Tuta Y Dr. Próspero Acevedo Peña

Abstract

Title: Development of multilayer films of $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ for use as photocathodes in the production of hydrogen from water *

Author: Silvia Nathalia Cruz Orellana **

Key Words: Photoelectrochemistry, Photocathode, CuBi_2O_4

Description:

Human activity leaves as a consequence high levels of pollution and little by little the consumption of non-renewable resources, including fossil fuels. Therefore, replacements have been sought, including the use of hydrogen as a fuel due to its outstanding calorific value and not generating polluting gases during its combustion, one of the methods with the greatest potential for hydrogen production is through photoelectrochemistry. In the present work, CuBi_2O_4 photocathodes were manufactured, using FTO glass as substrate, to increase the stability and protect the material, the CuBi_2O_4 was coated with TiO_2 , finally to improve the photoelectrochemical performance, $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ particles were added forming the $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ system. The photocathodes were characterized physicochemically by Raman spectroscopy, UV-vis, X-ray diffraction (XRD), X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS), Scanning electron microscopy (SEM) and photoelectrochemically by linear scanning voltammetry on-off. On-off chronoamperometry and electrochemical impedance (EIS), using a 300W Xe lamp as light source. The results show that CuBi_2O_4 presents high recombination of the charge carriers presenting instability under illumination over time, losing more than 80% of the initial current, however, with the protective film the current losses were reduced to 8% after half an hour, in addition to increasing the magnitude of photocurrent from -0.07 to -0.17 mA / cm² with respect to naked bismuthate. On the other hand, with the $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ catalysts, only 13% of the initial current was lost, but its value increased to -0.25 mA / cm². The performance improvement when incorporating the TiO_2 layer was attributed to the improvement in the stability of CuBi_2O_4 , while the surface modification with $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ catalyzes the reduction of water.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Advisors: PhD Eley María Córdoba Tuta and PhD Próspero Acevedo Peña.

Introducción

Uno de los grandes retos actuales para la humanidad consiste en abandonar el uso de combustibles fósiles, ya que no son renovables y ocasionan un alto impacto ambiental. Actualmente el 85% de la energía consumida a nivel mundial proviene de estos (Abdalla et al., 2018), y solamente en Estados Unidos, las plantas de energía de combustibles fósiles emiten 2.2 billones de toneladas de CO_2 al año (Dreidy, Mokhlis, & Mekhilef, 2017). En Colombia, para el año 2014, la producción de energías renovables era de 2,71%, y se espera para el 2020 un incremento a 3,6%; no obstante, en zonas no interconectadas, para el 2013 la participación alcanzó el 20% y se espera 30% para el 2020 (UPME, 2015). Pero para lograr esto, se requiere promover el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía a partir de fuentes renovables con el objetivo de disminuir el uso de combustibles fósiles.

En el 2019, el consumo de energía de fuentes renovables llegó a 2536.8 GW a nivel mundial, proveniente de diferentes fuentes como biomasa, solar, eólica, pero principalmente de origen hidroeléctrico (IRENA, 2020). En Colombia, para el 2017 la principal fuente de energía renovable fue la hidroeléctrica con una contribución del 89% dentro de ellas (Figura 1a), así como baja participación de biocombustibles líquidos y sólidos, eólica y fotovoltaica. Tal energía es usada por diferentes sectores (Figura 1b), principalmente por los sectores industrial y residencial (IRENA, 2020), los cuales consumen más del 70% de la energía renovable generada. Por lo anterior, no es extraño el gran interés y la necesidad por desarrollar tecnologías para la producción de energía a partir de diversas fuentes renovables.

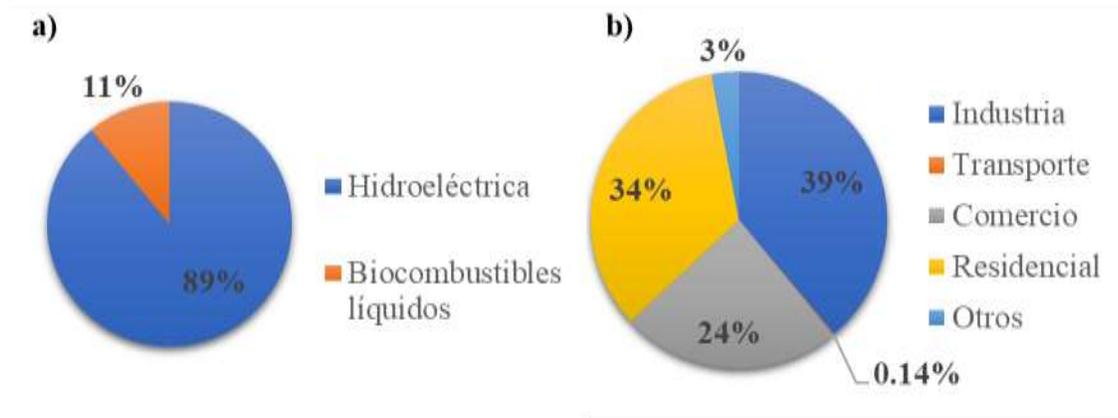


Figura 1 Tipo de energía suministrada en Colombia (a) Consumo de energía renovable por sector (b). Nota: adaptado de <https://www.irena.org>

Adicional a las antes mencionadas, otra fuente de energía de gran potencial es el hidrógeno, cuyo uso como combustible ha llamado la atención por diversas razones, entre las que se destacan: éste es uno de los compuestos más abundantes de la tierra; el único producto de su combustión es vapor de agua, contribuyendo así a dar solución a los problemas de contaminación ambiental; posee mayor poder calorífico (120 MJ/kg) en comparación con otros combustibles como diésel (42.5 MJ/kg), gasolina (44.5 MJ/kg), metano (50 MJ/kg), entre otros (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

Hoy en día, el hidrógeno es utilizado principalmente como insumo para la refinación del petróleo, la producción de fertilizantes (Abdalla et al., 2018), y en la industria aeroespacial como combustible. Otras aplicaciones como fuente de energía son casi inexistentes, puesto que, a pesar de la abundancia del elemento, los métodos de obtención de este combustible cuentan con diferentes limitaciones, impidiendo la diversificación de su uso como fuente de energía (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

Uno de los métodos más limpios y con gran potencial de desarrollo, es la fotoelectroquímica, que consiste en la combinación de una celda electrolítica y el aprovechamiento de la luz solar, donde uno o dos de los electrodos son semiconductores con la capacidad para convertir la luz en energía eléctrica, para iniciar reacciones de división del agua. Este método presenta las siguientes ventajas:

i) integra la absorción de energía solar con la electrólisis del agua, lo que disminuye el consumo eléctrico para la producción del combustible, ii) su materia prima, el agua, es abundante; es un proceso libre de emisiones de gases contaminantes y, iii) su único subproducto es oxígeno. Sin embargo, las eficiencias reportadas para este proceso son bajas, alrededor del 18% (Dincer, 2012), mientras sus costos de producción son altos (10.36 \$/kg) en comparación con otros procesos más desarrollados (Nikolaidis & Poullikkas, 2017). Esto se debe a varios factores: los materiales utilizados no realizan una conversión eficiente de fotones a corriente en el espectro solar, para así llevar a cabo la generación del combustible; los semiconductores están constituidos por elementos poco comunes o de difícil procesamiento, limitando el escalado del proceso; las películas semiconductoras empleadas en los fotocátodos, semiconductores tipo p, son susceptibles a la fotocorrosión, limitando su tiempo de uso; y los co-catalizadores que se emplean para favorecer la producción de H_2 , están constituidos por metales nobles o poco estables.

Los óxidos metálicos basados en cobre han resultado de interés para ser empleados como fotocátodos, entre ellos el CuBi_2O_4 ya que es considerado un material con gran potencial para la producción de hidrógeno debido a que posee un ancho de banda, entre 1,6– 1,8 eV, que le permite aprovechar un amplio porcentaje del espectro solar (su rango de absorción en el espectro de luz llega hasta los 800 nm) (Nakabayashi, Nishikawa, & Nosaka, 2014); el potencial de inicio de corriente de reducción del agua es cercano a 1 V vs RHE, lo que ofrece la oportunidad de acoplarlo con una amplia gama de fotoánodos. Sin embargo, se han reportado diferentes desventajas del material, entre ellas se encuentra poca estabilidad bajo iluminación, debido principalmente al hecho de que durante el proceso fotoelectroquímico el material experimenta fotocorrosión ya que el cobre se reduce de Cu^{2+} a Cu^{1+} , descomponiendo el compuesto en óxidos de cobre y de bismuto. Además, se ha

reportado una alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados lo que afecta el desempeño del CuBi_2O_4 en el proceso.

En los últimos años se han implementado diferentes estrategias para mejorar el desempeño fotoelectroquímico del bismutato de cobre, como modificaciones en su estructura, diseñando fotocátodos en forma de estructuras porosas, 2D o dendritas (Monny et al., 2020; Nasori, Rubiyanto, & Endarko, 2019), lo cual aumenta el área superficial en la cual se lleva a cabo la reacción, además de disminuir la distancia de los portadores de carga hasta la superficie. Para aumentar la durabilidad, estabilidad y evitar problemas de fotocorrosión en los electrodos, estos se han recubierto con capas de óxidos semiconductores de amplia brecha entre las bandas (Seeger et al., 2012), evitando así su descomposición. Por otra parte, con el objetivo de mejorar la cinética de reducción de agua sobre la superficie del electrodo, se han utilizado catalizadores para obtener mayor densidad de corriente a una menor polarización, sin embargo, la mayoría de los reportes en la literatura proponen la modificación de estos fotocátodos con electrocatalizadores de metales nobles como el Pt (Cao et al., 2016; Fei Wang, Yang, & Zhang, 2018), dejando en evidencia la necesidad de formular nuevas combinaciones de materiales para el sistema absorbedor (CuBi_2O_4), películas protectora (óxidos de amplio band gap), y electrocatalizador (materiales abundantes y fáciles de obtener).

En este trabajo se propuso el desarrollo de un nuevo material multicapa sobre un vidrio conductor, el cual posee una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), mediante la formación de películas de CuBi_2O_4 , modificadas con capas delgadas de TiO_2 y partículas de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, como electrocatalizador para la reducción del agua. Todo esto con la finalidad de obtener un nuevo fotocátodo con mejoras en sus propiedades fotoelectroquímicas y en su desempeño en la producción de hidrógeno a partir de agua y luz visible. De esta manera se buscó dar respuesta a la pregunta de investigación:

“¿es posible lograr un efecto sinérgico entre el CuBi_2O_4 , TiO_2 y $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ que permita la obtención de fotocátodos multicapas con mayor fotocorriente, estabilidad y menor resistencia a la transferencia de carga, en comparación con el CuBi_2O_4 desnudo, para la reducción fotoelectroquímica de agua en electrolitos neutros?”

1. Fundamentación teórica y antecedentes

1.1. Métodos de producción de Hidrógeno

Los métodos ampliamente utilizados a nivel industrial para la producción de hidrógeno son reformado con vapor, oxidación parcial y reformado autotérmico de hidrocarburos, los cuales tienen como ventaja su bajo costo (1.03- 2.27 \$/kg) y alta eficiencia (60% -85%) (Abdalla et al., 2018). No obstante, estos procesos generan dióxido o monóxido de carbono como productos secundarios, además de utilizar combustibles fósiles como materia prima (Dincer & Acar, 2015), es decir, poseen un impacto ambiental significativo.

Asimismo, el hidrógeno puede obtenerse a partir de biomasa, mediante procesos biológicos y termoquímicos. Los métodos bioquímicos reportan bajas eficiencias y requieren el uso de reactores de gran tamaño (Abdalla et al., 2018). Por otra parte, los métodos termoquímicos producen gases de síntesis compuestos por hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono, y la eficiencia del proceso depende de la variabilidad fisicoquímica de la materia prima, lo cual ha impedido que dichos métodos sean llevados a escala industrial (S. Liu et al., 2014; Z. Wang et al., 2015).

Otro de los métodos existentes para la producción de hidrógeno es la electrólisis, a través de la cual ocurre la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica. Existen tres tipos de electrolizadores, alcalinos, membranas electrolíticas de intercambio de protones (PEM) y celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC). A nivel general, estos sistemas presentan problemas de riesgo ambiental debido al uso de electrolitos altamente cáusticos, a los altos costos de fabricación y poca

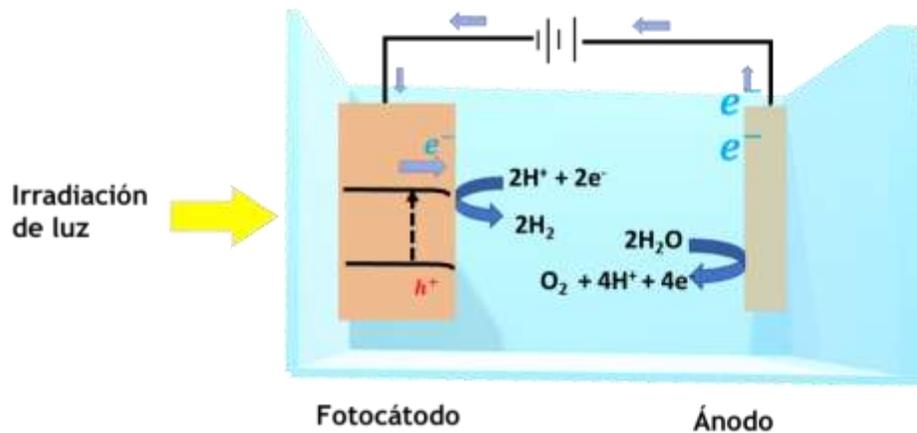
durabilidad de los electrolizadores (Holladay, Hu, King, & Wang, 2009; Parra & Patel, 2016; Sohal et al., 2012).

La producción de hidrógeno por medio de fotoelectroquímica es uno de los métodos más limpios y con mayor potencial de desarrollo ya que combina la electrolisis con el aprovechamiento de la energía solar con ayuda de un semiconductor, además de utilizar solo agua como materia prima y no generar subproductos contaminantes (Fajrina & Tahir, 2019). Sin embargo, presenta bajas eficiencias (18%) y altos costos de fabricación (10.36 \$/kg) debido a diferentes factores: los materiales desarrollados hasta el momento no realizan la conversión completa de los fotones generados a corriente eléctrica, los semiconductores están constituidos a partir de materiales poco comunes lo que aumenta los costos, así como ser susceptibles a fotocorroerse (Dincer, 2012; Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

1.2. Producción fotoelectroquímica de hidrógeno

La fotoelectroquímica es una técnica que combina dos procesos: fotocatalisis y electrólisis, y es llevada a cabo de forma convencional en una celda de dos electrodos, en donde por lo menos uno de ellos está compuesto por un material capaz de absorber fotones para generar pares electrón-hueco (Ver Figura 2). En caso de emplearse un fotocátodo, como es el objeto de estudio de la presente tesis, éste debe irradiarse con fotones de energía mayor o igual al ancho de banda del electrodo, para generar pares electrón-hueco. Los electrones, promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, son transportados a la interfase electrodo/electrolito gracias al gradiente de potencial generado por la imposición de una pequeña diferencia de voltaje entre los electrodos. En la superficie del fotocátodo ocurre la reacción de reducción de agua (producción de H_2). Los huecos en la banda de valencia del fotocátodo son transportados hacia el contacto eléctrico, en donde se transportan hacia el ánodo (puede asociarse como un flujo de electrones en sentido contrario, es decir del ánodo

al fotocátodo). En el ánodo ocurre la reacción de oxidación del agua, de acuerdo con las reacciones de rompimiento de la molécula de agua en medio ácido. En los electrodos compuestos por semiconductores, el voltaje impuesto no induce reacciones de óxido-reducción sobre los electrodos, pero sí evita la recombinación de los portadores de carga fotogenerados en el cátodo, permitiendo el transporte de los huecos hacia el sustrato colector donde son compensados en carga por los electrones procedentes del ánodo (Bonomo & Dini, 2016).



Reacciones en medio neutro

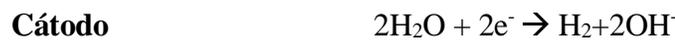


Figura 2 Celda fotoelectroquímica

La metodología para la producción fotoelectroquímica de hidrógeno, surgió por primera vez en 1972, cuando Fujishima y Honda realizaron el proceso en una celda empleando como electrodo de trabajo un fotoánodo de TiO₂ (Fujishima & Honda, 1972). Desde entonces la técnica ha sido investigada, siendo el principal desafío el desarrollo de los materiales semiconductores en cuatro principales parámetros: ancho de banda, el cual debería encontrarse en un valor entre 1,2 y 1,7 eV,

disminuir la tasa de recombinación de los portadores de carga, mejorar su estabilidad evitando la fotocorrosión y mejorar la densidad de fotocorriente. Empleando diferentes estrategias como dopaje, recubrimiento con películas protectoras o catalizadores y uniones entre semiconductores (Ahmed & Dincer, 2019).

1.3. Semiconductores

Los semiconductores poseen niveles de energía llamados banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC), las cuales son formadas por el solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia (Candal, Bilmes, & Blesa, 2004). Los electrones pueden estar en cualquiera de estas dos bandas, pero no en medio, este intervalo recibe el nombre de banda prohibida o band gap.

Existen dos tipos de semiconductores. Los semiconductores intrínsecos están formados de un solo tipo de átomos (por ejemplo: Silicio o germanio), y los semiconductores extrínsecos están compuestos por más de un elemento, los cuales se pueden obtener por medio del dopaje de un semiconductor intrínseco. A su vez, estos pueden ser de tipo p o n según sus portadores de carga mayoritarios. En los semiconductores tipo n los portadores de carga mayoritaria son los electrones, y si la banda de valencia se encuentra por debajo de la línea $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Ver Figura 3), los huecos fotogenerados están en la capacidad de llevar a cabo la oxidación del agua. Mientras que, en los semiconductores tipo p los huecos son las cargas mayoritarias, y de forma análoga, si su banda de conducción se encuentra por encima de la de la línea H^+/H_2 (Ver Figura 3), los electrones fotogenerados tienen la capacidad de llevar a cabo la reacción de reducción del agua

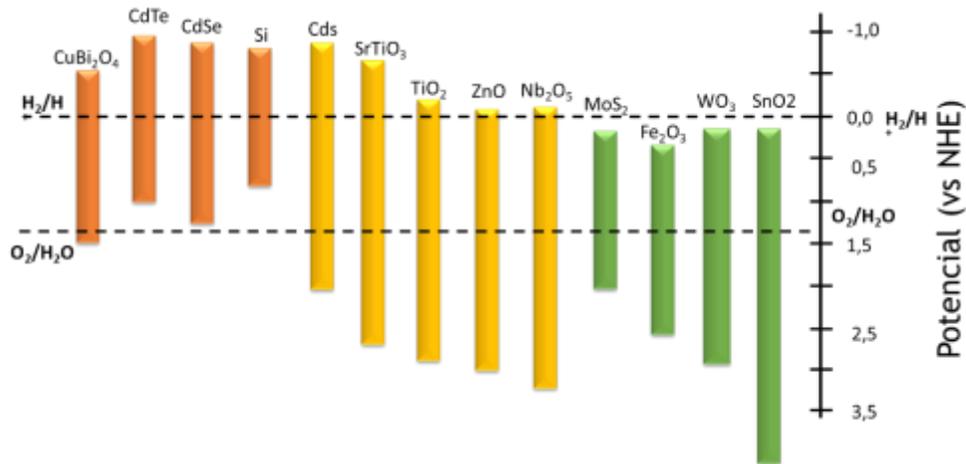


Figura 3 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. Adaptado de: (Rodríguez & Roberto J. Candal, José Solís, Walter Estrada, 2005)

A su vez, cada tipo de semiconductor se comporta de manera diferente al ser irradiado por fotones. En los tipo n al generarse los pares electrón – hueco en este semiconductor, los huecos pueden migrar a la interfase electrodo/electrolito y los electrones hacia el cátodo (Figura 4a), gracias al campo eléctrico que se produce debido a la distribución de cargas en el interior del semiconductor. Análogamente, en los tipo p, los electrones migran a la interfase fotocátodo-electrolito y los huecos son equilibrados con los electrones provenientes del ánodo (Figura 4b) (Rodríguez & Roberto J. Candal, José Solís, Walter Estrada, 2005).

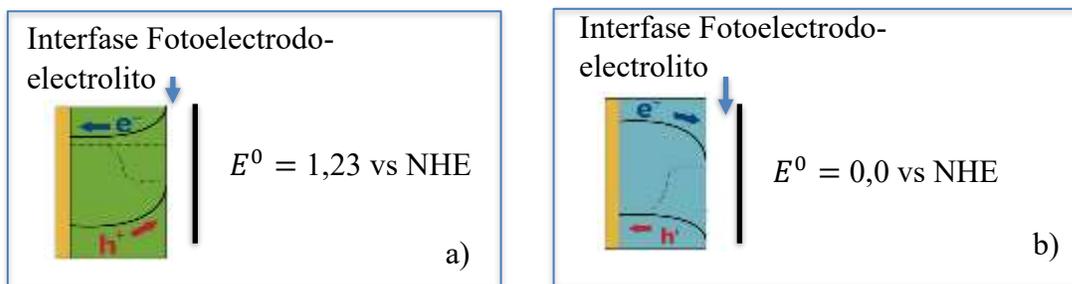


Figura 4 Interfase electrodo/electrolito bajo iluminación para un: a) Fotoánodo. b) Fotocátodo. Los potenciales indicados hacen referencia a los potenciales estándar (vs NHE) para la oxidación y reducción del agua, respectivamente.

El potencial termodinámico para la oxidación de la molécula de agua, en condiciones estándar, es de 1,23 V vs RHE (Berglund et al., 2016), por consiguiente, un fotoelectrodo con un potencial de inicio de fotocorriente cercano a este valor, sería ideal para disminuir el voltaje impuesto en la celda fotoelectroquímica para el rompimiento del agua. Con la finalidad de llevar esta tecnología más allá del laboratorio, el material debe mantenerse durante un buen tiempo, por ello requiere ser resistente a la fotocorrosión, poseer propiedades ópticas de absorción de luz, transportar los portadores de carga fotogenerados, ser de materiales abundantes y de fácil procesamiento; además, la densidad de fotocorriente debe ser estable en el tiempo en medios acuosos, ya que es una medida proporcional a la producción de hidrógeno

Diferentes fotocátodos han sido investigados, como por ejemplo el p-Si, el cual tiene un ancho de banda de 1,2 eV y alcanza densidades de fotocorriente de 30 mA/cm^2 , con potencial de inicio de fotocorriente de -0,4V vs RHE (Hou et al., 2011). El Cu_2O posee un ancho de banda de 2,0 eV, potencial de inicio de 0,4V vs RHE, pero con problemas de inestabilidad en el desempeño fotoelectroquímico (Morales-Guio, Tilley, Vrubel, Grätzel, & Hu, 2014). El óxido de níquel, NiO, puede ser usado como un semiconductor tipo p, pero debido a que posee un ancho de banda de 3,2 eV presenta limitantes en la absorción de luz (Y. Yang et al., 2017).

Entre los óxidos bimetálicos investigados se encuentra el CaFe_2O_4 , semiconductor tipo p con ancho de banda de 1,9 eV y un potencial de inicio de -0.31 V vs Ag/AgCl, pero con baja densidad de fotocorriente. El CuFeO_2 también ha sido investigado por sus propiedades, presenta ancho de banda de 1,6 eV, lo que indica que puede aprovechar un amplio intervalo del espectro visible, y además presenta un alto potencial de inicio de 0,7V vs RHE, sin embargo, presenta propiedades pobres en transferencia de carga (Alfaifi, Ullah, Alfaifi, & Tahir, 2018). Por su parte, el LaFeO_3 ha mostrado alta estabilidad, potencial de inicio de corriente alto de 1,4 V vs RHE, con un ancho de

banda de 2,1 eV pero con la desventaja de presentar densidades de corrientes bajas ($-100 \mu\text{Acm}^{-2}$ a 0.73 V vs RHE) a causa de la recombinación de cargas (Jang & Lee, 2019).

En forma general, estos compuestos presentan una baja absorción de luz, o eficiencia de conversión de los fotones absorbidos a corriente, correspondiente a longitudes de onda inferiores a 500 nm (Nakabayashi et al., 2014). En contraste, el CuBi_2O_4 muestra valores superiores en su borde de absorción de luz con longitudes de onda en 800 nm y potencial de inicio de 1 V vs RHE (Jie Yang et al., 2018).

1.4. Avances en fotocátodos de CuBi_2O_4

En los últimos años se han investigado los óxidos tipo espinela, de la forma AB_2O_4 , puesto que poseen alta actividad fotocatalítica, estabilidad térmica y química, resistencia mecánica entre otras propiedades lo que permite ser potenciales materiales en aplicaciones como pigmentos, catalizadores, fotoelectroquímica, sistema de almacenamiento magnético, etc. (Gao et al., 2019).

El óxido de bismuto (III) y cobre (II) (CuBi_2O_4), conocido como bismutato de cobre, es un semiconductor tipo p recientemente investigado como fotocátodo en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno (Berglund et al., 2016). Tiene un ancho de banda entre 1,5 -1,8 eV, correspondiente a un valor teórico de densidad de corriente de $19,7 \text{ mA/cm}^2$, borde de absorción de 800 nm, permitiéndole absorber luz en el espectro visible, y potencial de inicio de corriente de 1 V vs RHE (Nakabayashi et al., 2014). Sin embargo, el CuBi_2O_4 presenta desventajas como absorción débil de luz, poca estabilidad y propiedades deficientes en el transporte de portadores de carga debido a la alta recombinación de portadores de carga (Monny et al., 2020).

Diferentes métodos han sido empleados para la deposición de películas de CuBi_2O_4 , como se observa en la Tabla 1, con posteriores tratamientos térmicos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, para lograr la formación de la

fase cristalina Kusachiita, que tiene una estructura tetragonal en forma de espinela (Berglund et al., 2016).

Tabla 1 Métodos de síntesis/deposición de fotocátodos de CuBi₂O₄

Método de síntesis/deposición	Precursores	Autores
Electrodeposición	Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O Bi (NO ₃) ₃ , CuSO ₄	(Cao et al., 2016; Hahn, Holmberg, Korgel, & Mullins, 2012; Kang, Hill, Park, & Choi, 2016; Nasori et al., 2019; Pulipaka, Boni, Ummethala, & Meduri, 2020) (Nakabayashi et al., 2014)
Sol-gel/Drop-casting	Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	(Berglund et al., 2016; Park, Lee, & Reisner, 2014)
spray pirolítico	Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	(Song, Levine, Van De Krol, Dittrich, & Berglund, 2020; Fuxian Wang, Chemseddine, Abdi, Van De Krol, & Berglund, 2017)
Sol-gel/Spin coating	Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	(M. Li et al., 2020; Jie Yang et al., 2018)
Descomposición metal orgánica/drop casting	Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, Cu(C ₅ H ₇ O ₂)	(Y. H. Choi, Yang, Kim, Nam, & Hong, 2017)
Solvotermal/drop-casting	Bi (NO ₃) ₃ ·5H ₂ O CuSO ₄ ·5H ₂ O	(G. Sharma et al., 2016)
Pulverización catódica (Co-sputtering)	Metales de Cu y Bi	(Z. Zhang et al., 2020)

La mayor densidad de corriente fotogenerada por electrodos de CuBi₂O₄ (sin ningún recubrimiento) ha sido reportada por Zhang *et al*, quienes sintetizaron el semiconductor por medio de la técnica pulverización catódica o *sputtering*. Al ser un método más avanzado permite mayor

control de las variables durante el proceso de síntesis y deposición, llevando a obtener películas con mejor adhesión al substrato, además de alta homogeneidad y capas compactas. Con esta técnica se ha alcanzado a producir $1,27 \text{ mA/cm}^2$ a $0,48 \text{ V vs RHE}$ (Z. Zhang et al., 2020). Los valores de densidad de corriente obtenidos con los fotocátodos desarrollados por otros métodos de síntesis y deposición han sido notoriamente menores, por ejemplo empleando el método sol-gel y depositando los recubrimientos sobre FTO mediante drop-casting y spin coating, se han alcanzado corrientes de $0,35 \text{ mA/cm}^2$ a $0,4 \text{ V vs RHE}$ (Berglund et al., 2016) y $0,4 \text{ mA/cm}^2$ a $0,25 \text{ V vs RHE}$ (Jie Yang et al., 2018), respectivamente. Aunque los valores de fotocorriente son menores, los costos y el fácil procesamiento para la formación de películas, hacen del sol-gel una ruta bastante atractiva. Mientras que por la ruta de electrodeposición se han alcanzado menores valores, debido a que los depósitos presentan aglomeraciones de partículas sin lograr uniformidad en la película, dificultando el movimiento de los portadores de carga. Mediante esta metodología se han reportado valores de fotocorriente de $0,17 \text{ mA/cm}^2$ a $0,25 \text{ V vs RHE}$ (Cao et al., 2016; Hahn et al., 2012; Jie Yang et al., 2018). Estos resultados indican que la uniformidad y los defectos que se generan en el proceso de fabricación de las películas influyen directamente en el desempeño fotoelectroquímico, por lo que se han desarrollado diferentes estrategias en la síntesis química para lograr un mayor control de la morfología y mejorar su desempeño.

Cuando se emplean las técnicas como spin coating, drop casting, electrodeposición y, en general, métodos en los que la deposición se lleva a cabo a temperatura ambiente, se realiza un tratamiento térmico a 450°C para obtener la fase cristalina Kusachita. Yang Jie *et al* modificó la atmósfera oxidante disminuyendo la cantidad de oxígeno presente durante el calentamiento, mejorando la corriente de $0,4$ a $0,7 \text{ mA/cm}^2$ a $0,25 \text{ V vs RHE}$ respecto al tratamiento térmico sin control de oxígeno. Por otra parte, Minghe Li *et al* realizaron pruebas en la rampa de calentamiento entre 1-20

$^\circ\text{C}/\text{min}$, encontrando la mejor condición con una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, donde se registró un valor de densidad de corriente de $0,68 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a $0,25 \text{ V}$ vs RHE (M. Li et al., 2020). Las mejoras ocurrieron debido a que bajo estas condiciones se obtuvieron mayores valores en la relación de $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{2+}$, lo que a su vez genera vacancias de oxígeno en el material favoreciendo la concentración de portadores de carga, mejorando así el comportamiento fotoelectroquímico.

Recientemente se han diseñado fotocátodos realizando modificación en su nanoestructura, esto con el objetivo de aumentar el área superficial (aumentando así los sitios activos en donde se lleva a cabo la reacción), además de disminuir la distancia de difusión de los portadores de carga para alcanzar la interface fotocátodo/electrolito. Nasori *et al.*, modificaron la estructura del fotocátodo mediante la formación de nanopilares, mejorando la corriente de $-0,5$ a $-1,50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a $0,58 \text{ V}$ vs Ag/AgCl e igualmente la magnitud de fotocorriente mejoró de $-0,45$ a $1,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en pruebas de estabilidad realizadas a $-0,4 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (Nasori et al., 2019). También se han diseñado fotocátodos en forma de dendritas alcanzando corriente de $0,83 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a $0,25 \text{ V}$ vs RHE (Q. Zhang, Zhai, Lin, Zhao, & Diao, 2021)

Otra de las estrategias de mejoras empleadas en fotocátodos es la formación de heterouniones, que permiten mejorar la transferencia de los portadores de carga debido a la posición de las bandas de los semiconductores involucrados. Éste es el caso de la heterounión entre el CuBi_2O_4 y el CuO . De acuerdo con los diferentes reportes, la banda de conducción del CuO se encuentra aproximadamente $0,65 \text{ eV}$ por encima de la banda de conducción de CuBi_2O_4 , lo que permite la transferencia de electrones del CuO hacia el CuBi_2O_4 , mejorando tanto desempeño como estabilidad del fotocátodo (Pulipaka et al., 2020). En la tabla 2 se presentan algunos resultados de investigaciones realizadas con relación a esta heterounión, con la densidad de fotocorriente máxima

alcanzada al potencial indicado en la tabla. Incluso en los casos en los que el bismutato de cobre ejerce como segunda capa, se logró mejorar la densidad de corriente.

Tabla 2 Heterouniones entre CuBi_2O_4 y CuO

Referencia	Fotocátodo	Densidad de corriente [mA/cm^2]	Potencial
(Patil, Kelkar, Naphade, & Ogale, 2014)	$\text{CuO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$	0,6	0,2 V vs RHE
(Park et al., 2014)	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Pt}$	0,15	0,4 V vs RHE
	CuO/Pt	0,5	
	$\text{CuO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Pt}$	0,7	
(Z. Zhang et al., 2019)	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$	1,17	0,58 V vs RHE
(Pulipaka et al., 2020)	CuBi_2O_4	0,3	0,1 V vs RHE
	CuO	1,05	
	$\text{CuO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$	0,9	
(Monny et al., 2020)	CuBi_2O_4	0,67	0,6 V vs RHE
	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$	1,49	0,6 V vs RHE

De la anterior información se destaca el trabajo realizado por Monny et al, ya que en él se obtuvo la mayor densidad de corriente ($1,49 \text{ mA}/\text{cm}^2$) reportada hasta el momento para sistemas de fotocátodos basados en CuBi_2O_4 . Esta mejora se obtuvo no solamente por la heterounión de los dos semiconductores, sino además, se diseñó una estructura porosa en dos dimensiones lo que conlleva a la mejora del desempeño fotoelectroquímico (Monny et al., 2020), contribuyendo al estudio del impacto de la presencia de Cu^{1+} o CuO . Oropeza *et al* también realizaron un estudio sobre el CuBi_2O_4 al someterlo a un pretratamiento de iluminación antes de pruebas fotoelectroquímicas, este tratamiento aumentó la presencia del cobre reducido e impactó de manera positiva en la densidad de corriente fotogenerada (Oropeza, Feleki, Zhang, Hensen, & Hofmann, 2019).

Finalmente, es importante mencionar que, a pesar de las mejoras, diferentes trabajos han demostrado que el fotocátodo de CuBi_2O_4 desnudo tiende a experimentar altas tasas de recombinación y/o presenta defectos que actúan como trampa de portadores de carga, disminuyendo considerablemente la cantidad de electrones que alcanzan la interfase electrodo/electrolito, además de experimentar fotocorrosión durante el proceso fotoelectroquímico (Z. Zhang et al., 2020). Recientemente Song, L *et al* realizaron medidas de espectrometría diferencial de masas electroquímica (DEMS) sobre un fotocátodo de CuBi_2O_4 desnudo, encontrando que a pesar de la corriente fotogenerada no se detectó hidrógeno durante las pruebas, por lo tanto los autores plantean que la densidad de fotocorriente se debe a la fotocorrosión del material (Song et al., 2020). Tal problema puede ser abordado mediante el recubrimiento del fotocátodo con semiconductores tipo n de amplia brecha entre las bandas (Jie Yang et al., 2018).

1.5. Película protectora de óxidos metálicos

Para evitar fotocorrosión en el material, se ha utilizado la hetero-unión con semiconductores tipo n con un mayor ancho de banda, como son SnO_2 y TiO_2 (Moniz, Shevlin, Martin, Guo, & Tang, 2015). Este mecanismo no solo protege al electrodo al evitar la fotocorrosión, a su vez, estabiliza la corriente en el tiempo. Al entrar en contacto un semiconductor tipo p con una película delgada de un semiconductor tipo n (Fig. 5), se promueve la migración, con mínimas restricciones, de los electrones generados en el fotocátodo hasta la interfase fotocátodo-electrolito, igualmente se evita que los huecos se dirijan a la superficie del electrodo, donde podrían llevar a cabo reacciones parasitas que disminuyen la eficiencia del sistema. Esta estrategia da como resultado una menor tasa de recombinación del par electrón-hueco dentro del material absorbedor de luz (CuBi_2O_4 , en este caso), dando mayor estabilidad al electrodo (Y. Wang, Wang, & He, 2021)

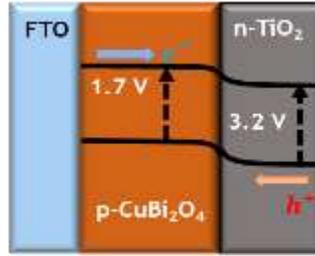


Figura 5 Mecanismo de operación entre CuBi_2O_4 y TiO_2 . Adaptado de (Zhu et al., 2018)

Para asegurar que la heterounión va a generar un efecto pasivante sobre el fotocátodo se debe cumplir con diferentes condiciones: i) el valor del nivel de Fermi de la película protectora debe ajustarse con el del fotocátodo a fin de minimizar barreras de Schottky, ii) debe existir una apropiada alineación entre las bandas de conducción y valencia para permitir el paso de los portadores de carga, y iii) la película protectora debe ser estable en la ventana de potencial de trabajo (Z. Zhang et al., 2020). El TiO_2 es un semiconductor tipo n que ha sido usado como capa protectora para diferentes semiconductores de bajo band-gap como lo son: p-InP, fotocátodos basados en silicio y Cu_2O (Ros et al., 2017; Song et al., 2020; Z. Zhang et al., 2020). En la tabla 3 se encuentran algunos de los trabajos que se han reportado empleando dióxido de titanio como recubrimiento sobre el bismutato de cobre. Es importante resaltar que en la mayoría de los estudios no se obtuvieron mejoras significativas en la densidad de fotocorriente máxima alcanzada en pruebas de voltamperometría, con la película de TiO_2 con un máximo de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ (Yang et al., 2018); alcanzando incluso, en algunos casos, menores valores de fotocorriente (Song et al., 2020; Z. Zhang et al., 2020). No obstante, se han obtenido mejoras en la estabilidad de la fotocorriente, bajo pruebas de cronoamperometría. Yang *et al* reportaron la estabilización de la densidad de corriente en el tiempo, sin ninguna disminución de la corriente durante los primeros 30 min, mientras que Wei *et al* lograron mantener el 90% de la densidad de corriente durante 83 minutos, lo que

representó una mejora ya que el CuBi_2O_4 disminuyó el 60% de su fotocorriente en el mismo intervalo de tiempo.

Tabla 3 Heterouniones entre CuBi_2O_4 y TiO_2

Referencia	Fotocátodo	Densidad de corriente [mA/cm ²]	Potencial	Densidad de corriente en cronoamperometría [mA/cm ²]
(Zhu et al., 2018)	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Pt}$	0,22	0,6 V vs	0,2
	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Pt}$	0,35	RHE	0,4
(Yang et al., 2018)	CuBi_2O_4	0,7	0,25 V vs	0,20
	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	0,8	RHE	0,28
(Wei et al., 2019)	CuBi_2O_4	0,27	0,2 V vs	0,1
	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{ZnS}/\text{P25}^*$	0,55	RHE	0,35
(Song et al., 2020)	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{RuO}_x$	0,04	0 V vs RHE	--
(Q. Zhang, Zhai, Lin, Zhao, & Diao, 2021)	CuBi_2O_4	0,83		0,3
	$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$	0,90	0,2 V vs RHE	0,5

* P25: Mezcla mixta de dióxido de titanio de fases cristalinas de anatasa y rutilo

De acuerdo con investigaciones previas, no se notan mejoras apreciables con el TiO_2 o incluso se presentan disminución de la fotocorriente, debido a que el nivel de fermi del dióxido de titanio (3,67-4,3 eV) se encuentra en un valor inferior al del CuBi_2O_4 (4,6-4,7 eV) (Z. Zhang et al., 2020) por lo que no permite que los portadores de carga se transporten libremente. Por otra parte Song, et al, realizaron estudios para determinar el comportamiento de los portadores de carga durante el desempeño electroquímico para películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ encontrando que después de que los portadores de carga son excitados, los huecos y electrones son atrapados en la interfase $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, lo que es perjudicial para el desempeño del material ya que aumenta la tasa de recombinación de los electrones evitando el incremento de la fotocorriente (Song et al., 2020).

Como método de solución de tal problema, se han encontrado mejoras significativas en su desempeño introduciendo capas amortiguadoras entre el fotocátodo y el dióxido de titanio, estrategia que ha sido previamente estudiada en el Cu_2O añadiendo una película de óxido de zinc mejorando densidad de fotocorriente y estabilidad (Morales-Guio, Tilley, Vrubel, Grätzel, & Hu, 2014). Para el CuBi_2O_4 también se ha realizado el estudio introduciendo una película amortiguadora de ZnSe mejorando la densidad de corriente de 0,27 a 0,6 mA/cm^2 a 0,2 V vs RHE, en comparación con el fotocátodo $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{P25})$ (Wei et al., 2019). Recientemente, Song et al evaluaron la implementación de CdS , BiVO_4 y Ga_2O_3 como capas amortiguadoras, encontrando que la muestra con CdS presentaba mejor comportamiento, ya que la alineación de sus banda de conducción en el sistema permitía la transferencia de electrones hacia la interfase con el electrolito, y aunque, debido a defectos de trampas electrónicas, promovían que electrones se quedaran atrapados en la interfase $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CdS}$, esto no impedía la transferencia de electrones, mientras que con TiO_2 , BiVO_4 y Ga_2O_3 los defectos tienden a atrapar huecos, considerando este comportamiento como la principal causa de la recombinación (Song et al., 2020).

Sin embargo, después de mejorar propiedades como la absorción y resistencia a la fotocorrosión, otra de las características que deben ser mejoradas en un fotoelectrodo es: el potencial al cual se da inicio la reacción, ya que esto determina el voltaje adicional que se debe aplicar para que ocurra la reacción. Con el objetivo de disminuir la polarización, se ha propuesto la deposición de electrocatalizadores sobre los electrodos.

1.6. Electrocatalizadores de la reacción de reducción del agua

Los electrocatalizadores han sido usados en electroquímica y fotoelectroquímica con el propósito de disminuir el sobrepotencial (energía adicional) de la reacción de evolución de hidrógeno (Tabla 4), generando centros activos que aceleran la velocidad de reacción ya que proveen sitios de captura

para las cargas fotogeneradas, brindando sitios de reacción para llevar a cabo la reducción de los protones o del hidrógeno (Jinhui Yang, Wang, Han, & Li, 2013). Uno de los catalizadores más usados es el Pt (Cao et al., 2016), ya que presenta un excelente desempeño y estabilidad, sin embargo, los metales nobles no son viables económicamente debido a su alto costo. Por ello, se han propuesto como catalizadores metales de transición abundantes como Ni, Co, W, Mo (Fan, Huang, Wang, Mi, & Shen, 2018; McKone et al., 2011; Morales-Guio et al., 2014), siendo los dos últimos los más estudiados en forma de compuestos sulfurados.

Tabla 4 Impacto de la modificación de fotocátodos con electrocatalizadores, sobre el potencial de inicio de corriente

Electrodo/Catalizador	Potencial de Inicio	Ref.
Si	-0,2 V vs RHE	<i>Fan, 2018</i>
Si/WS₂	0,32 V vs RHE	
Si/Ti/Co-W-S	0,36 V vs RHE	
FTO/CuBi₂O₄	1,25 V vs RHE	<i>Kang, 2016</i>
FTO/CuBi₂O₄/Ag	1,26 V vs RHE	
FTO/CuBi₂O₄	0,6 V vs NHE	<i>Park, 2014</i>
FTO/CuBi₂O₄/Pt	0,8 V vs NHE	
FTO/CuO	0,42 V vs NHE	
FTO/CuO/Pt	0,6 V vs NHE	

Los sulfuros de Tungsteno (WS_2) y de Molibdeno (MoS_2) pertenecen a los calcogenuros de metales de transición al mismo tiempo que ambos presentan estructura cristalina hexagonal con parámetros de red similares (Persson, 2016), son electrocatalizadores que se han empleado con mayor frecuencia en electroquímica y fotoelectroquímica para la reacción de evolución de hidrógeno. De acuerdo con estudios realizados el ΔG_{H} para los planos basales de MoS_2 y WS_2 son 1,86 y 2,23 eV respectivamente por lo cual se consideran sitios inertes para llevar a cabo la reacción

de reducción de las moléculas de agua (H. Wang et al., 2018), por otra parte los sitios de borde de ambas estructuras presentan valores de ΔG_H de -0,61 y -0,14 eV (H. Wang et al., 2018), por lo tanto al presentar valores negativos indican que pueden llevar a cabo la reacción de manera espontánea es así considerando estos últimos como los sitios activos de los catalizadores.

Una de las estrategias para mejorar el desempeño de los electrocatalizadores es mediante el dopaje, de esta forma se pueden aumentar los sitios activos o mejorar la conductividad del catalizador (Zou & Zhang, 2015), Fan *et al.*, 2018 demostraron sobre un sistema de n-p-Si/TiO₂/CoWS, que la capa de TiO₂ aumentó la estabilidad de los componentes, pasando de 69 horas a siete días, evitando problemas de fotocorrosión del semiconductor, así como también le brindó mayor estabilidad al electrocatalizador, evitando su oxidación por efecto de la luz. Adicionalmente éste y otros estudios (Fan et al., 2018; Zou & Zhang, 2015), han indicado que la adición de Níquel o Cobalto a electrocatalizadores de WS₂ disminuye el sobrepotencial necesario para la reacción de evolución de hidrógeno, y mediando el dopaje de W a MoS₂ se obtienen mejores valores en cuanto a su evaluación como catalizador, mejorando el potencial de inicio de corriente en comparación de los dos sulfuros sin dopaje (H. Wang et al., 2018). Resulta entonces de interés, llevar a cabo la síntesis de sulfuros mixtos de WS₂ y MoS₂, para desarrollar una familia de electrocatalizadores eficientes para mejorar el desempeño de los fotocátodos de CuBi₂O₄.

Hasta la fecha, los fotocátodos de CuBi₂O₄, han sido modificados con películas de TiO₂ para mejorar su estabilidad, o con partículas de Au, Pt o Ag (Y. H. Choi et al., 2017; Hahn et al., 2012) para mejorar la cinética de reducción del agua; sin embargo, no ha sido estudiado con otros tipos de catalizadores diferentes a metales nobles, ni se han empleado ambas modificaciones de manera simultánea con la finalidad de mejorar el desempeño fotoelectroquímico del CuBi₂O₄. La hipótesis que motivo el desarrollo de la presente investigación es la formación de películas multicapa de FTO/CuBi₂O₄/TiO₂/W_xMo_{1-x}S₂

llevará a la obtención de fotocátodos con mejora significativa en su desempeño fotoelectroquímico con absorción de luz en el espectro visible debido a: la absorción de fotones con energía mayor a 1,6 eV favorecido por la capa de CuBi_2O_4 , el incremento de la estabilidad y separación de los portadores de carga ofrecido por la capa de TiO_2 , y el mejoramiento de la cinética de reducción de agua a hidrógeno, debido a la modificación de la superficie externa con partículas de electrocatalizadores basados en $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

- Desarrollar electrodos de FTO- CuBi_2O_4 modificados superficialmente con películas delgadas de TiO_2 y partículas de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ para mejorar su desempeño en la producción fotoelectrocatalítica de hidrógeno.

2.2. Objetivos específicos

- Obtener fotocátodos de FTO- CuBi_2O_4 modificados mediante la deposición de películas delgadas de TiO_2 para mejorar la separación de los portadores de carga y proteger el material frente a la fotocorrosión.
- Modificar los fotocátodos de FTO- CuBi_2O_4 - TiO_2 por medio de la deposición de partículas de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ para disminuir el sobre potencial de la reacción de evolución de hidrógeno.
- Emplear técnicas electroquímicas para determinar el impacto de las modificaciones realizadas ($\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$) al FTO- CuBi_2O_4 sobre su desempeño y estabilidad durante la reducción fotoelectrocatalítica del agua.

3. Metodología

A continuación, se describen las etapas y actividades metodológicas que se llevaron a cabo en esta investigación, las cuales permitieron el cumplimiento de los objetivos planteados. En la Figura 6 se presenta el esquema de metodología general con las etapas principales del proyecto.

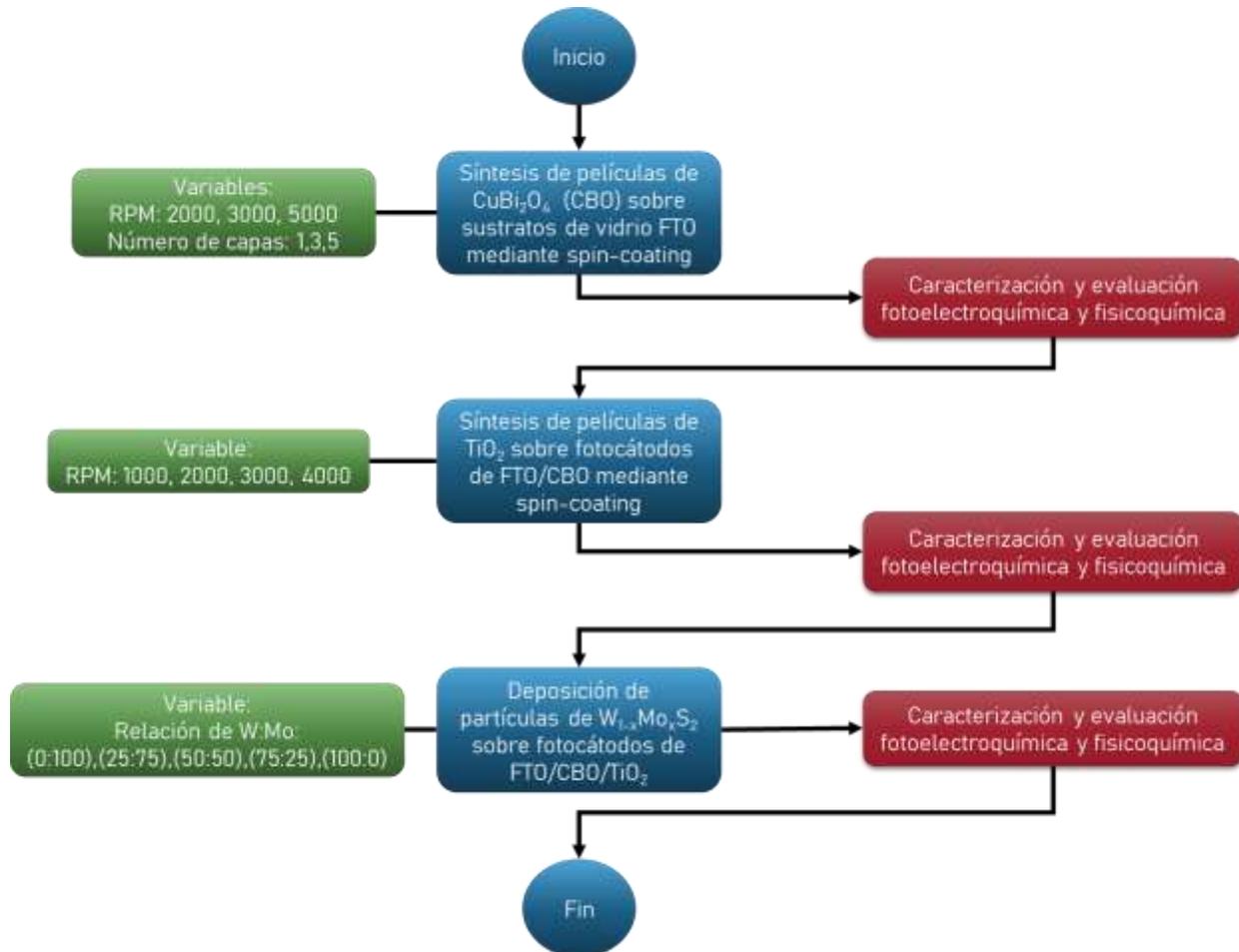


Figura 6 Esquema metodología del proyecto

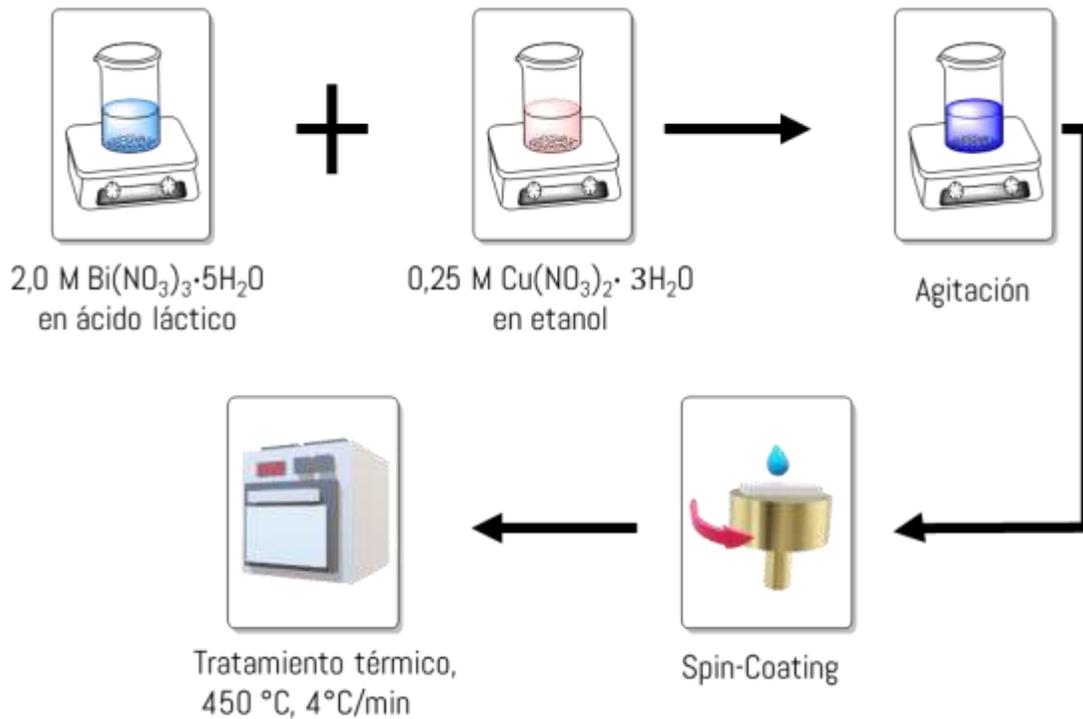
3.1. Fabricación de fotocátodos de $\text{FTO-CuBi}_2\text{O}_4$

Las películas de bismutato de cobre se sintetizaron a través del proceso sol-gel (ver Figura 7). Para la preparación del sol precursor se partió de dos soluciones: la primera se obtuvo disolviendo 970 mg de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1 mL de ácido láctico, para obtener una concentración 2,00 M; y la

segunda, disolviendo 241 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 4 mL de etanol para obtener una concentración 0,25 M. Cada solución se mantuvo en agitación durante 1 h, luego de tal tiempo se mezclaron. El sol así formado se mantuvo bajo agitación durante 26 h a temperatura ambiente.

Para la deposición del sol precursor sobre los sustratos se utilizó la técnica spin coating. Tales sustratos consistieron en láminas de vidrio FTO (Aldrich) con dimensiones de 1x2 cm, las cuales se sometieron previamente a un proceso de limpieza con baños de ultrasonido en el siguiente orden: agua destilada, etanol, acetona, y alcohol isopropílico, durante 15 minutos cada uno. Posteriormente, se depositaron 50 μL del sol precursor sobre los sustratos, a velocidades de rotación de 2000, 3000 y 5000 rpm, con aceleración de 100 rpm/s y manteniendo la velocidad máxima durante 60 s. Además, se estudió la variable número de capas en sus niveles 1, 3 y 5. Después de la formación de la primera capa, los sustratos se llevaron a secado en plancha de calentamiento a 60 °C durante 15 minutos, seguido de secado durante 5 minutos a 100 °C para promover la eliminación de los solventes. Posteriormente, se depositó la siguiente capa, repitiendo el proceso anterior para depositar una capa nueva. Para delimitar el área fotoelectroquímica de trabajo, antes de realizar el secado de cada capa se llevó a cabo una limpieza con acetona de la mitad del área depositada, es decir dejando un área de trabajo de 1x1 cm^2 .

Una vez se obtuvieron las películas, se llevaron a la mufla para someterlas a un tratamiento térmico de dos etapas. La primera etapa consistió en llevar la muestra a 120 °C durante 1 hora, y en la segunda, la temperatura se incrementó nuevamente hasta alcanzar 450 °C sosteniendo dicha temperatura durante 2 horas. En ambas etapas se empleó una rampa de calentamiento de 4 °C/min.

Figura 7 Esquema de síntesis de fotocátodos de FTO/CuBi₂O₄

3.2. Fabricación de fotocátodos de FTO/CuBi₂O₄/TiO₂

Para la obtención de la segunda capa semiconductor (TiO₂) nuevamente se utilizó el proceso sol-gel y la técnica spin-coating. Para la preparación del sol precursor se siguió la metodología propuesta por Castellanos et al., 2016 (Ver Fig. 8), la cual inicia con la preparación de dos soluciones: una con 5 mL de isopropóxido de titanio y 5 mL de isopropanol, mientras que la segunda está compuesta de 30 mL de HNO₃ (0,2 M) y 4 mL de acetilacetona. Tales soluciones se mezclaron y se mantuvieron bajo agitación durante 12 h a temperatura ambiente.

Se depositaron 50 μL de sol sobre los sustratos (FTO-CuBi₂O₄), utilizando diferentes revoluciones por minuto (1000, 2000, 3000, 4000). Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 450°C , $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para descomponer los precursores y favorecer la cristalización de la fase anatasa (Zhu et al., 2018).

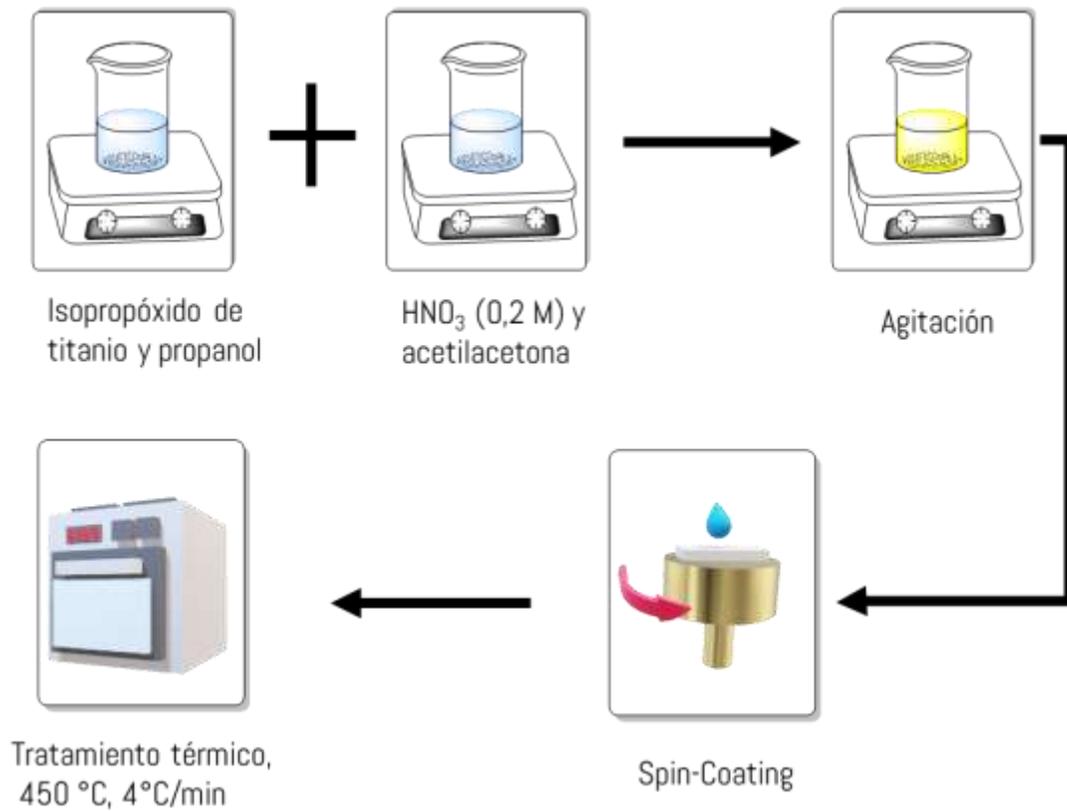


Figura 8 Esquema de síntesis de fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

3.3. Fabricación de fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

La segunda modificación del bismutato de cobre consistió en la adición de partículas catalizadoras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, preparadas con diferentes relaciones molares W: Mo: 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 y 100:0 y designadas como S_1 , S_2 , S_3 , S_4 y S_5 , respectivamente. Las partículas de los electrocatalizadores se obtuvieron con base en la metodología de Thomazeau et al., 2001, iniciando la preparación con soluciones de 10 mL de agua desionizada y cantidades estequiométricas para 100 mg de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ de los precursores $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ y $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Una vez disueltos, se mantuvieron bajo agitación y calentamiento a 80°C durante 4 h (Fig. 9). El polvo resultante se sometió a tratamiento térmico a 700°C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno.

La deposición de los catalizadores se realizó por medio de la técnica *drop-casting* (Ver Fig. 9). Inicialmente, se preparó una suspensión madre con 10 mg de catalizador, 100 μL de Nafión, 400 μL de etanol y 500 μL de agua desionizada y se mantuvo en un baño de ultrasonido por cerca de 1 h, se agregaron 12 μL de tal suspensión sobre los fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. La adición de volúmenes mayores llevó a una disminución en las fotocorrientes generadas. Posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente.

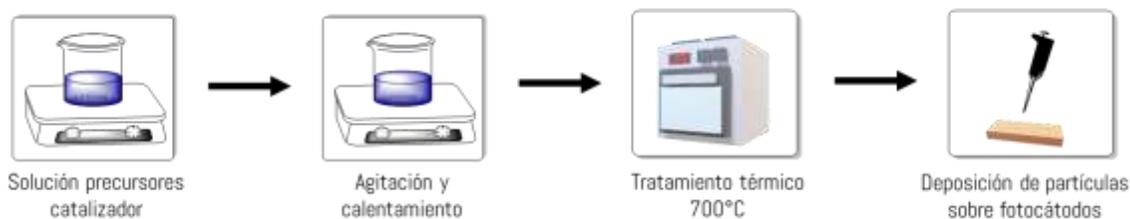


Figura 9 Esquema de síntesis de fotocátodos de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

3.4. Caracterización de propiedades morfológicas, ópticas y composicionales

La morfología superficial de los fotocátodos obtenidos se evaluó a través de microscopía electrónica de barrido con un equipo QUANTA FEG 650, con condiciones de alto vacío, y voltaje de aceleración de 15 kV. La técnica se complementó con un detector EDAX APOLO X a una resolución de 126, 1 eV para obtener información semicuantitativa acerca de la composición de los fotocátodos. Además, con el fin de caracterizar la composición de los materiales desarrollados en el presente trabajo, se empleó espectroscopia de fotoelectrones inducido por rayos X (XPS), técnica que permite hacer un análisis de la composición elemental de la superficie de sólidos, brindando información de la composición atómica y los estados de oxidación de los elementos químicos analizados. Para esto se utilizó un equipo marca K-Alpha + de Thermo Scientific Co. provisto con una fuente de rayos X monocromática $\text{Al-K}\alpha$.

Las propiedades estructurales de los materiales sintetizados se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro D8 Advance (Bruker) en el rango angular de 5° a $70^\circ/2\theta$ con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 20 mA). Para los análisis Raman y UV-vis de los catalizadores en polvo se empleó un espectrómetro Raman Thermo Scientific DRX y un láser de estado sólido a 532 nm (5 W) como fuente de excitación y un espectrofotómetro UV-vis Varían, Cary 50 respectivamente.

Para la caracterización de los diferentes recubrimientos de los fotocátodos ($\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4$, $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, y $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$) se usó un Microespectrofotómetro CRAIC 20/30 PVTM, el cual permite tomar micrografías a diferentes aumentos 10X, 20X y 100X. Mediante este equipo es posible tomar espectros Raman (láser de 785 nm) para obtener información en la identificación de los enlaces del material en zonas particulares de la muestra. Así mismo, permitió emplear la espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis), en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm, para obtener información de las propiedades ópticas del material y el band gap de los semiconductores.

3.5. Caracterización fotoelectroquímica de los fotocátodos

Las pruebas fotoelectroquímicas se realizaron en una celda típica de tres electrodos, empleando los fotocátodos sintetizados como electrodo de trabajo (área geométrica de 1 cm^2). Como contraelectrodo se usó una barra de grafito (99.999%) y, como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (3 M NaCl). Adicionalmente, se empleó una solución acuosa de K_2SO_4 (0.3 M) como electrolito soporte, con un pH de 6,53. Para los ensayos fotoelectroquímicos, se empleó una lámpara de xenón de 300 W como fuente de luz, iluminando el electrodo de trabajo por la parte posterior de la película, es decir a través de la cara no conductora del FTO. Antes de iniciar cada ensayo, el electrolito se burbujeó con Ar durante 10 min para eliminar el oxígeno disuelto.

Para la determinación del comportamiento semiconductor de las películas, y el cálculo del flat band de los semiconductores, se realizó el análisis Mott-Schottky. En una etapa inicial se realizó la medición a diferentes frecuencias, en el rango de 20000 a 100 Hz, con el fin de encontrar el rango de frecuencias en el cual el *flat band* constante independiente de la frecuencia de medición. Se seleccionó el rango de frecuencias de 1000 a 100 Hz la medición de los materiales. Adicionalmente, se realizó la medida del potencial de circuito abierto iluminando el fotocátodo de manera intermitente cada 60 segundos durante 10 minutos, seguido de 10 min en oscuridad para determinar el comportamiento de los portadores de carga bajo iluminación. Así mismo, el desempeño de los materiales se evaluó midiendo la densidad de fotocorriente mediante voltamperometría de barrido lineal on-off a velocidad de 5 mV/s e interrupción de luz cada 5 segundos, mientras que para estudiar la estabilidad del material se realizaron pruebas cronoamperométricas a 0.0 V vs RHE con iluminación intermitente cada 30 segundos durante 30 minutos. Finalmente, se obtuvieron espectros de impedancia electroquímica (EIS) en condiciones de iluminación, con el fin de evaluar el impacto que tuvieron las diferentes modificaciones de los fotocátodos sobre los procesos involucrados en la transferencia de carga en la interfase fotocátodo/electrolito.

Todas las corrientes reportadas en el presente trabajo se normalizaron teniendo en cuenta el área geométrica de los electrodos ya que emplear una aproximación para determinar el área electroactiva en la oscuridad puede llevar a errores adicionales, debido a que bajo iluminación se modifica el área electroactiva del fotocátodo y no se puede acceder mediante mediciones de capacitancia, proceso comúnmente empleado para evaluar el área electroactiva de electrocatalizadores.

Para facilitar la comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo y los reportados previamente, los potenciales de trabajo se convirtieron a escala V vs RHE, mediante la fórmula:

$$E(\text{RHE}) = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,059\text{pH} + E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$$

$E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, para el electrodo de referencia usado es 0,220:

$$E(\text{RHE}) = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,059\text{pH} + 0,220 \rightarrow E(\text{RHE}) = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + \mathbf{0,60527}$$

4. Análisis de resultados

4.1. Efecto de las variables de síntesis de los recubrimientos de CuBi_2O_4 , número de capas y velocidad de rotación, en sus propiedades

4.1.1 Caracterización morfológica. En la Fig. 10 se muestra la imagen SEM de vista superior de una película de CuBi_2O_4 tomadas a diferentes aumentos, depositada a 2000 revoluciones por minuto y tres capas sobre el vidrio FTO. En la Fig. 10a se observa que el recubrimiento no se forma de manera homogénea, sino que se rompe formando grietas y regiones aisladas de CuBi_2O_4 esto es debido a la eliminación de los solventes, ya que mientras el etanol posee un punto de ebullición bajo (78°C) el del ácido láctico es mayor (122°C) generando variaciones en el espesor del recubrimiento, además de contracción de la película en diferentes áreas debido a que no se elimina por completo el solvente durante el tiempo de rotación (Barrows et al., 2014). Así mismo, los defectos creados durante la formación de la primera capa se convierten en obstrucciones para el desplazamiento del sol de las capas posteriores (Pham & Boellard, 2002). Por otra parte, a mayores aumentos, Fig. 10d, se observa que la película está compuesta de agregados submicrométricos que dan la apariencia de una estructura porosa, además la vista frontal

(Apéndice A) muestra que las partículas se presentan a lo largo del grosor de la película y que el grosor es de aproximadamente 335 nm.

Además, el microanálisis EDS de la película (Apéndice A y tabla 5) permitió comprobar la presencia de bismuto y cobre en su composición. Tal análisis semicuantitativo indicó una relación atómica Bi/Cu de aproximadamente 1.5, es decir estequiométricamente la proporción es cercana al CuBi_2O_4 , sin embargo, se encuentra mayor cantidad de cobre en relación con el bismuto, lo que podría indicar la presencia de Cu^{+1} como se detallará más adelante. Otros autores han relacionado la presencia de Cu^{+1} con vacancias de oxígeno en el material (M. Li et al., 2020; Jie Yang et al., 2018). Sin embargo, el análisis EDS es una técnica semicuantitativa que no permite determinar la composición exacta del compuesto, para ello se requiere de técnicas como espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF).

Tabla 5 Composición atómica de película de CuBi_2O_4 a 2000 RPM y 3 capas

Elemento	%At	Elemento	%At
O	37,06	C	3.07
Bi	29,71	Sn	2,90
Cu	20,04	Ca	1,39
Si	5,83		

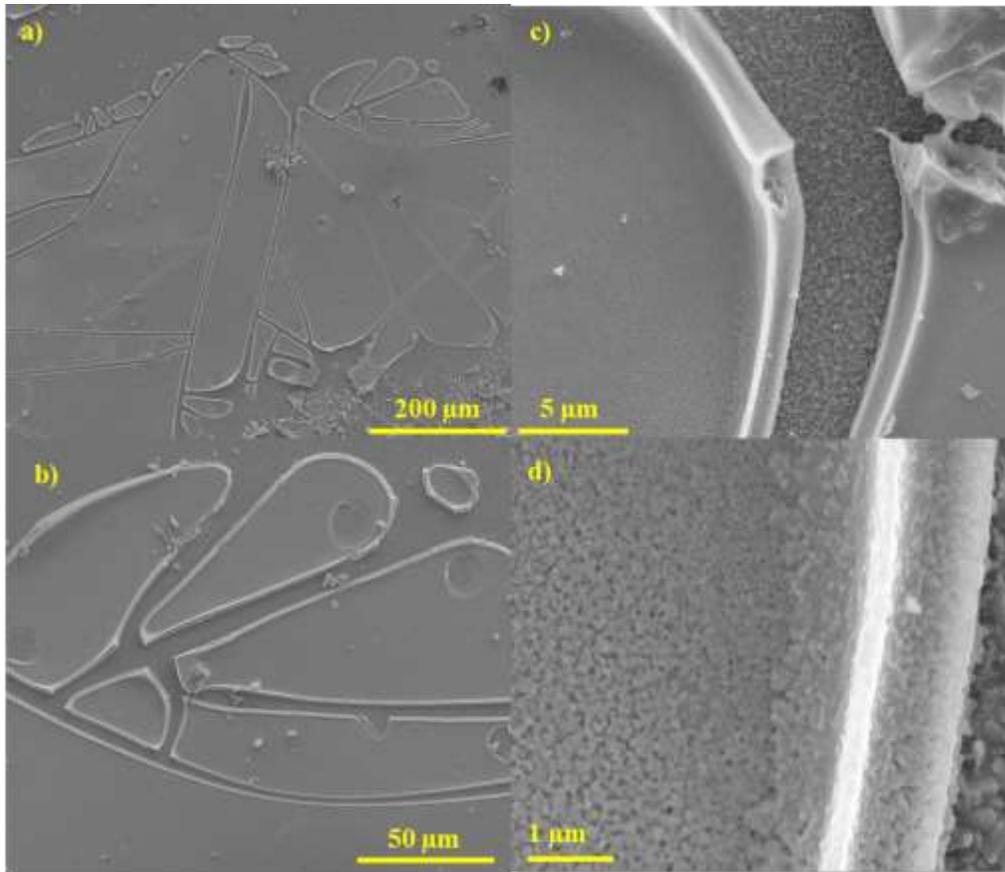


Figura 10 Imágenes SEM (a-d) de una película de CuBi_2O_4 sintetizada a 2000 RPM y tres capas, tomadas a diferentes aumentos: 400X (a), 1600X (b), 13000X (c), 50000X (d)

4.1.2 Caracterización estructural. Con el objetivo de determinar la fase cristalina de las películas, se realizaron análisis DRX y Raman a fotocátodos de CuBi_2O_4 a 2000 RPM y 3 capas. En la Fig. 11a se encuentra el patrón de difracción de rayos X, encontrándose correspondencia con los patrones de referencia del CuBi_2O_4 (Kusachiita, PFD# 00-042-0334) y del SnO_2 (Cassiteriita, PFD# 00-046-1088). El difractograma se ajusta con la fase cristalina del CuBi_2O_4 con picos intensos a $20,88^\circ$, $28,05^\circ$ y $46,72^\circ$ los cuales son asignados a los planos (2 0 0), (2 1 1) y (4.1 1) respectivamente (Fuxian Wang, Septina, et al., 2017). La fase cristalina corresponde a una estructura tetragonal con planos de CuO_4 que se encuentran alrededor del eje c y en medio de los planos se encuentran los átomos de Bi unidos a seis átomos de O cada uno, formando un

romboedro entre ellos. Los parámetros de la red calculados con los picos de $20,88^\circ$ y $46,72^\circ$ son de $a = 8,50 \text{ \AA}$ y $c = 5,80 \text{ \AA}$; valores similares a los reportados anteriormente en la literatura (Berglund et al., 2016), el SnO_2 identificado proviene de la película del vidrio FTO, cabe resaltar que no se encontró otra fase en la película.

Anteriormente se ha reportado la formación de CuO durante la síntesis del CuBi_2O_4 , por lo que se analizó el difractograma en la región de 34° a 40° , zona en donde se encuentran los picos más intensos para la estructura cristalina monoclinica de CuO de acuerdo con el patrón PDF # 48-1548 (Ver Fig. 11c) (Figueira et al., 2017). Para la muestra de FTO/ CuBi_2O_4 no se aprecia ninguna señal en esta región atribuible a la formación de CuO , solo se identificó un ligero aumento en la intensidad de la señal a $38,7^\circ$, debido al traslape de señales del CuBi_2O_4 y el SnO_2 .

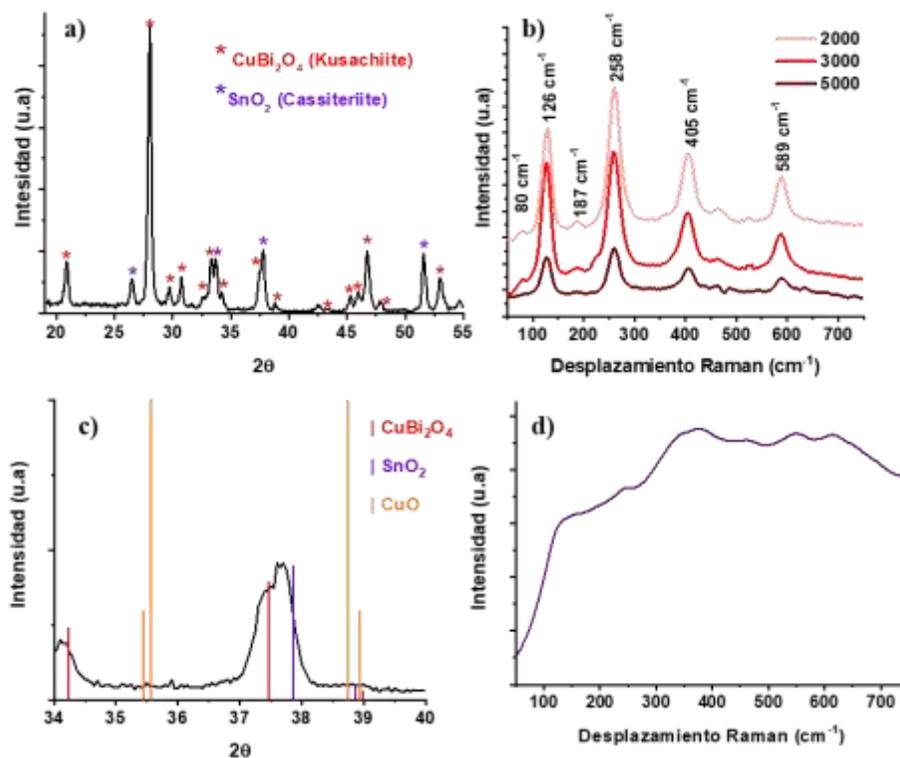


Figura 11 Patrón de difracción de rayos x (a) y espectro Raman (b) de película de CuBi_2O_4 con 3 capas a 2000, 3000 y 5000 RPM. (c) Ampliación del patrón de difracción de rayos X de película de CuBi_2O_4 en el rango 34 a 40° . (d) Espectro Raman de vidrio FTO

En la Fig. 11b se observan los espectros Raman de películas de CuBi_2O_4 preparadas con tres capas a 2000, 3000 y 5000 RPM, los cuales presentan la seis bandas características del CuBi_2O_4 , la banda a 80 cm^{-1} está relacionada con la vibración del romboedro de Bi, los picos a 126 cm^{-1} , 258 cm^{-1} y 589 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de los planos de CuO_4 , mientras la banda pequeña a 187 cm^{-1} corresponde a los movimientos de los enlace Cu-Cu, y finalmente las vibraciones de Bi-O se reflejan en la banda a 405 cm^{-1} (Yuvaraj, Karthikeyan, Kalpana, Lee, & Selvan, 2016). Por consiguiente, se puede confirmar la obtención de la estructura cristalina (Kusachitta) del Bismutato de cobre sin ninguna otra fase o especie.

En las Figuras 11b y 11d se presentan los espectros Raman de las películas de CuBi_2O_4 y del vidrio FTO, respectivamente. En este último se distinguen señales de baja intensidad que corresponden al FTO, como dos señales aproximadamente a 467 cm^{-1} y 621 cm^{-1} correspondientes a los modos A_{1g} y B_{2g} , relacionadas con las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces Sn-O (Adjimi, Zeggar, Attaf, & Aida, 2018). Así como una banda alrededor de 240 cm^{-1} , la cual ha sido poco estudiada pero se ha relacionado con modos de fonón óptico del SnO_2 (Ferreira, Santos, Bonacin, Passos, & Pocrifka, 2015).

4.1.3 Propiedades ópticas. Se realizaron mapeos de absorbancia a cada una de las películas con ayuda de un microespectrofotómetro CRAIC 20/30 PVTM, con el cual se tomaron medidas de Uv-vis y micrografías a un aumento de 10X en un área de $1,96\text{ mm}^2$, y se realizó una reconstrucción 3D de los perfiles de absorbancia a 325 nm , ya que es aproximadamente la longitud de onda a la que se encontró una máxima absorbancia en de todos los recubrimientos de CuBi_2O_4 .

En la Fig. 12 se presentan las reconstrucciones 3D de los perfiles de absorbancia de las películas de CuBi_2O_4 a 2000, 3000 y 5000 RPM con 3 capas de recubrimiento junto con sus micrografías. Si consideramos la presencia de máximos y mínimos en los valores de absorbancia como defectos

en las películas, que implican acumulación de material o ausencia del mismo, respectivamente; entonces los perfiles de absorbancia podrían correlacionarse con la homogeneidad de las películas formadas. Respecto a las diferentes variables de velocidad de rotación y número de capas, a menor RPM el perfil de absorbancia es más heterogéneo debido a la mayor formación de defectos como acumulación de material o zonas sin recubrimiento, en contraste con la película a 5000 RPM para la cual se obtienen películas más homogéneas. Esta tendencia se mantiene al aumentar el número de capas (Apéndice B). Esta menor presencia de defectos con el incremento de la velocidad de rotación ocasiona que el promedio de absorbancia de la película también sea mayor. Por lo que podemos inferir que a medida que se incrementa la velocidad de rotación para la formación de las películas de CuBi_2O_4 sobre el FTO, obtendremos electrodos capaces de coleccionar una mayor proporción de la luz que incidirá sobre estos.

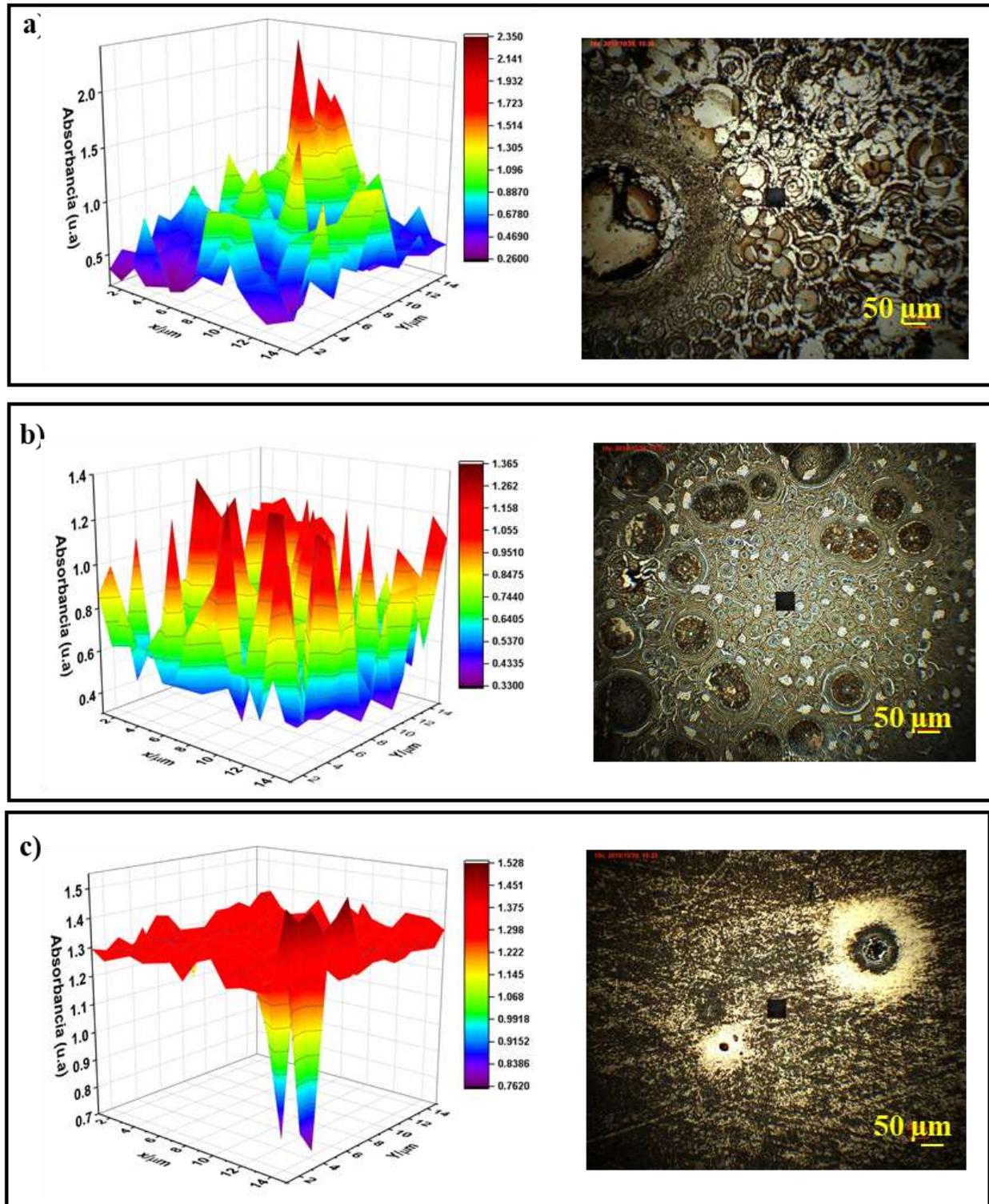


Figura 12 Mapeo de superficie de absorbancia a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías, 3 capas a 2000 (a), 3000 (b), 5000 (c) RPM

En la Fig. 13a se tiene el espectro UV-vis para la película a 2000 RPM, 3 capas indicando que el material absorbe energía en el rango de luz visible entre los 300 y 800 nm, además en el inserto está la curva de Tauc, la cual se empleó la pendiente de la gráfica para calcular el *band gap* (Z. Chen, Dinh, & Miller, 2013) con un valor de 1,8 eV. Posteriormente, se tomaron cinco espectros UV-vis de cada una de las películas a diferentes condiciones y se calculó el *band gap* del semiconductor. En la Fig. 13b se observan los resultados para cada una de las condiciones. En todos los casos se obtuvieron valores entre 1,6 y 1,9 eV, los cuales son similares a los reportados en la literatura (Cao et al., 2016; Gottesman et al., 2020). La variación entre los valores del ancho de banda se debe a las alteraciones en la uniformidad del recubrimiento ya que los bajos niveles de absorción de energía podrían corresponder a defectos de la película (Das & Karunakaran, 1989; Gottesman et al., 2020; Fuxian Wang, Chemseddine, et al., 2017), aquí es importante señalar que la medida no se realiza sobre toda la película si no sobre un punto específico de la misma por lo que la toma del espectro se ve influenciada por las interacciones de la energía irradiada y los diferentes perfiles de la película.

Aunque no se aprecia ninguna tendencia para las condiciones de uno y cinco capas, si se encuentran valores similares para todas las revoluciones por minuto a tres capas, en promedio se obtuvo un valor de 1,8 eV para el CuBi_2O_4 .

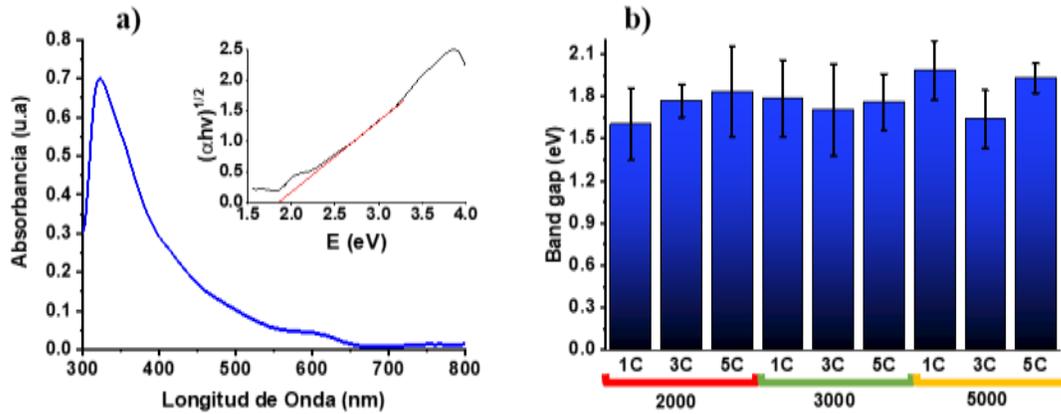


Figura 13 Espectro UV-Vis de película de CuBi_2O_4 depositado a 2000 RPM y 3 capas (a) Variación de bandgap de diferentes condiciones de síntesis del CuBi_2O_4 (b)

4.1.4 Propiedades semiconductoras. Para conocer el carácter semiconductor y el *flat band* de las películas obtenidas, se realizaron curvas de Mott-Schottky. Inicialmente se realizó la medición a diferentes frecuencias, en el rango de 20000 a 100 Hz, con el fin de encontrar el rango de frecuencias en el cual el *flat band* se mantenía constante (Apéndice C). La curva de *flat band* vs frecuencia es presentada en la Fig. 14, con base en esta se seleccionó el rango de frecuencias de 1000 a 100 Hz para obtener las curvas de Mott-Schottky.

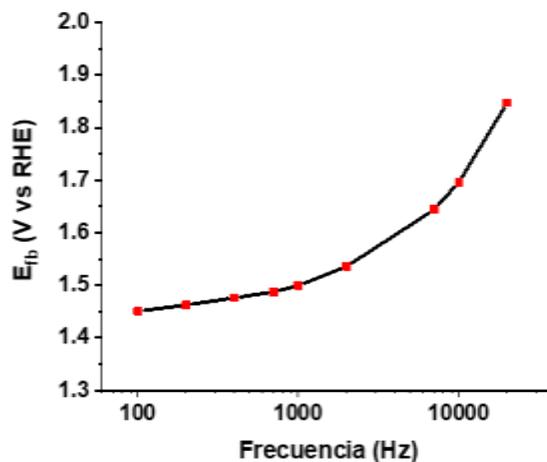


Figura 14 Flat band de películas de CuBi_2O_4 a diferentes frecuencias

De acuerdo con la curva de Mott-Schottky para una película depositada a 2000 RPM, 3 capas de CuBi_2O_4 (Fig. 15), con pendiente negativa, el fotocátodo de CuBi_2O_4 es un semiconductor tipo p, adicionalmente de la gráfica se puede calcular el flat band del semiconductor con un valor de 1,4 V vs RHE (Extrapolando la región lineal al eje del potencial). Esta misma curva se realizó para las demás condiciones de los recubrimientos, tales resultados se encuentran en la tabla adjunta en la Fig. 15, para todas las condiciones se obtuvo un valor cercano a 1,4 V vs RHE, el cual es similar al reportado en la literatura para el Bismutato de cobre (Oropeza et al., 2019; Xu et al., 2017; Zhu et al., 2018).

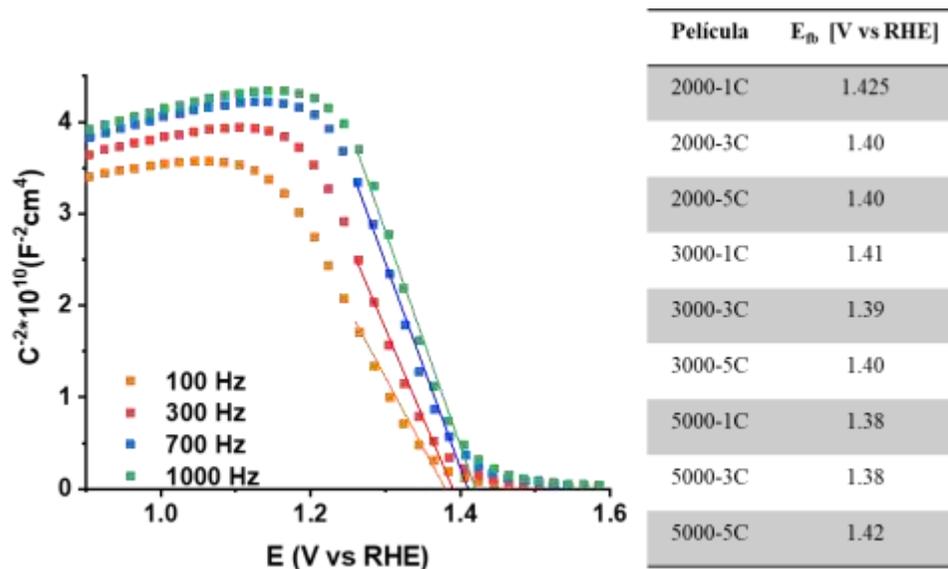


Figura 15 Mott-schottky de CuBi_2O_4 2000 RPM, 3 capas

Para semiconductores tipo p, como es el caso del CuBi_2O_4 , es posible relacionar el flat band con la banda de valencia del semiconductor y junto con el bandgap previamente medido, es posible crear un esquema de las bandas para el semiconductor (Ver Fig. 16). En promedio se obtuvieron valores para la banda de valencia y conducción de aproximadamente 1,4 V y -0,4 V vs RHE,

respectivamente. Estos valores obtenidos son similares a los reportados por otros autores para el bismutato de cobre (Lai, Lin, Yen, & Jiang, 2019).

Por otro lado, de acuerdo con la ubicación de las bandas respecto a los potenciales de oxidación-reducción del agua, el semiconductor está en la capacidad de llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno. Ésta es una de las principales características por la que este material resulta muy atractivo en el desarrollo de fotocátodos.

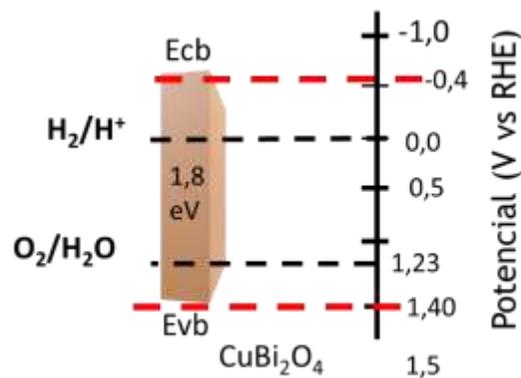


Figura 16 Diseño de bandas para el CuBi_2O_4

4.1.5 Desempeño fotoelectroquímico en el proceso de reducción del agua. Es relevante conocer en que ventana de potenciales catódicos el material es capaz de llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno ya que es mejor que su potencial de inicio se encuentre en un valor cercano a 1,23 V vs RHE para reducir el sobrepotencial de la reacción, por ello en la Fig. 17 se muestran los voltamperogramas de barrido lineal (potenciales negativos a positivos) on-off a velocidad de 5 mV/s e interrupción de luz cada 5 segundos para cada una de las películas de CuBi_2O_4 , todas las densidades de corriente reportadas en el presente trabajo están relacionadas con el área geométrica de los electrodos. Tales resultados evidencian la inestabilidad de la película, lo cual ha sido reportado por otros autores como desventaja del material (Monny et al., 2020), ya que aunque inicialmente la mayoría de las películas alcanzan valores de densidad de corriente entre

1,6 - 2 mA/cm^2 a 0 V vs RHE, inmediatamente la corriente decae a valores alrededor de 0,5 mA/cm^2 a 0,1 V vs RHE. Además, no se encontraron diferencias en cuanto a la corriente fotogenerada entre las diferentes condiciones de formación del recubrimiento, posiblemente debido a la alta recombinación de los portadores de carga, lo que indica que independientemente del grosor de la película, son pocos los portadores de carga que logran llegar a la interfase fotocátodo/electrolito.

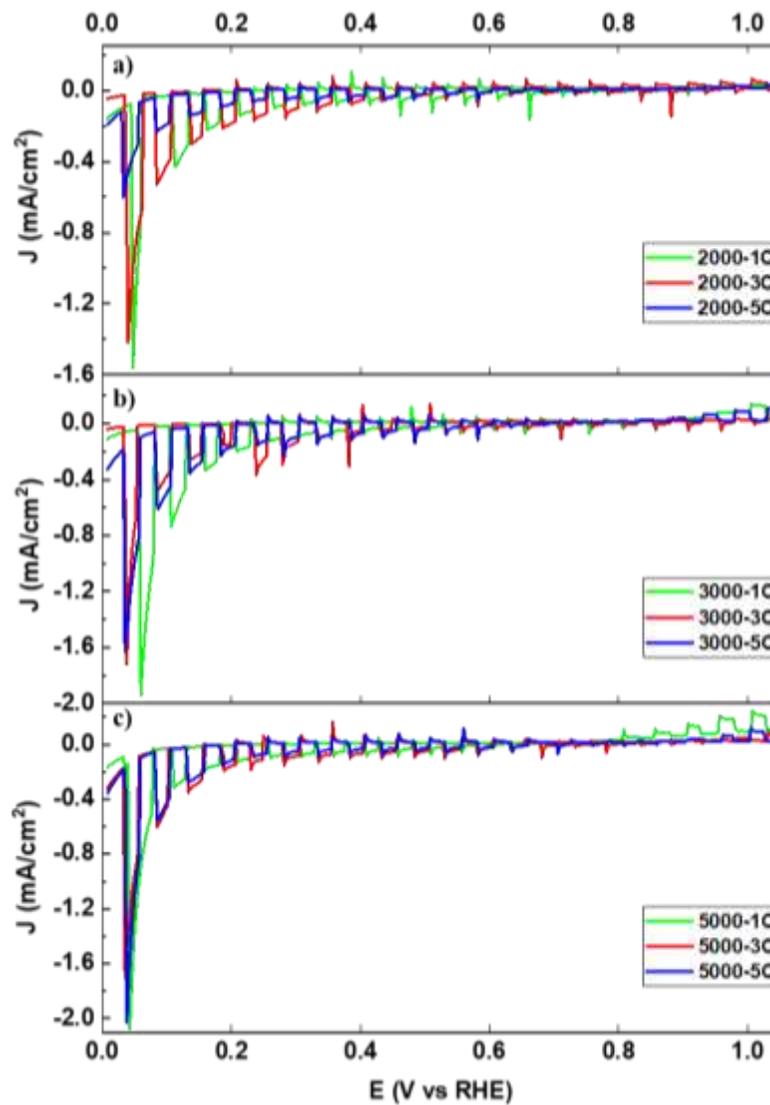


Figura 17 voltamperogramas de barrido lineal on-off de películas de CuBi_2O_4 a 2000 RPM (a), 3000 RPM (b) y 5000 RPM (c) a 1, 2 y 5 capas

En la tabla 6 se listan los valores del potencial de inicio de corriente cuando se generan $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para las películas entre 2000 y 3000 RPM con 1 y 3 capas se obtuvieron valores de 0,9 V vs RHE, similar al reportado en la literatura y cercano al potencial de oxidación del agua de 1,23 V vs RHE (Hahn et al., 2012), mientras que para las demás películas se obtienen valores más bajos. En general a menor RPM, con mayor acumulación de material, se obtienen mejores valores de potencial de inicio, a su vez que para esta propiedad las condiciones óptimas del material estarían por debajo de las 3 capas, ya que con 5 capas se observa una disminución en el potencial en que inician la generación de fotocorrientes catódicas. Lo anterior puede estar relacionado con el hecho de que el proceso de la reacción se conforma de diferentes etapas, el primer paso es la incidencia de la luz con lo cual se generan los pares electrón-hueco, el siguiente paso involucra el transporte de los electrones hacia la superficie del material donde ocurre la reacción. Relacionando que a mayor número de capas mayor es el grosor de la película, lo que representa que el electrón generado requiere más trabajo para alcanzar la interfase fotocátodo/electrolito, por ello el potencial de inicio ocurre a menores valores.

El potencial de inicio de la fotocorriente catódica es de particular importancia para el desarrollo de fotocátodos, ya que entre mayor sea este valor, menor será la polarización necesaria para el acoplamiento de los electrodos a una celda fotoelectroquímica para el rompimiento de la molécula de agua, esto es producción de H_2 y O_2 . No obstante, la alta recombinación observada en las películas acá formadas, producto del procedimiento seleccionado para su fabricación, hace que sean necesario polarizar el electrodos a valores de potencial cercanos a 0.0 v vs RHE, para registrar fotocorrientes con valores similares a los reportados en la literatura (Berglund et al., 2016; Jie Yang et al., 2018).

Tabla 6 Potenciales de inicio de muestras de CuBi_2O_4

Potencial de inicio de corriente [V vs RHE]			
N° de capas	1	3	5
RPM			
2000	0,91	0,93	0,73
3000	0,81	0,96	0,64
5000	0,61	0,79	0,760

Para estudiar la estabilidad del material se midió la generación de fotocorriente en función del tiempo ($E = 0.0 \text{ V vs RHE}$), con iluminación intermitente cada 30 segundos durante 30 minutos (ver Figura 18). Todas las películas mostraron un valor de fotocorriente inicial alto, que rápidamente disminuyó con el tiempo. En general, todas las películas sintetizadas perdieron el 89% de la fotocorriente generada después de 30 minutos bajo iluminación. Este comportamiento puede estar relacionado con el alto grado de recombinación de los portadores de carga dentro de la película, ya que al generarse los pares electrón-hueco, los electrones se desplazan hacia la interfase semiconductor/electrolito pero no todos los electrones llegan hasta ella si no que se recombinan con los huecos. En estudios realizados por otros autores sobre la movilidad y tiempo de vida de los portadores de carga, la longitud de difusión de los electrones para el bismutato de cobre se ha calculado en 10 nm y 52 nm (Berglund et al., 2016; Monny et al., 2020), mientras el grosor de la película de CuBi_2O_4 calculado de la imagen SEM (Apéndice A) de vista lateral fue ~335 nm, de tal forma que no todos los electrones generados alcanzan la interfase (Monny et al., 2020). No obstante, debido al carácter poroso observado para la película de CuBi_2O_4 , es probable que otro fenómeno esté involucrado, como por ejemplo la fotocorrosión de la película. Este comportamiento ha sido reportado por varios autores previamente, como una las fuentes de su desactivación (Berglund et al., 2016; Gottesman et al., 2020; Lee, Kang, Park, Nam, & Cho, 2019).

Adicionalmente, también es importante resaltar que aunque los electrones fotogenerados en la película cuentan con un potencial lo suficientemente reductor para llevar a cabo la reducción del agua, esto no indica que la cinética del proceso sea rápida, por lo que la fotocorriente generada podría mejorarse con la modificación superficial de las películas, como se mostrará más adelante en el documento.

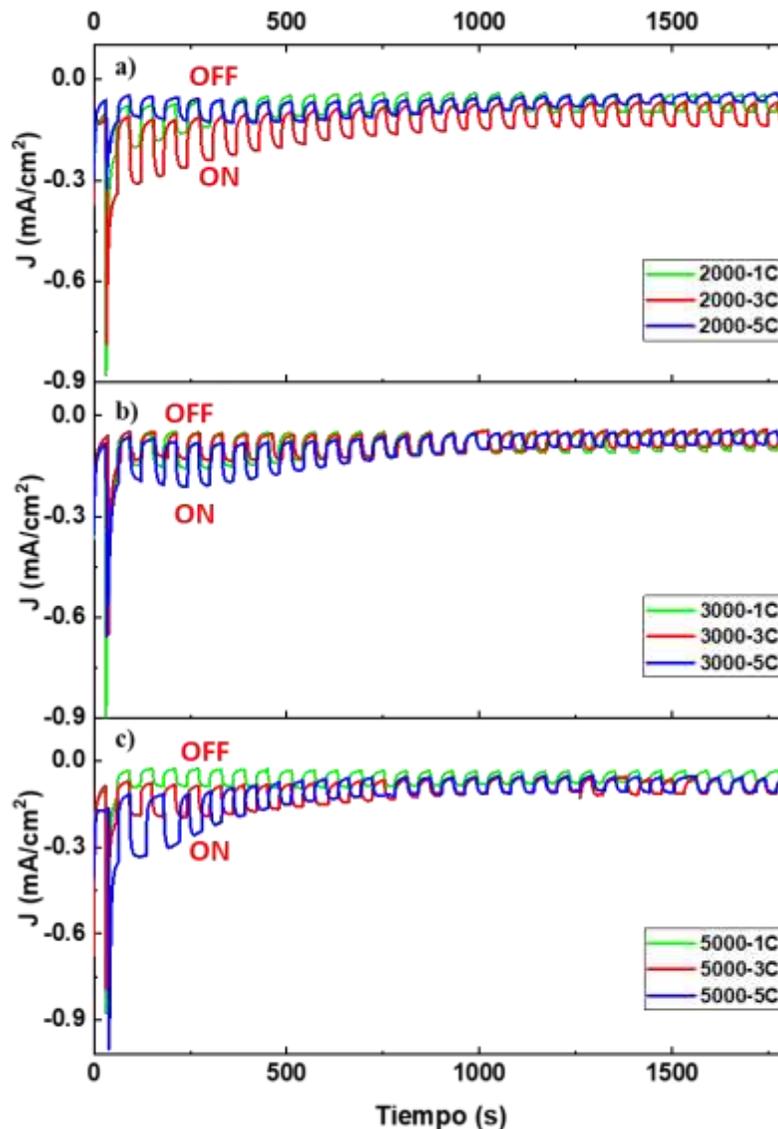


Figura 18 Cronoamperograma on-off de películas de CuBi_2O_4 a 2000 RPM (a), 3000 RPM (b) y 5000 RPM (c) a 1, 2 y 5 capas

No obstante lo anterior, es posible destacar la película a 2000 RPM y tres capas, ya que aunque en ella disminuye la densidad de corriente en 82% durante 30 minutos, la magnitud de fotocorriente observada fue de $-0,070 \text{ mA/cm}^2$, la cual fue mayor sobre las otras condiciones que alcanzaron valores en el rango de $-0,023$ a $-0,055 \text{ mA/cm}^2$, por lo tanto se seleccionaron estas condiciones para continuar con la fabricación del fotocátodo de $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

4.2. Efecto de la deposición de películas delgadas de TiO_2 sobre fotocátodos de CuBi_2O_4 como estrategia de mejora en la estabilización de la fotocorriente

Para mejorar el desempeño fotoelectroquímico del CuBi_2O_4 , después del tratamiento térmico, se realizó el recubrimiento de este con una película de TiO_2 por medio de la técnica de spin-coating, seleccionando las velocidades de rotación durante la deposición como variable de estudio. La deposición de la capa de TiO_2 se llevó a cabo a 1000, 3000 y 5000 RPM (una sola capa). Se espera que esta capa brinde mayor estabilidad al fotocátodo, al minimizar el contacto directo con el electrolito y por lo tanto atenuar el proceso de fotocorrosión del mismo.

4.2.1 Caracterización morfológica. En la Fig. 19 se observan las imágenes SEM, a varios aumentos, del CuBi_2O_4 recubierto con una película de TiO_2 depositada a 1000 RPM, nuevamente las películas presentan grietas, pero es evidente la diferencia en la compactación de las partículas en los dos tipos de películas desarrolladas (Figura 19-d), mientras la del CuBi_2O_4 está formada por partículas de mayor tamaño, el recubrimiento de TiO_2 presenta un alto grado de densificación o compactación. Tales diferencias en la morfología y densificación de los dos tipos de películas tienen su origen en las velocidades de las reacciones de hidrólisis en los dos soles y que conllevan a la obtención del polímero M-O-M. En el caso del TiO_2 , la acetilacetona funciona como agente quelante lo cual permite que las reacciones de hidrólisis sucedan de manera lenta, agregando estabilidad al sol e inhibiendo la formación de ataques nucleofílicos que promueven la

precipitación de hidróxidos metálicos, caso contrario se presenta en el sol de CuBi_2O_4 donde, por la ausencia de agentes quelantes, las reacciones de hidrólisis suceden de manera rápida favoreciendo el crecimiento de las partículas, afectando así la homogeneidad y microestructura de la película (M. Sharma, Pathak, & Kapoor, 2018). No obstante lo anterior, debido a las grietas formadas en el recubrimiento de bismutato de cobre, el sol gel de TiO_2 se filtra por medio de ellas como se observa en Fig. 19c, observación soportada por el análisis EDS, el cual evidencia la presencia de Bi, Cu, O y Ti.

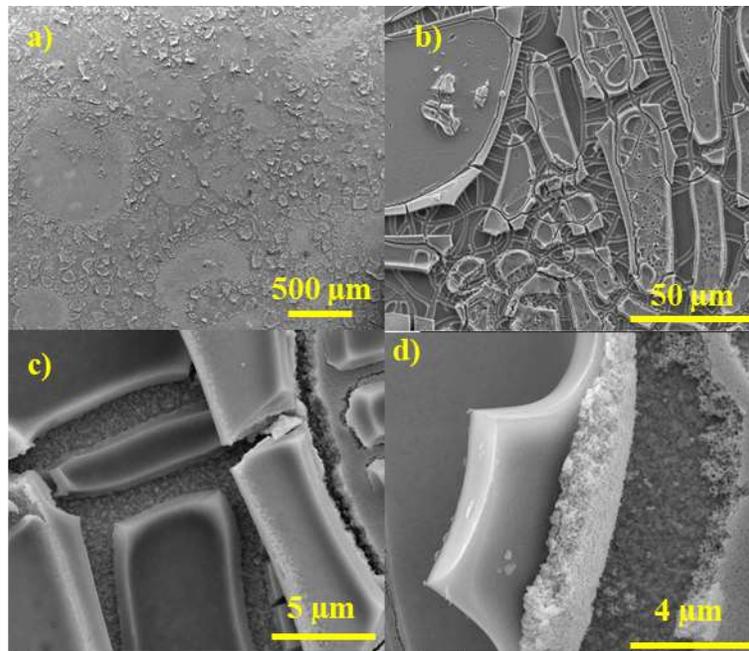


Figura 19 Imágenes SEM vista superior de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 rpm, tomadas a diferentes aumentos: 100X (a), 2000X (b), 16000X (c), 24000X (d)

4.2.2 Caracterización estructural. Para identificar modificaciones estructurales en la película de CuBi_2O_4 y confirmar el recubrimiento de TiO_2 se llevó a cabo un análisis Raman (Ver Fig. 20a), en el espectro se observan los picos a 77, 124, 256, 400, y 582 cm^{-1} correspondientes al CuBi_2O_4 (Mencionados en el numeral 4.1.2). A su vez se observa la presencia de TiO_2 ya que se

encuentran los picos 148 y 630 cm^{-1} relacionados con el modo E_g y el pico a 513 con A_{1g} asignados al TiO_2 para la fase cristalina Anatasa (M. Choi et al., 2017). Sin embargo, no se encuentra en fase pura ya que aparece un pico a 322 cm^{-1} relacionado con la fase cristalina Brookita (M. Choi et al., 2017), modificando el pico de menor energía de la Anatasa moviéndolo de 146 a 148 cm^{-1} (Ceballos-Chuc, Ramos-Castillo, Alvarado-Gil, Oskam, & Rodríguez-Gattorno, 2018). Por otra parte, mediante DRX no fue posible identificar el TiO_2 en fase anatasa ya que la intensidad de las señales es débil o se sobrepone con otras señales del bismutato de cobre o del vidrio FTO. (Ver Fig-20b). De esta manera con la caracterización morfológica (SEM y EDS) y estructural (Raman) se confirma el recubrimiento de la película de TiO_2 , principalmente en fase Anatasa.

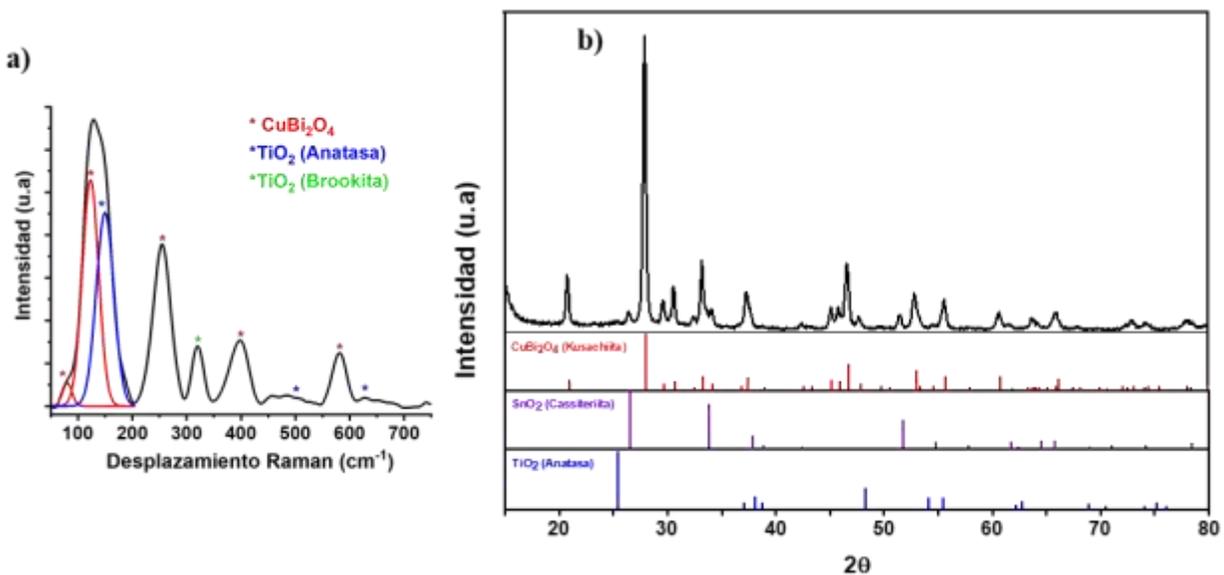


Figura 20 Espectro Raman (a) Patrón de difracción de rayos X (b) de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 rpm

4.2.3 Propiedades ópticas. El mapeo de absorbancia a 342 nm realizado sobre la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, en $1,96\text{ mm}^2$ y micrografías con 10X de aumento con el recubrimiento de TiO_2 depositado a 1000 rpm se muestran en la Fig. 21a, en el cual la superficie es irregular debido a los

defectos previos del CuBi_2O_4 y a que la película de TiO_2 no se deposita de manera uniforme sino adaptándose al perfil de la primera capa. Aunque el TiO_2 también absorbe fotones ($\lambda < 400 \text{ nm}$) en el intervalo en que se presenta el máximo de absorbancia para el CuBi_2O_4 , el incremento observado en la Figura 21a comparado con la de la película de CuBi_2O_4 desnuda, se relaciona con una mayor adherencia promovida por el recubrimiento del TiO_2 , que previene el desprendimiento del Cu_2BiO_4 , evitando la presencia de zonas de FTO desnudas.

En la Fig. 21b se aprecia el espectro Uv-vis, en el cual su punto máximo de absorción se desplazó de 325 nm a 342 nm con el recubrimiento de TiO_2 , debido a que este material también es capaz de absorber fotones en este intervalo de longitudes de onda (Singh & Nakate, 2014). Adicionalmente la absorbancia de la película multicapa también es considerablemente mayor en el intervalo de 400-500 nm. Estos resultados muestran que más allá de proteger la capa de CuBi_2O_4 , responsable de la absorción de fotones en el espectro visible, la presencia de la capa de TiO_2 también incrementa la absorción de luz en esta zona, lo que podrá reflejarse en una mayor estabilidad y un incremento de las fotocorrientes, como se mostrará más adelante en el texto. Finalmente, en la figura insertada en 21c se muestra la curva de Tauc para calcular el ancho de banda, obteniéndose un valor de 1,72 eV por transición indirecta.

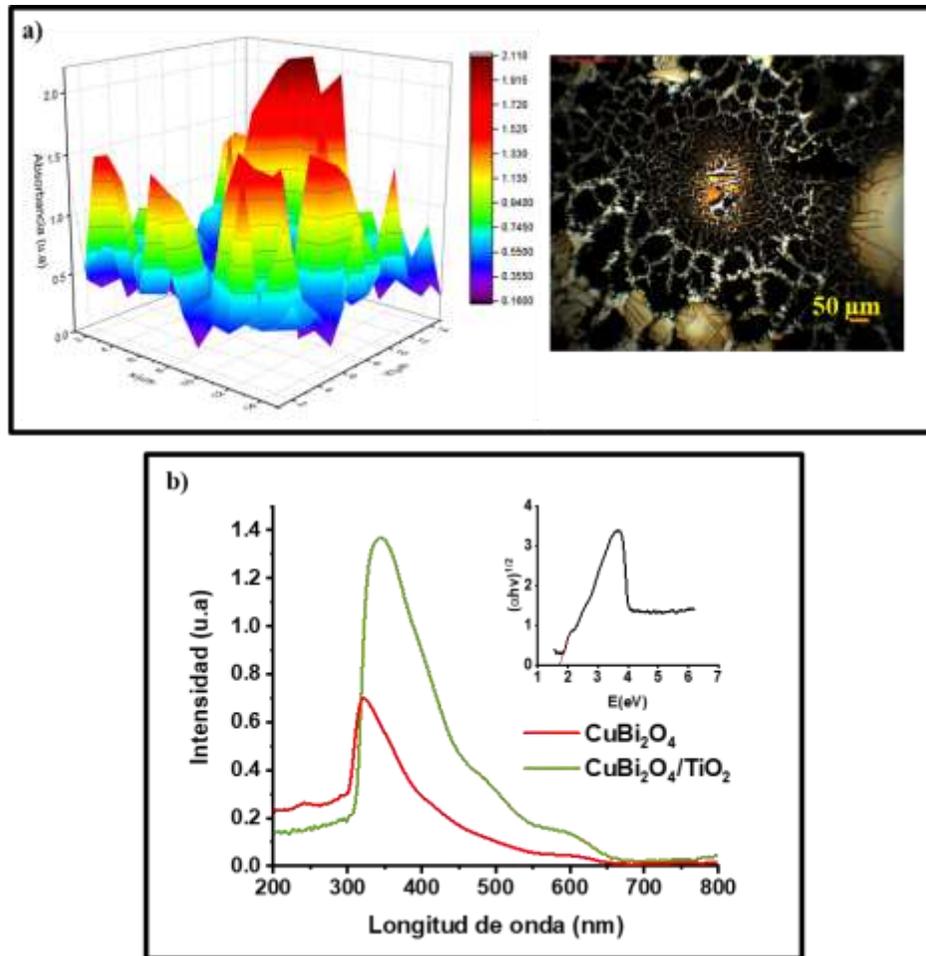


Figura 21 Mapeo de superficie de absorbancia a 342 nm con su micrografía (a) Espectro Uv-vis (b) de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. TiO_2 depositado a 1000 rpm

4.2.4 Propiedades semiconductoras. Para establecer el diseño de bandas del sistema, se depositó una película de TiO_2 a 1000 RPM sobre FTO y se realizaron análisis Mott Schottky y Uv-vis para obtener los valores de *band gap* y *flatband* para esta capa, sin tener la influencia del CuBi_2O_4 . En el apéndice D se encuentra la curva de Tauc con la cual se obtuvo el *bandgap* de 3,2 eV para el TiO_2 considerando transiciones indirectas, también en este mismo apéndice se puede observar Mott schottky en un rango de frecuencias de 40 a 316 Hz, el comportamiento de la curva confirma el carácter tipo n del TiO_2 , además se calculó un *flatband* de -0,03 V vs RHE. Con esta información se posicionaron las bandas de conducción y de valencia para el TiO_2 , que se muestran

sobrepuestas a las del CuBi_2O_4 en la Figura 22. La banda de conducción del TiO_2 se encuentra aproximadamente 370 mV debajo de la del CuBi_2O_4 , lo que puede facilitar el transporte de los electrones fotogenerados en el CuBi_2O_4 hacia el TiO_2 , disminuyendo así la recombinación de la primera capa (P. Wu, Liu, Chen, Zhou, & Wei, 2018). El paso de los electrones fotogenerados en el CuBi_2O_4 al TiO_2 podría asociarse con una pérdida en la capacidad reductora de los mismos, debido al paso a un nivel con energía inferior. Sin embargo, Bi y col. han mostrado que estos electrones provenientes de semiconductores con niveles energéticos superiores siguen siendo muy reductores y pueden llevar a cabo el proceso de reducción de H_2O (Bi et al., 2016). Aunque se espera que la formación de portadores de carga en el TiO_2 sea mínima, porque se iluminará con luz principalmente visible, los huecos fotogenerados en esta capa pueden ser transportados hacia el CuBi_2O_4 y de ahí al sustrato colector, gracias a la diferencia de potencial que se impone durante el registro de las fotocorrientes.

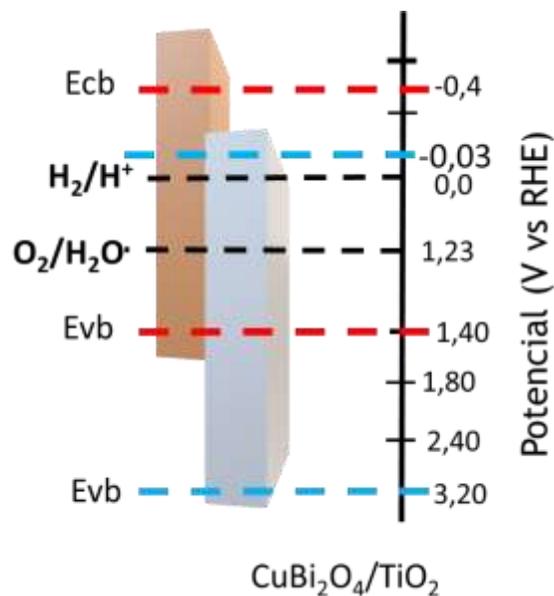


Figura 22 Diseño de bandas para el sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para estudiar la naturaleza de la heterounión se realizaron medidas de Mott Schottky sobre el fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, con el recubrimiento de TiO_2 depositado a 1000 RPM, en la Fig. 23 se encuentra la curva de MS a 10 y 22 Hz en una ventana de potencial de 0,6 a 2,3 V vs RHE la cual conserva el carácter tipo p, por lo cual puede llevar a cabo la reacción de reducción del agua. Adaptando a un modelo lineal la región recta de la curva (Extrapolando a 0) se obtuvo el valor de *flat band* de 1,7 V vs RHE, el cual corresponde a valor intermedio de la banda de valencia de los compuestos puros, aunque más cercano al valor de la banda de valencia del CuBi_2O_4 medido con anterioridad.

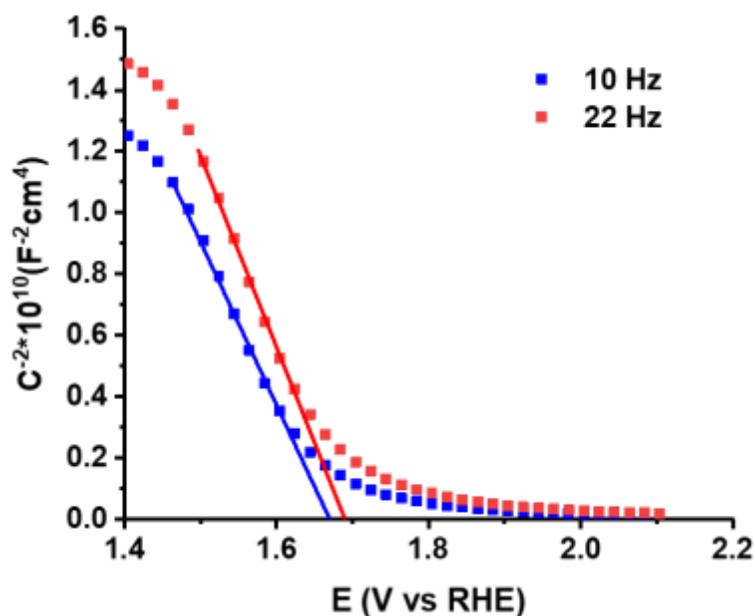


Figura 23 Mott Schottky para $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 rpm

4.2.5 Evaluación de la estabilización de la fotocorriente en los fotocátodos de CuBi_2O_4 modificados con recubrimientos de TiO_2 . El recubrimiento de TiO_2 sobre CuBi_2O_4 se realizó a diferentes RPM [1000, 3000, 5000] y se evaluó el desempeño electroquímico de las películas. En las Fig. 24(a, b, c) se presentan los voltamperogramas on-off de cada una de ellas. Las densidades de corriente alcanzadas para las películas con recubrimientos de TiO_2 a 1000 y 3000 RPM son

25% superiores, mientras con el recubrimiento a 5000 RPM disminuye en un 9% en comparación con el bismutato de cobre desnudo a 0.2 V vs RHE, así mismo el potencial de inicio de corriente para los recubrimientos obtenidos a 3000 y 5000 RPM disminuyó (0,78 V vs RHE) en comparación con la película sin TiO_2 (0,93 V vs RHE) mientras la película depositada a 1000 RPM alcanzó un valor de 0,98 V vs RHE. La diferencia del desempeño electroquímico se debe a la cantidad de TiO_2 depositado, ya que la velocidad de rotación empleada para su formación influye en el grosor de la película. A mayores RPM se puede considerar un recubrimiento más delgado, el cual parece no ser suficiente para generar un impacto positivo si no que interfiere en la separación y transporte de los portadores de carga

Los cronoamperogramas, realizados a 0 V vs RHE, de las respectivas películas se encuentran en la Fig. 24 (b, c, d), en efecto para los tres casos la fotocorriente generada se mostró más estable en el tiempo respecto al fotocátodo con solo bismutato, ya que mientras el CuBi_2O_4 (2000 RPM, 3 Capas) perdió el 80% de la corriente inicial al cabo de los 30 minutos (ver Fig. 18b), las muestras con los recubrimientos de TiO_2 de 1000, 3000 y 5000 RPM perdieron el 8%, 50% y 2%, respectivamente. Además, la magnitud de fotocorriente alcanzada durante el proceso también mejoró pasando de un valor $-0,070 \text{ mA/cm}^2$, para el CuBi_2O_4 desnudo, a $\sim -0,17$, $-0,086$ y $-0,13 \text{ mA/cm}^2$ para las condiciones de 1000, 3000 y 5000 RPM respectivamente. Entre las muestras se destaca el comportamiento de aquella con TiO_2 depositado a 1000 RPM, aunque a los 15 minutos pierde el 27% de la corriente inicial, durante el resto de la prueba recupera la corriente y con valores de densidad de corriente por encima de los otros recubrimientos.

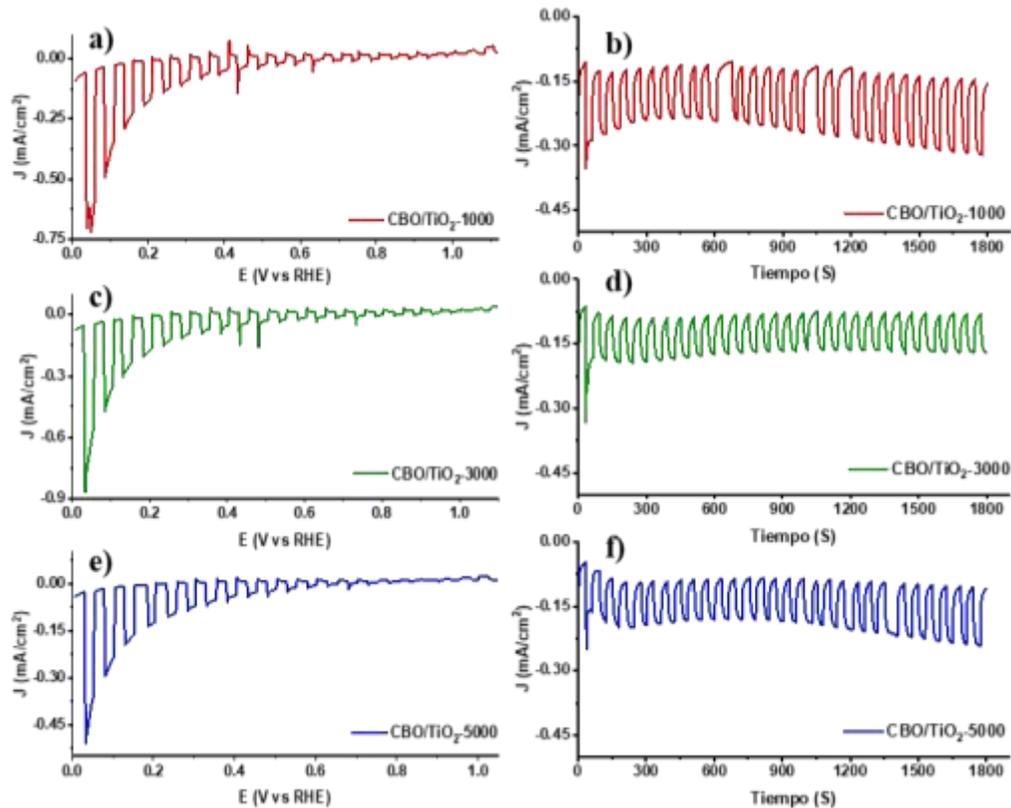


Figura 24 Voltamperogramas de barrido lineal On-Off y cronoamperograma de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, TiO_2 depositado a 1000 (a-b), 3000 (c-d) y 5000 (e-f) RPM

Se ha demostrado que la cantidad de TiO_2 depositado es una variable que influye en el desempeño de la densidad de corriente (Zhu et al., 2018), es así como el recubrimiento depositado a 1000 RPM a partir del sol con viscosidad de 2,05 cP (Castellanos, 2015), permite obtener la cantidad necesaria de TiO_2 para mejorar el comportamiento fotoelectroquímico del CuBi_2O_4 como se observa en la Fig. 25.

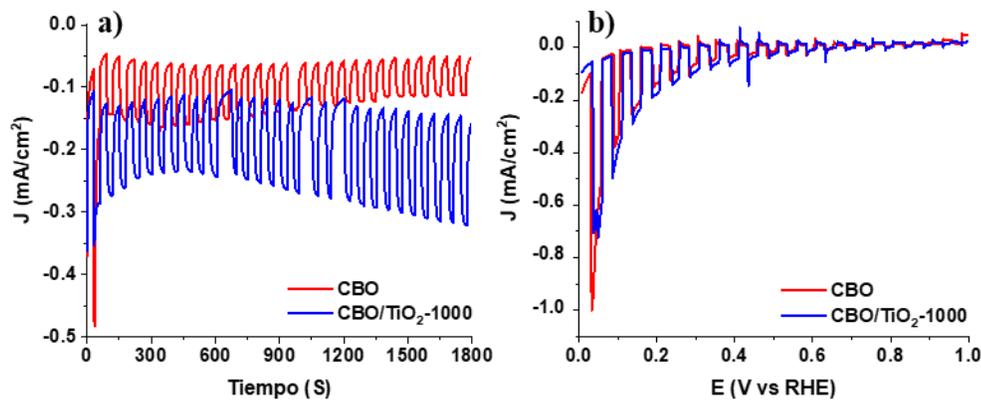


Figura 25 Comparación de los cronoamperogramas realizado a 0 V vs RHE (a) y voltamperogramas de barrido lineal On-Off (b) de CuBi_2O_4 desnudo (rojo) y de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (azul), TiO_2 depositado a 1000 RPM

4.3. Evaluación de partículas de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ como electrocatalizadores en el proceso de reducción del agua

Siguiendo la metodología planteada, una vez se establecieron las variables del sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, se procedió a la deposición de los electrocatalizadores de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ sobre los fotocátodos. En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de las partículas de los electrocatalizadores y posteriormente en la siguiente sección se caracteriza la modificación de los fotocátodos al depositar los electrocatalizadores sobre las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

4.3.1 Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$. Para identificar los dicalcolgenuros de metales de transición se realizaron análisis Raman, los cuales se presentan en la Fig. 26. Para el sulfuro de tungsteno puro se pueden identificar las bandas a 420 y 352 cm^{-1} las cuales corresponden a los modos A_{1g} y E_{2g} respectivamente (Pesci et al., 2017; H. Wang et al., 2018), de la misma forma para el MoS_2 , los picos a 383 y 408 cm^{-1} vinculados con los modos E_{2g} y A_{1g} (H. Li, Yu, Tang, & Zhu, 2016; H. Wang et al., 2018).

Anteriormente se ha reportado que el incremento del porcentaje de W en compuestos $\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{S}_2$ conlleva a: i) un aumento en el ancho de banda del modo E_{2g} del MoS_2 , ii) un ensanchamiento de la señal A_{1g} acompañado con su desplazamiento hacia menores frecuencias, así como también iii) la aparición del modo E_{2g} de WS_2 en los compuestos intermedios. Todos estos comportamientos también se detectaron en las muestras sintetizadas en el presente trabajo, por lo tanto se puede esperar que se haya obtenido un compuesto y no solamente las fases por separado (Y. Chen et al., 2014; Nguyen, Le, Park, Suh, & Jeong, 2019).

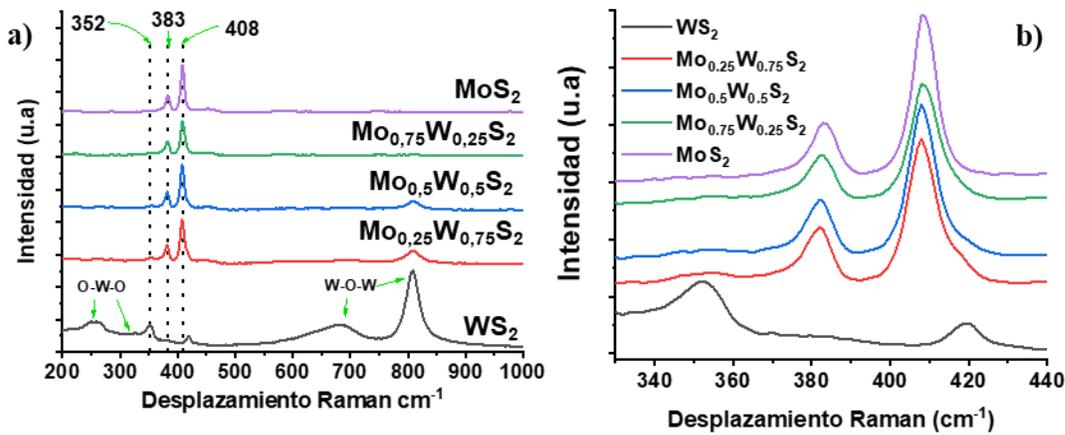


Figura 26 Espectros Raman de muestras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

Adicionalmente en la muestra de 100% sulfuro de tungsteno se encontró la presencia de óxido de tungsteno (WO_3), ya que en el espectro Raman de S_5 (WS_2) se encuentran picos a 262, 322, 710 y 801 cm^{-1} , los cuales están relacionados con WO_3 de acuerdo con las vibraciones emitidas por los enlaces O-W-O y W-O-W (Díaz-reyes, Castillo-ojeda, Galván-arellano, & Zaca-moran, 2013). La presencia de este compuesto se puede asociar a la oxidación del tungsteno con el ambiente.

4.3.2 Evaluación (foto)electroquímicas de los compuestos $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ Para conocer la respuesta de los compuestos a la luz incidente, se depositaron $4\ \mu\text{L}$ de las suspensiones de las diferentes muestras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ sobre un vidrio FTO, con el fin de obtener información

fotoelectroquímica sobre el material. Se realizaron medidas de potencial de circuito abierto empleado iluminación intermitente cada 60 segundos durante 10 min seguido de 10 min en oscuridad (Ver Fig27a). En todos los casos se observa que la iluminación causó un desplazamiento de los valores de potencial de circuito abierto hacia valores menos positivos, característico de semiconductores tipo n (Zare et al., 2018), en los que los electrones fotogenerados son acumulados en su banda de conducción. Tal respuesta es coherente con la curva de Mott schottky realizada a la muestra S_3 ($\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_2$) ya que la zona recta de la curva presenta pendiente positiva correspondiente con un semiconductor tipo n (Apéndice F). Adicionalmente, se observan dos tendencias claras con el incremento de W dentro del compuesto, es decir de la muestra S_1 a la S_5 . La adición de W al sulfuro de Mo causa una disminución en el fotopotencial e incremento de su estabilidad bajo iluminación hasta la muestra S_3 , que contiene cantidades iguales de Mo y W. Cuando el W se encuentra mayoritariamente, es decir en las muestras S_4 y S_5 , se observa un incremento del fotopotencial acompañado con una menor estabilidad a medida que se incrementan los periodos de iluminación. Este comportamiento puede estar relacionada a la presencia de oxígeno dentro del material, promovido por el W, como se detectó en el Raman.

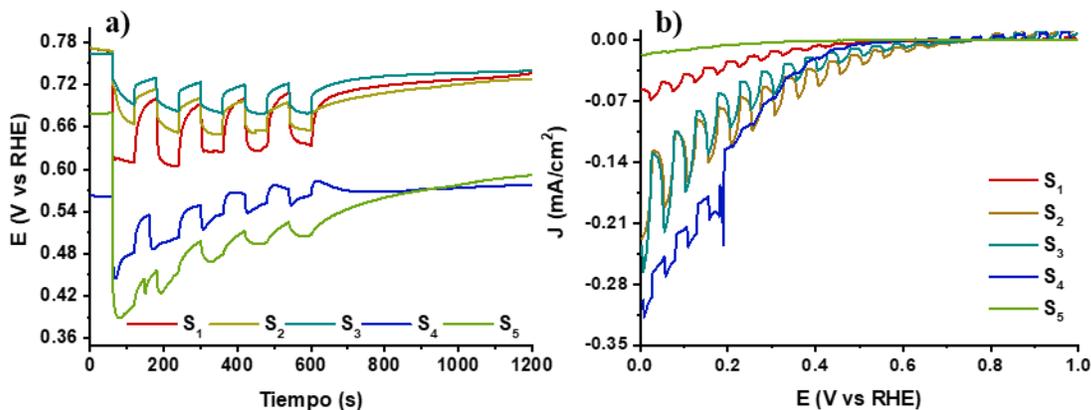


Figura 27 Medias de OCP (a) y voltamperogramas de barrido lineal on-off (b) de muestras de

$\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$. S_1 : MoS_2 , S_2 : $\text{Mo}_{0,75}\text{W}_{0,25}\text{S}_2$, S_3 : $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_2$, S_4 : $\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{S}_2$, S_5 : WS_2

Por otra parte, se evaluó la fotocorriente generada con las películas de tres capas ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$) empleando voltamperometría de barrido lineal on-off a una velocidad de 5 mV/s, con intermitencia de luz cada 5 segundos, empleando la misma ventana de potencial en la cual se caracterizó la respuesta fotoelectroquímica para el CuBi_2O_4 (0-1 V vs RHE) (Ver Fig. 27b). Aunque todos los compuestos pueden generar fotocorrientes catódicas, pudiendo contribuir a la mejora del desempeño fotoelectroquímico del bismutato de cobre; es claro los compuestos S4 y S5, con mayoría de W, presentan menos estabilidad y menor generación de fotocorriente, respectivamente. Estos resultados señalan a los sulfuros S1, S2 y S3, que en composición serían MoS_2 , $\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{S}_2$ y $\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$, respectivamente, como los más atractivos para la modificación de los fotocátodos. Es decir, los sulfuros con mayor contenido de molibdeno presentan mejor respuesta a la iluminación. Sin embargo, al añadir el tungsteno mejora su respuesta fotoelectroquímica, indicando que adicionando cantidades de tungsteno al MoS_2 se mejora el desempeño del material ya que de acuerdo a lo planteado por Wang et al, al agregar tungsteno se promueve la generación de más sitios activos capaces de llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, ya que se generan más sitios que atraen los protones H^+ , que finalmente resultan en moléculas de H_2 (H. Wang et al., 2018).

Con el objetivo de distinguir cuál de los compuestos sería el mejor electrocatalizador, se midió la pendiente de Tafel para cada una de las muestras (Ver Fig. 28), de curvas de polarización registradas a una velocidad de barrido de 10 mV/min. Los valores de las pendientes de cada curva en 229 mV/dec, 114,5 mV/dec, 173,8 mV/dec, 238,1 mV/dec y 216 mV/dec para S1, S2, S3, S4 y S5 respectivamente. La pendiente de Tafel indica la polarización requerida para aumentar la densidad de corriente en un orden de magnitud (T. Y. Chen et al., 2013), por ello tendrán mejor

desempeño como electrocatalizadores y que podrían mejorar el desempeño fotoelectroquímico del fotocátodo, los electrocatalizadores con menor pendiente de Tafel, es decir los sulfuros de S_2 y S_3 .

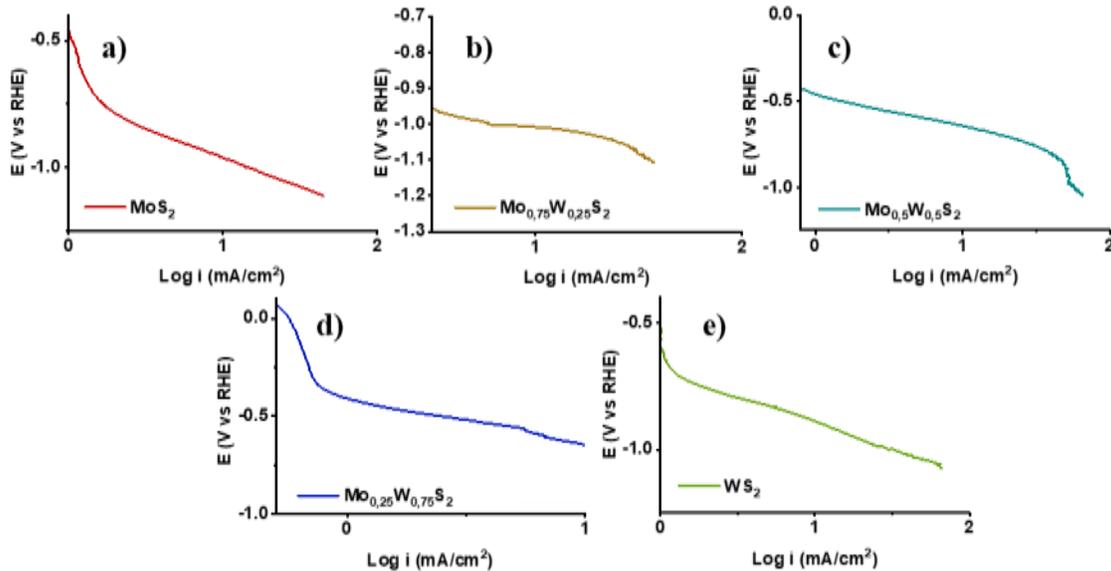


Figura 28 Curvas de Tafel de muestras de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ S_1 (a), S_2 (b), S_3 (c), S_4 (d) y S_5 (e)

Finalmente, y una vez determinado el potencial uso de los compuestos $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ como electrocatalizadores, se procedió a realizar los depósitos de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ sobre los fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$; el efecto de tal modificación en la respuesta fotoelectroquímica de los fotocátodos se presenta a continuación.

4.4. Efecto de la variación molar de W: Mo en catalizadores de $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ en el desempeño fotoelectroquímico del sistema $\text{FTO}/\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$

Una vez se estudiaron los compuestos de molibdeno y tungsteno como electrocatalizadores, se depositaron sobre los fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con las diferentes relaciones molares de W:Mo: 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 y 100:0 siendo S_1 , S_2 , S_3 , S_4 y S_5 respectivamente.

4.4.1 Caracterización morfológica. En la Fig. 29 se presentan imágenes SEM de un comparativo entre las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$, se observa a un aumento de 100X (Fig. 29 a-c) que hay un cambio de morfología en la superficie entre ambas muestras, y a un mayor aumento a 400x (Fig. 29 b-d), para las imágenes de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ se aprecian las partículas del catalizador distribuidas a lo largo de la película con tamaño de partícula máximo de 50 μm . Adicionalmente, el análisis EDS realizado en tres zonas de la película (Apéndice A) confirmó la presencia de los recubrimientos de CuBi_2O_4 y TiO_2 , y el realizado sobre la zona señalada en la Fig. 30 confirma que las zonas más oscuras corresponden con contenido de molibdeno, tungsteno y azufre, así como alto contenido de carbono por la solución de Nafión utilizada en la deposición.

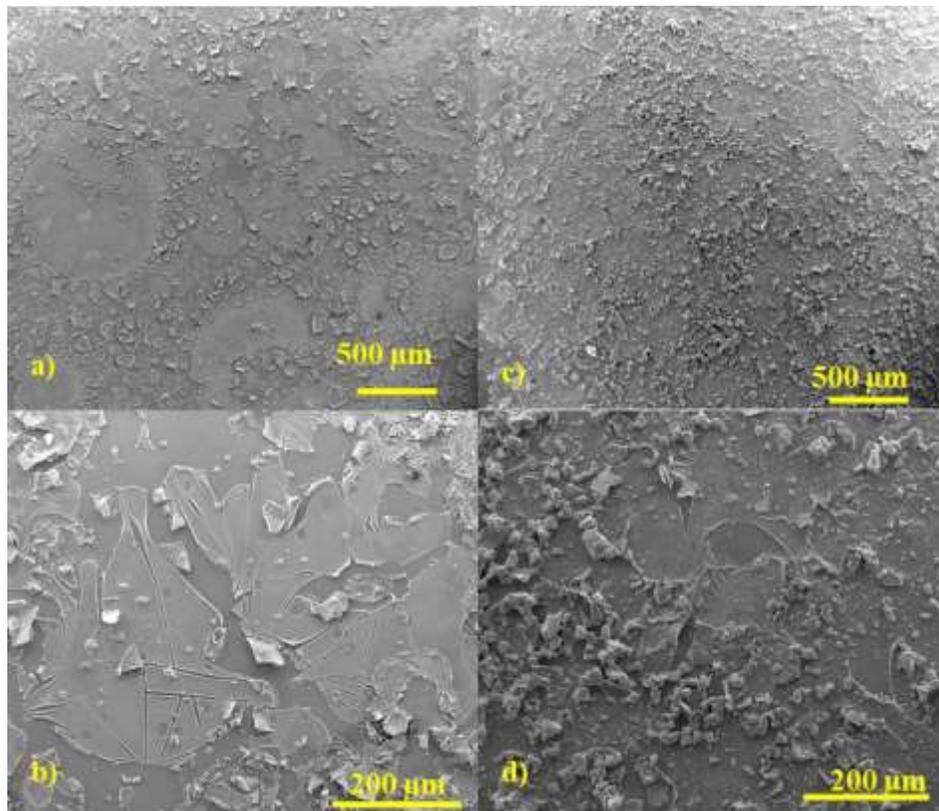


Figura 29 Imágenes SEM vista superior de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ tomada a 100X(a) y 400X(b) $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$, tomada a 100X(c) y 400X(d).

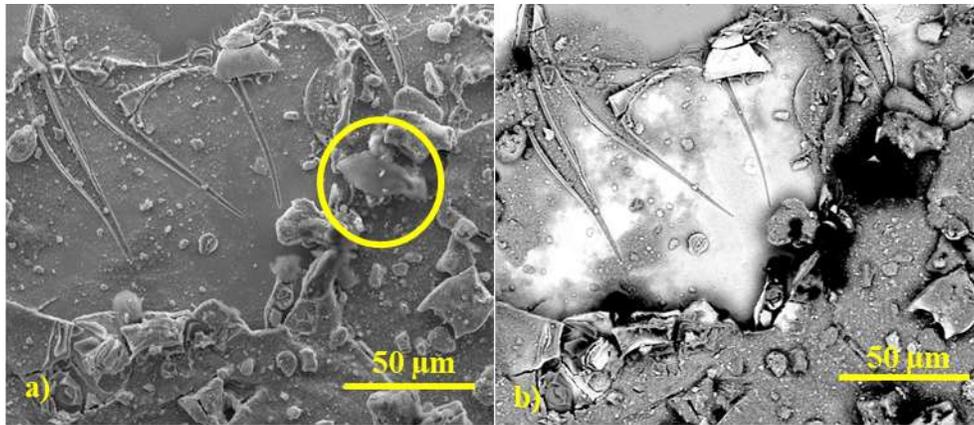


Figura 30 Imagen SEM vista superior de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ tomadas a 1600X

4.4.2 Caracterización estructural. El espectro Raman para el fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ se encuentra en la Fig. 31, este análisis se llevó a cabo con un láser de 532 nm, mientras que los espectros Raman anteriormente presentados se obtuvieron con un láser de 785 nm ya que con el primer láser no era posible detectar los sulfuros, por lo cual en el espectro no se identifican las especies del bismutato de cobre o del dióxido de titanio. En el espectro se observan dos picos intensos a 384 y 410 cm^{-1} , los cuales corresponden a los modos E_{2g} y A_{1g} para MoS_2 , a su vez se observa un pequeño hombro cerca de 384 cm^{-1} el cual corresponde al pico del modo E_{2g} del WS_2 a 352 cm^{-1} , por otra parte el pico a 410 cm^{-1} se desplaza un poco hacia la derecha en comparación con el espectro de MoS_2 puro (figura insertada en Fig. 30) debido a la influencia del modo A_{1g} del WS_2 a 420 cm^{-1} (H. Wang et al., 2018). Estos resultados confirman la presencia de los sulfuros de molibdeno y tungsteno en el fotocátodo.

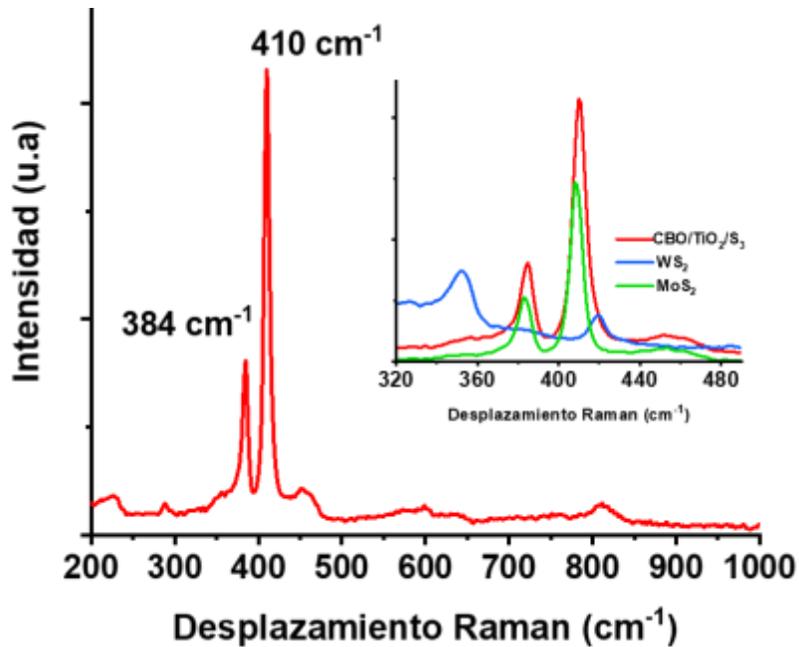


Figura 31 Espectro Raman de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$. En la figura insertada se compara el espectro Raman de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ comparados con los espectros de partículas de WS_2 y MoS_2

El compuesto MoWS_2 no se encuentra indexado en las bases de datos de patrones de rayos X, por lo tanto, se emplean los patrones de MoS_2 (#37-1492) y WS_2 (#08-0237) para comparar el análisis de DRX del fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (Ver Fig. 32). Sin embargo, debido a la similitud de la estructura cristalina de ambos sulfuros y por ende de los patrones de difracción de rayos X no es posible determinar si se obtuvo el compuesto MoWS_2 o se trata de mezcla de fases de MoS_2 y WS_2 (Thomazeau et al., 2001). No obstante, en el difractograma se evidencia la señal a $14,3^\circ$ la cual corresponde al plano (002) característica de ambos sulfuros en estructura hexagonal (H. Wang et al., 2018). Además, también se identificaron picos de difracción correspondientes al WO_3 se encuentra en la muestra (entre $23 - 25^\circ$). Por otro lado y de acuerdo a la diferencia de intensidad de los picos, el WO_3 se encuentra en fase monoclinica ya que en fase triclinica no existe diferencias entre las intensidades de los picos (Díaz-reyes et al., 2013).

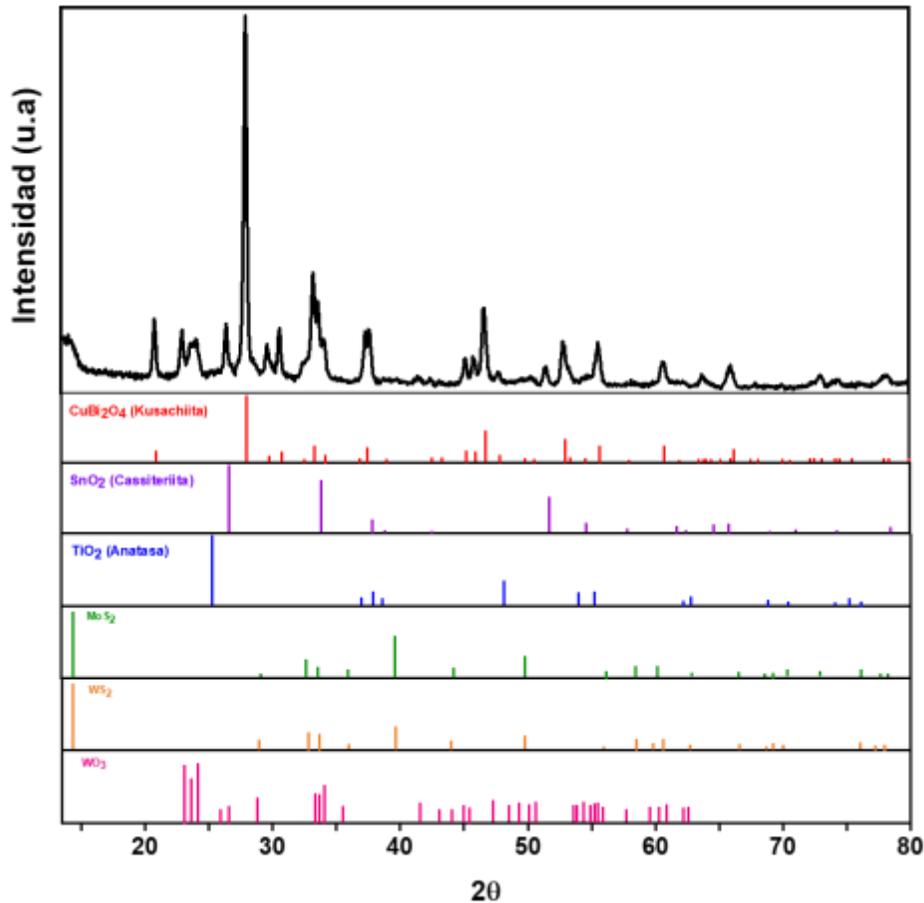


Figura 32 Patrón de difracción de rayos X de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$

4.4.3 Propiedades ópticas. En la Fig. 33a se presenta el mapeo de absorbancia realizado sobre la superficie del fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ en $1,96 \text{ mm}^2$ de área junto a una micrografía de la película obtenida con aumento de 10X. El perfil está en su mayoría uniforme (zonas rojas), sin embargo, se ven algunas zonas con menor valor de absorbancia (zonas amarillas y verdes). La disminución se debe a que los sulfuros depositados son oscuros, cómo se puede apreciar en la micrografía, por lo tanto, poseen mayor absorbancia en comparación con las zonas de bismutato de cobre y dióxido de titanio, los cuales corresponden a las zonas más claras.

Debido a la coloración de los polvos depositados sobre el fotocátodo, la muestra presenta mayor absorbancia en comparación con las modificaciones anteriores (Ver Fig. 33b), es posible identificar tres bandas, una a 450 nm correspondiente con los interacciones de Van der Waals de los orbitales p del S (Pesci et al., 2017) y otras dos bandas alrededor de 600 y 700 nm relacionadas con las interacciones de A y B de las transiciones directas de los dicalcogenuros metales de transición que se han encontrado cuando estos compuestos se encuentran organizados en forma de multicapa (Dong et al., 2015; Eda et al., 2011; Zhao et al., 2013).

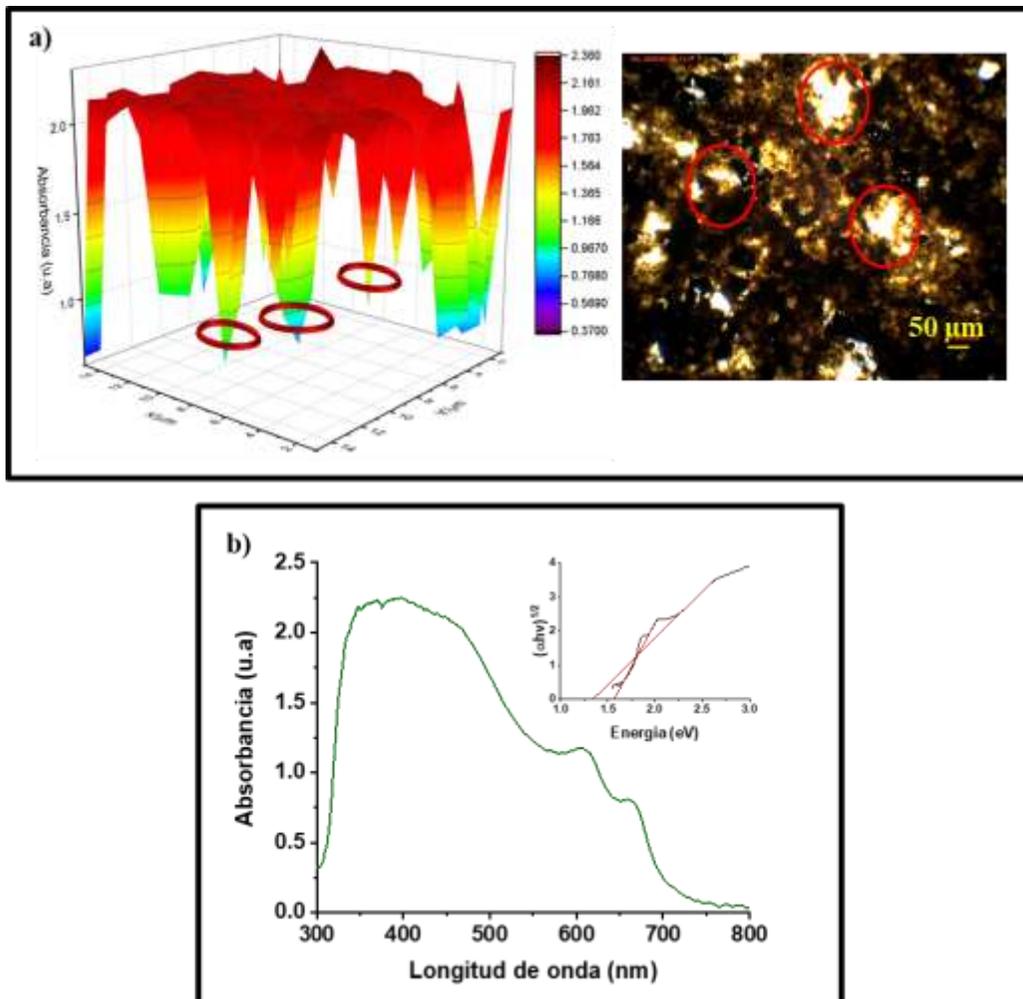


Figura 33 Mapeo de superficie de absorbancia a 342 nm, con su micrografía (a) Espectro Uv-vis (b) de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$.

También en el inserto de la Fig. 33b se encuentra la curva de T_{auc} de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$, para la cual se obtuvieron dos transiciones indirectas con valores de 1,34 y 1,56 eV. Para determinar la influencia de los sulfuros sobre el bandgap del fotocátodo, se realizaron las curvas de T_{auc} con transiciones indirectas para S_1 (MoS_2), S_3 ($\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_2$) y S_5 (WS_2) los cuales se encuentran en el Apéndice E, obteniendo valores de 1,32 eV, 1,38 eV y 1,39 eV, respectivamente. De acuerdo con investigaciones realizadas previamente los compuestos de MoS_2 y WS_2 poseen la característica de que la naturaleza de las transiciones depende de su estructura, es decir cuando estos se encuentran en forma de monocapa poseen un *bandgap* cercano a 1,8 eV (Ding, Song, Xu, & Jin, 2016) por transición directa, mientras que en una estructura de capas apiladas la transición se modifica a un comportamiento indirecto con valores de 1, 2 eV a 1,3 eV (Ding et al., 2016), por lo tanto se podría decir que los catalizadores sintetizados en el presente trabajo se encuentran en forma de capas apiladas además que las dos transiciones presentes en la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ son valores intermedios entre los bandgap del bismutato de cobre y los sulfuros.

Como se mencionó anteriormente (numeral 4.3.2), de acuerdo con la curva de Mott Schottky para S_3 ($\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_2$), la cual se encuentra en el Apéndice F, los sulfuros tienen un comportamiento tipo n ya que la pendiente de la curva es positiva. Además el valor de flatband determinado a partir de la curva de Mott-Schottky es de 0,5 V vs RHE. Con este valor y el valor de band gap de S_3 calculado previamente, se realizó el esquema de bandas para el sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (Fig. 34). La posición de la banda de conducción de las diferentes capas empleadas permite el transporte de los electrones fotogenerados desde el CuBi_2O_4 hacia el MoWS_2 para llevar a cabo el proceso de reducción del agua. La deposición de los sulfuros en la capa más externa se espera que facilite la transferencia de carga para la reducción del agua, debido a su conocida actividad electrocatalítica (Zou & Zhang, 2015).

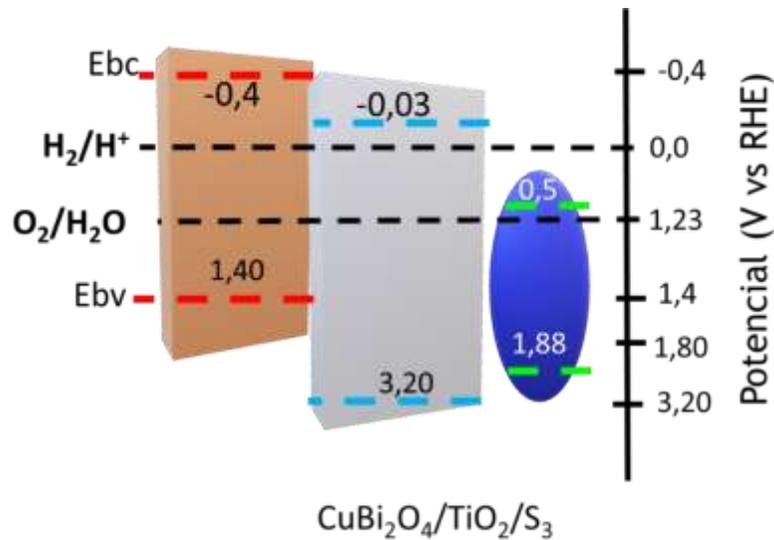


Figura 34 Diseño de bandas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$

En la Fig. 35 se encuentra la curva de Mott-schottky para el fotocátodo multicapa de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$, la cual también sigue conservando el carácter tipo p, puede ejercer como fotocátodo. En este caso al calcular el *flat band* del sistema se obtuvo un valor 1,8 V vs RHE, mayor al valor del sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (1.7 V vs RHE), por la influencia del electrocatalizador ya que su banda de valencia se posicionó a un valor de 1,88 V vs RHE (Qian Li et al., 2017; Y. Liu et al., 2017).

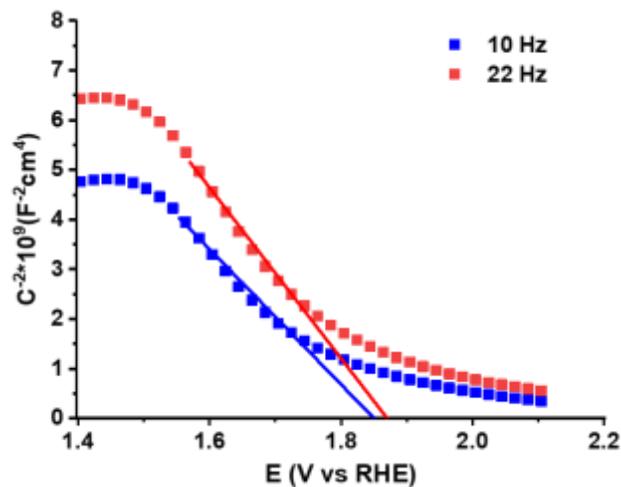


Figura 35 Mott Schottky para $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$

4.4.4 Evaluación del desempeño fotoelectroquímico de los fotocátodos del sistema FTO/ $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$. En la Fig. 36 se encuentran los voltamperogramas de barrido lineal On- Off realizados a 5 mV/s para las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con S_1 (a), S_2 (b), S_3 (c), S_4 (d), S_5 (e) en la ventana de potencial de 0 a 1,1 V vs RHE. Es evidente que los catalizadores depositados no aportaron mejoras apreciables en la densidad de corriente, como tampoco mejoras en el potencial de inicio de corriente ya que todas las muestras tuvieron valores cercanos a 0,8 V vs RHE. Por otro lado, en los cronoamperogramas (Fig. 37) se observa que los fotocátodos modificados con los sulfuros con altos contenidos tanto en molibdeno como en tungsteno, es decir S_1 , S_2 , S_4 y S_5 , pierden aproximadamente el 60% de la corriente al cabo de 30 minutos, perdiendo incluso la estabilidad ganada con la película de TiO_2 . Mientras que para la relación Mo:W 1:1 se observa buena estabilidad y mejora de la corriente durante la prueba, con pérdida de corriente de solo 13% al cabo de media hora, valor considerablemente pequeño si se compara con la pérdida del 89% de la fotocorriente que se registró para el bismutato de cobre desnudo. Además, también se registró un aumento de la densidad de corriente a la cual se estabiliza el sistema del 250% y del 45% con respecto a los fotocátodos de CuBi_2O_4 y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, respectivamente.

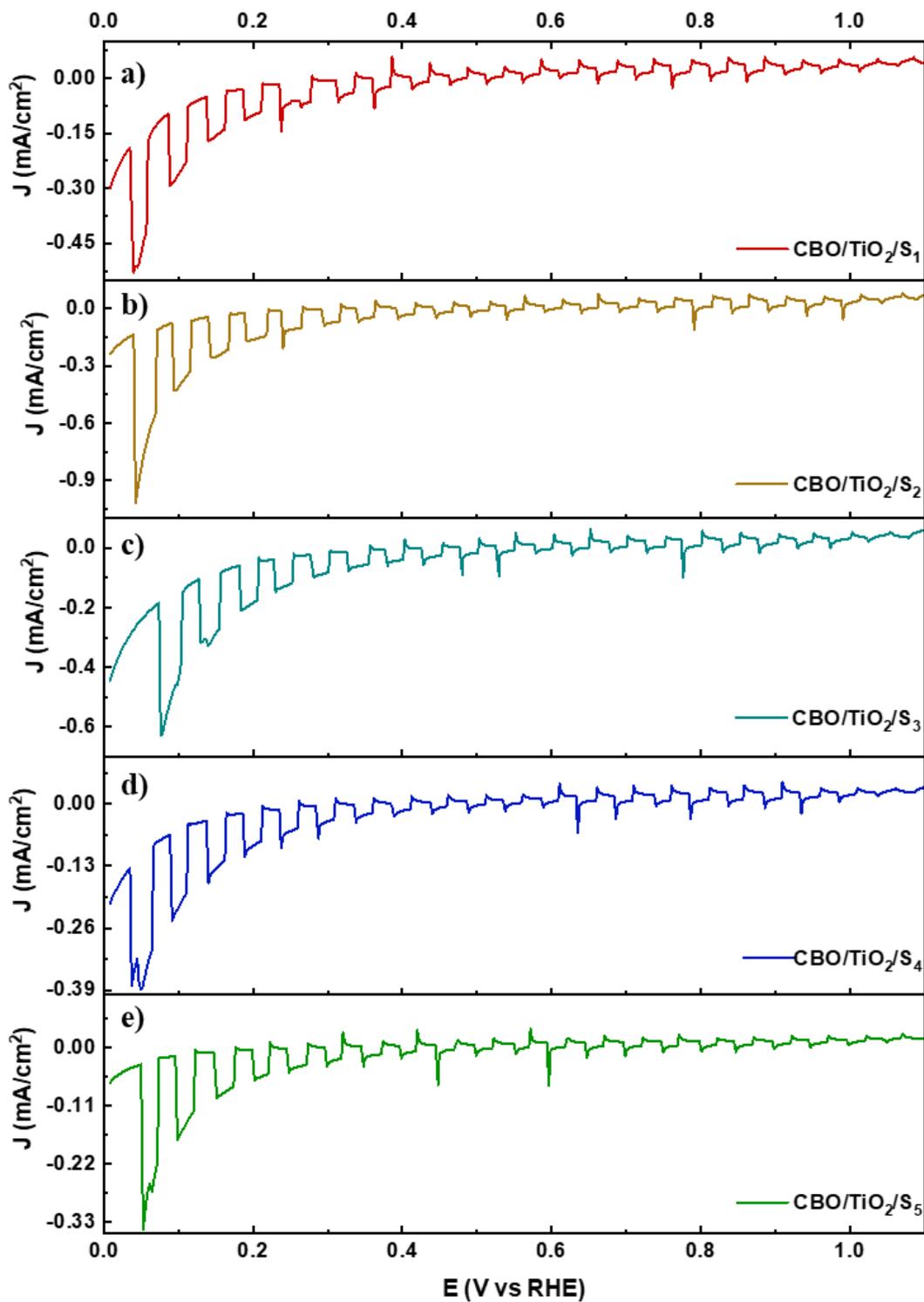


Figura 36 voltamperogramas de barrido lineal On-Off de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con S_1 (a), S_2 (b), S_3 (c), S_4 (d), S_5 (e) depositado

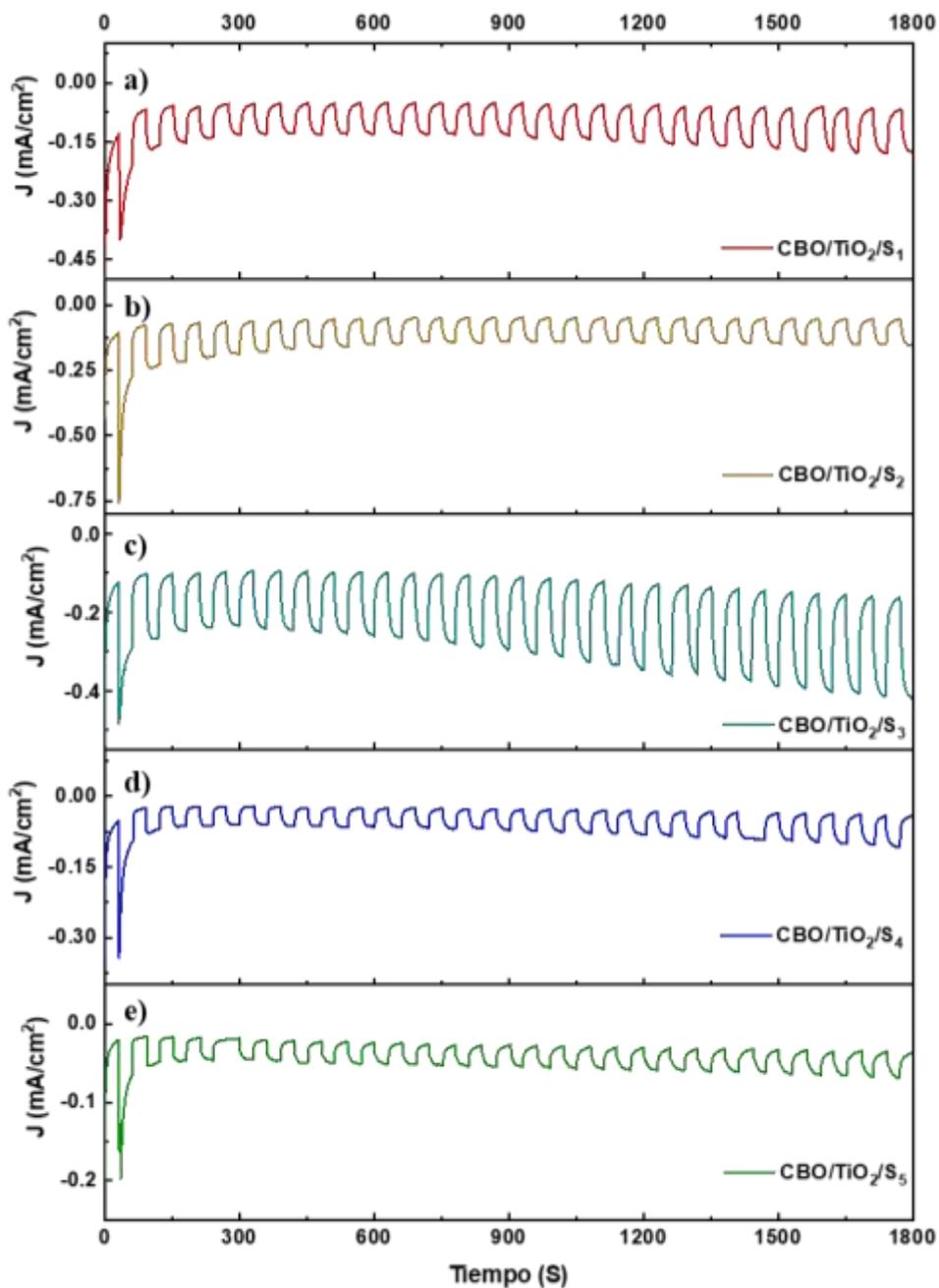


Figura 37 cronoamperograma de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con S_1 (a), S_2 (b), S_3 (c), S_4 (d), S_5 (e) depositado

Finalmente, en la Fig. 38 se comparan los voltamperogramas y cronoamperogramas para los fotocátodos CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ que mostraron el mejor

desempeño fotoelectroquímico, es decir CuBi_2O_4 fabricado a 2000 RPM y tres capas, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con el dióxido de titanio depositado a 1000 RPM y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$. Aunque en términos de potencial de inicio de fotocorriente no se alcanzaron mejoras apreciables, no obstante, los valores son similares a los reportados anteriormente en la literatura de 0,9 V vs RHE. Respecto a la densidad de corriente, las modificaciones realizadas al CuBi_2O_4 no conllevaron a mejoras apreciables en los voltamperogramas, comportamiento que se ha reportado anteriormente con recubrimientos de dióxido de titanio (Song et al., 2020; Wei et al., 2019; Yang et al., 2018; Q. Zhang et al., 2021; Zhu et al., 2018). El principal impacto esperado con la deposición de esta capa de óxido es brindar estabilidad al CuBi_2O_4 .

Adicionalmente, la incorporación del electrocatalizador (MoWS_2) incrementó considerablemente la corriente en la oscuridad en comparación con las películas de CuBi_2O_4 y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. En cuanto a la estabilidad del fotocátodo la situación fue muy distinta, alcanzándose mejoras apreciables, en tal sentido en la Fig. 38b se aprecian los aportes en estabilidad de cada una de las modificaciones hechas al bismutato de cobre, con la película de TiO_2 solo se perdió el 8% de la corriente en comparación con el 82% que pierde el bismutato desnudo, además un aumento de la magnitud de fotocorriente de $-0,17 \text{ mA/cm}^2$ respecto al $-0,07 \text{ mA/cm}^2$ del CuBi_2O_4 al cabo de los 30 minutos. Con la deposición del catalizador hubo pérdidas del 13% de la corriente, sin embargo, durante la prueba la magnitud de fotocorriente aumento de $-0,17 \text{ mA/cm}^2$ con el TiO_2 a $-0,245 \text{ mA/cm}^2$ con el TiO_2 + el catalizador, esta respuesta podría estar ocasionada al introducir moléculas de W al compuesto de MoS_2 provocando la generación de más sitios activos en el catalizador que favorecen el proceso de reducción de las moléculas de agua, generándolo que resulta en un incremento en la densidad de corriente y en cantidad de hidrógeno que se esperaría para este material (H. Wang et al., 2018; Jinhui Yang et al., 2013).

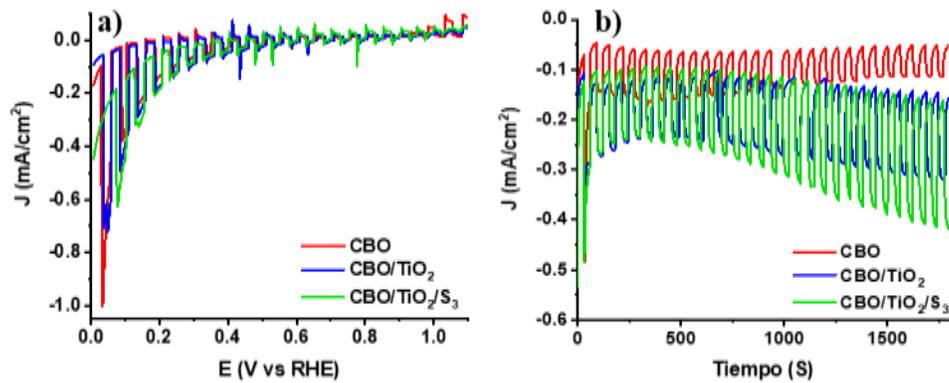


Figura 38 Cronoamperograma (a) y voltamperogramas de barrido lineal On-Off (b) de CuBi_2O_4 (rojo), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (azul) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (verde)

Finalmente, para entender el comportamiento de la transferencia de electrones y cómo impactan cada una de las modificaciones realizadas al CuBi_2O_4 se llevaron a cabo pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica bajo iluminación en el OCP del material. En la Figura 39 se encuentra el diagrama de Nyquist para cada película CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{MoWS}_2$. La modificación de la película de CuBi_2O_4 llevó a una disminución de las impedancias involucradas en el proceso de carga, debido a la presencia de la capa de TiO_2 que favorece el transporte de los electrones hacia la parte externa de la película y a la presencia del MoWS_2 que favorece la reducción de las moléculas de agua. El circuito eléctrico equivalente que se muestra en la figura 39 se ajustó a los datos experimentales. En éste, R_1 representa la resistencia del electrolito, mientras R_2 es la resistencia del paso de los electrones calculada y CPE_1 la doble capa eléctrica. Se empleó un elemento de fase constante debido a la gran irregularidad de la superficie de las películas acá obtenidas. Los valores de resistencia a la transferencia de carga obtenidos fueron 87,8, 35,0 y 11,1 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ para CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$, respectivamente. Es decir, el fotocátodo con las modificaciones de TiO_2 y $\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ es el que menor resistencia presenta a la transferencia de los electrones

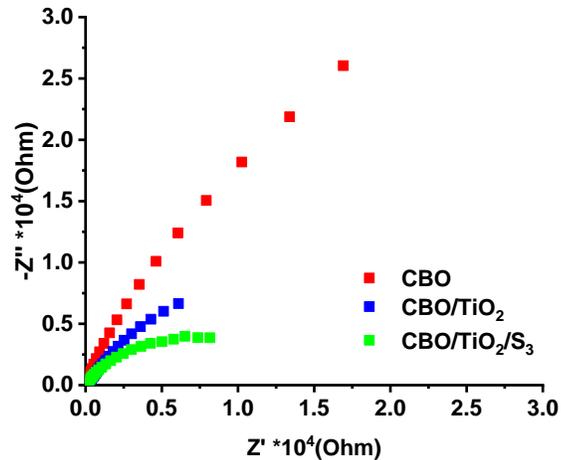


Figura 39 Diagramas de Nyquist para CuBi_2O_4 (rojo), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (azul) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (verde)

Para situar este trabajo en comparación con otros, a continuación se encuentra una tabla con diferentes trabajos previos realizados sobre el CuBi_2O_4 desnudo y con algunas modificaciones. En la tabla 7, los trabajos mencionados del 2 al 4 son investigaciones con respuesta de fotocorriente en una ventana de potencial similar a las pruebas aquí realizadas. El bismutato desnudo reportado en este trabajo alcanzó la misma fotocorriente informada por Son et al para el sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cds}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_x$, sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos en investigaciones previas, la corriente fotogenerada por el CuBi_2O_4 es inestable, presenta alta recombinación y prevalece la reacción de reducción del cobre sobre la formación de hidrógeno. Por ello la necesidad de recubrir con películas amortiguadoras y protectoras, ya que estos recubrimientos impactan de manera positiva en la estabilidad del material de acuerdo con los resultados mostrados. Se puede observar que el valor de la fotocorriente con el recubrimiento de óxido de titanio y el co-catalizador, se encuentra dentro de los valores reportados anteriormente. No obstante, el principal aporte del trabajo se encuentra en la protección y la estabilidad alcanzada del material, como se discutirá en las pruebas realizadas después de la caracterización fotoelectroquímica.

Adicionalmente, durante las pruebas realizadas en el presente trabajo no se usó ningún regulador de pH (*electron scavenger*), y aunque el pH de la solución no cambió debido a la pequeña relación entre el área geométrica del electrodo de trabajo y el volumen de la solución, sí es de esperarse que ocurra modificación del pH hacia valores más alcalinos en la zona de la interfase electrodo/electrolito debido a la acumulación de cargas en la zona, alterando la estabilidad de los materiales y los procesos electroquímicos. Por otra parte, en algunos trabajos se realizaron adiciones de agentes de sacrificio (secuestradores de electrones) como H₂O₂ (referencia 6 en la Tabla 7), lo que permite alcanzar mayores valores de densidad de corriente.

Tabla 7 Densidad de fotocorriente de fotocátodos basados en CuBi₂O₄ informado en la literatura

Referencia	Fotocátodo	Densidad de corriente [mA/cm ²]	Potencial	Electrolito (pH)
1 Este trabajo	CuBi ₂ O ₄	1	0 V vs RHE	0,3 M K ₂ SO ₄ (pH=6,38)
	CuBi ₂ O ₄ /TiO ₂	0,7		
	CuBi ₂ O ₄ /TiO ₂ /MoWS ₂	0,6		
2 (Cao et al., 2016)	CuBi ₂ O ₄	0,2	0,1 V vs RHE	0,1 M Na ₂ SO ₄ (pH=6,8)
	Au/CuBi ₂ O ₄	0,5		
3 (Song et al., 2020)	CuBi ₂ O ₄ /Cds/TiO ₂ /RuO _x	1,0	0 V vs RHE	0,3 M K ₂ SO ₄ + 0,2 PBS (pH=6,8)
	CuBi ₂ O ₄ /BiVO ₄ /TiO ₂ /RuO _x	0,5		
	CuBi ₂ O ₄ /Ga ₂ O ₃ /TiO ₂ /RuO _x	0,01		
	CuBi ₂ O ₄ /TiO ₂ /RuO _x	0,04		
4 (Pulipaka et al., 2020)	CuO/CuBi ₂ O ₄	0,9	0,1 V vs RHE	Na ₂ SO ₄ (pH=7)
	CuBi ₂ O ₄	0,3	0,1 V vs RHE	
	CuO	1,05	0,1 V vs RHE	
5 (Fuxian Wang, Septina, et al., 2017)	CuBi ₂ O ₄	2,5	0,6 V vs RHE	0,3 M K ₂ SO ₄ + 0,2 PBS + H ₂ O ₂ (pH=6.65)
6 (Gottesman et al., 2020)	CuBi ₂ O ₄	1,89	0.6 V vs RHE	0,3 M K ₂ SO ₄ + 0,2 PBS + 30% H ₂ O ₂ (pH=7)

7	(Berglund et al., 2016)	CuBi_2O_4	0,35	0.4 V vs RHE	0,2 M KH_2PO_4
		$\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Pt}$	0,5	0.4 V vs RHE	0,3 M K_2HPO_4 0,3 M K_2SO_4

4.5. Efecto de la iluminación sobre la estructura y composición de los electrodos

Con el fin de evaluar los cambios en el material por efecto de la iluminación, imposición del potencial y las reacciones de transferencia de carga en la superficie de los electrodos, se realizaron análisis Raman y UV-Vis a cada una de las muestras de los fotocátodos de CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ con las condiciones de mejor desempeño de cada una de ellas, después de someterlas durante una hora a pruebas cronoamperométricas on-off con intermitencia de luz cada 30 segundos.

En el espectro Raman del bismutato de cobre (Fig. 40a) se puede observar que después de ser evaluado fotoelectroquímicamente no se aprecian todos los picos correspondientes al CuBi_2O_4 , específicamente desaparecieron los picos a 88, 187 y 575 cm^{-1} , los cuales están relacionados con las vibraciones del romboedro de Bi y de los enlaces Cu-Cu. Además aparecen nuevas señales alrededor de 321, 449 y 533 cm^{-1} , las cuales se relacionan con Bi_2O_3 en fase gamma (γ) (D. Liu et al., 2019; G. Liu et al., 2016). Estos resultados indican que el material se está descomponiendo por el efecto conjunto de la iluminación y el potencial impuesto, motivo por el cual se detectó una disminución en su eficiencia como fotocátodo. Así mismo, luego de la evaluación del fotocátodo de CuBi_2O_4 , su espectro UV-vis (Fig. 40b) evidencia pérdida de intensidad en la región UV, y la aparición de una banda de absorción ancha en el intervalo normalmente reportado para los óxidos de cobre (Choudhary et al., 2018). Esta variación en las propiedades ópticas se puede relacionar al proceso de fotocorrosión, que compromete la cantidad y la energía de los fotones que pueden ser colectados por el electrodo para convertirlos en corriente.

Por su parte, para el fotocátodo de CuBi_2O_4 modificado con la película de TiO_2 , en el espectro Raman (Ver Fig. 40c) se observa que los picos del bismutato de cobre pierden intensidad después de ser evaluado, así como la desaparición de la señal a 250 cm^{-1} correspondiente a rotación de dos cubos de CuO_4 . Por otra parte, los picos asignados a TiO_2 de las fases anatasa y brokiita se mantienen, sin embargo, no se forma ningún compuesto adicional como el Bi_2O_3 . Además el espectro UV- vis (Ver Fig. 40d) mantuvo en mayor medida sus características iniciales en comparación con la película desnuda, solo se detecta un ligero incremento de la absorbancia en la región visible, en la zona en que absorben los óxidos de cobre (Choudhary et al., 2018). Estos resultados parecen indicar que el TiO_2 sí actuó como una barrera protectora frente a la fotocorrosión del CuBi_2O_4 causada por su contacto directo con el electrolito. Finalmente, para los fotocátodos con las dos modificaciones, película de TiO_2 y deposición de partículas electrocatalizadoras, no se observan cambios apreciables en sus espectros Raman y UV-vis (Ver Fig. 40e-f). Vale la pena recordar que al modificar la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ con el electrocatalizador, la espectroscopía Raman y UV-Vis brindan información principalmente de la capa más externa, que es el electrocatalizador. No obstante, estos resultados confirman la estabilidad de la capa de electrocatalizador durante la reducción fotoelectroquímica del agua.

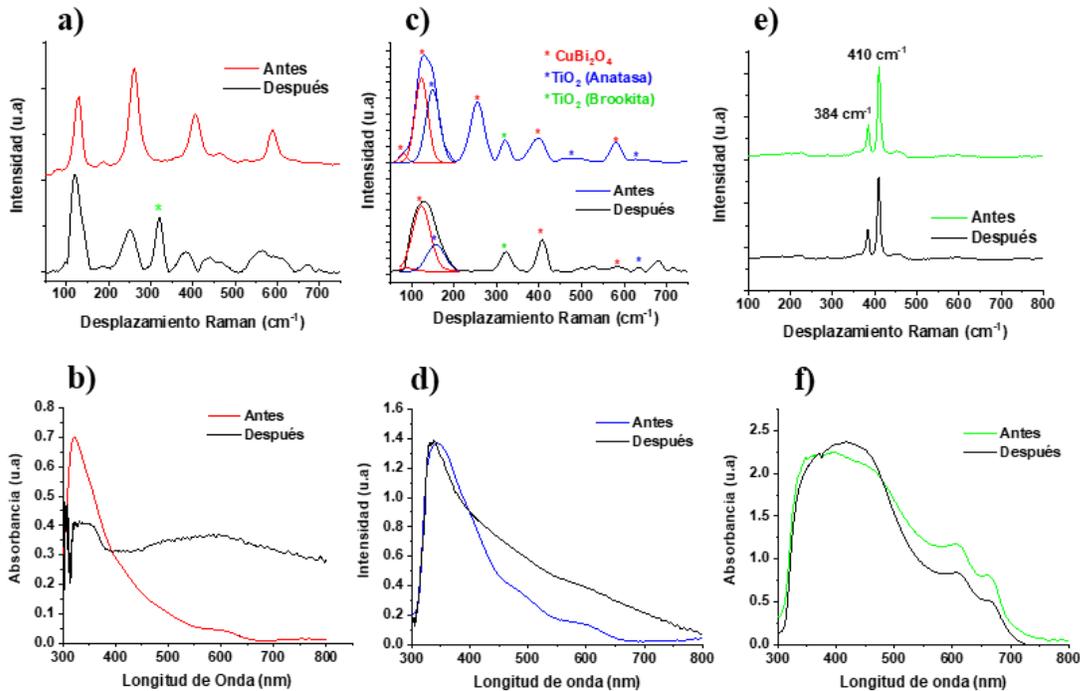


Figura 40 Espectros Raman y Uv-vis de CuBi_2O_4 (a-b), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (c-d) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ (e-f) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h

Adicionalmente, se llevaron a cabo análisis XPS de las diferentes películas de CuBi_2O_4 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ antes y después de la cronoamperometría mencionada anteriormente. En la Fig 41a se presentan los espectros para $\text{Cu}2\text{p}$, para el CuBi_2O_4 , se evidencia que ambos espectros presentan señales a 954 y 934 eV correspondientes con $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ y $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$, respectivamente. Los picos satélites aproximadamente a 943 y 963 eV confirman la presencia de Cu^{+2} . Adicionalmente, se observa una pequeña contribución a 932 y 954 eV, que se puede relacionar con la presencia de Cu^{+1} (Y. H. Choi et al., 2017; Jie Yang et al., 2018). Después de la prueba electroquímica los picos se mueven hacia menores niveles de energía, acompañado con un ensanchamiento de las señales $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ y $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$, lo que indica un incremento en la contribución de Cu^{+1} en el espectro (Berglund et al., 2016). La reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} dentro de la película

puede relacionarse a que los electrones fotogenerados no son eficientemente transferidos al agua, ocasionando la descomposición de la película. Para las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ y de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ también se observa el mismo comportamiento para las señales de cobre con la presencia de Cu^{+1} y Cu^{+2} , sin embargo, en estas muestras las señales del cobre se pueden ver modificadas por los recubrimientos posteriores al bismutato, como se puede apreciar en la Fig.41c para la muestra fresca de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{MoWS}_2$ las señales de Cu^{+1} y Cu^{+2} se encuentran a 933,5 y 935 eV, con un desfase de ~ 1 eV, respecto a la muestra con solo el CuBi_2O_4 , y posterior a la prueba de cronoamperometría los picos se ubican a 932, 5 y 933, 4 eV, que son más cercanos para las señales anteriormente reportadas de Cu^{+1} y Cu^{+2} , esto es posiblemente debido a que durante la prueba ocurrió modificaciones superficiales de la película, como deterioro, permitiendo mejorar la lectura del CuBi_2O_4 .

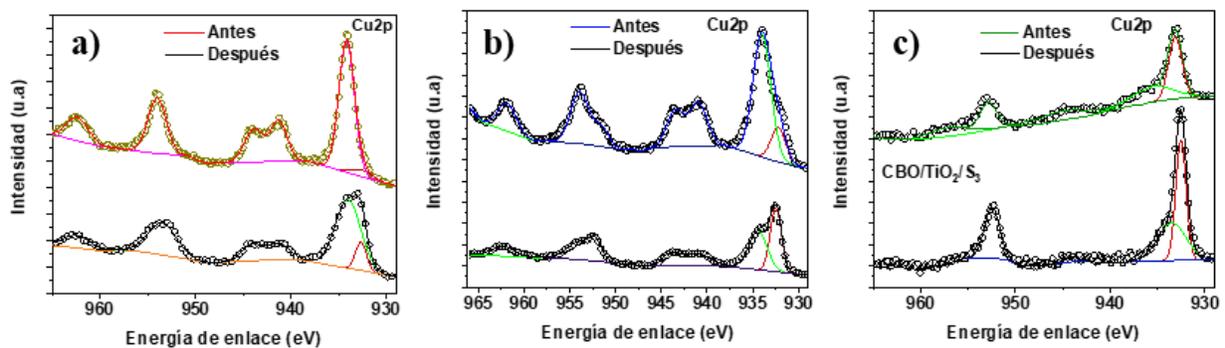


Figura 41 Espectros XPS de $\text{Cu}2p$ de muestras de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ (c) de muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h

En la Fig. 42 se muestran los espectros para $\text{Bi}4f$ medidos para todas las muestras. En la señal de $\text{Bi}4f$ medido para el fotocátodo de CuBi_2O_4 , figura 42a, se observan los picos de $\text{Bi}4f_{5/2}$ a 164.2 eV y $\text{Bi}4f_{7/2}$ a 158.8 eV respectivamente, los cuales confirman la presencia de Bi^{+3} en el bismutato

de cobre de acuerdo con lo reportado en la literatura anteriormente (Guo et al., 2019). Posterior al ensayo fotoelectroquímico, en la Fig.42a se aprecia que las señales de bismuto se mueven a mayores niveles de energía. Este comportamiento puede correlacionarse con la formación del óxido de bismuto (Bi_2O_3), ya que $\text{Bi}4f_{5/2}$ y $\text{Bi}4f_{7/2}$ responden a niveles de energía ligeramente mayores ($\sim 159,3$ y $164,4$ eV) (Messalea et al., 2018; Prasad & Karthikeyan, 2018). Estos resultados concuerdan con los encontrados en el análisis Raman en la Figura 40a. Por otra parte, en la Fig. 42b se encuentra el espectro de $\text{Bi}4f$ medidos para la película de CuBi_2O_4 con el recubrimiento de TiO_2 . En este caso no hay diferencias notorias entre antes y después de la prueba, lo cual confirma que el dióxido de titanio está protegiendo al fotocátodo. Por otra parte, el espectro para el bismuto en la película fresca de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ son menos intensas que las señales $162,3$ y $163,5$ eV relacionadas al azufre, lo cual se relaciona con la presencia de la capa de TiO_2 y de las partículas del electrocatalizador. No obstante, para la muestra sometida a la prueba fotoelectroquímica las señales del bismuto son más intensas, lo que puede deberse al deterioro o desgaste de las capas superficiales, o a que en esta ocasión el haz de electrones incidió sobre una región con menor contenido de catalizador. Es importante indicar que las dos señales a 162 y 163 eV $\text{S}2p_{1/2}$ $\text{S}2p_{3/2}$ relacionadas al S^{2-} presente en el catalizador (H. Wang et al., 2018), no se modifican con la iluminación, lo que confirma la estabilidad de los sulfuros mixtos de molibdeno y tungsteno presentes en la parte más externa de la película. Adicionalmente, se presenta una pequeña banda aproximadamente a 168.5 eV relacionada con especies oxidadas de azufre. Esta banda pudo formarse por la hidratación de los sulfuros, la adsorción de especies del electrolito (K_2SO_4) o la presencia de enlaces de S-W-O en el material. Cabe resaltar, que aún después de la prueba fotoelectroquímica, esta banda no varía, lo que confirma la estabilidad de los electrocatalizadores depositados en la parte más externa de la película.

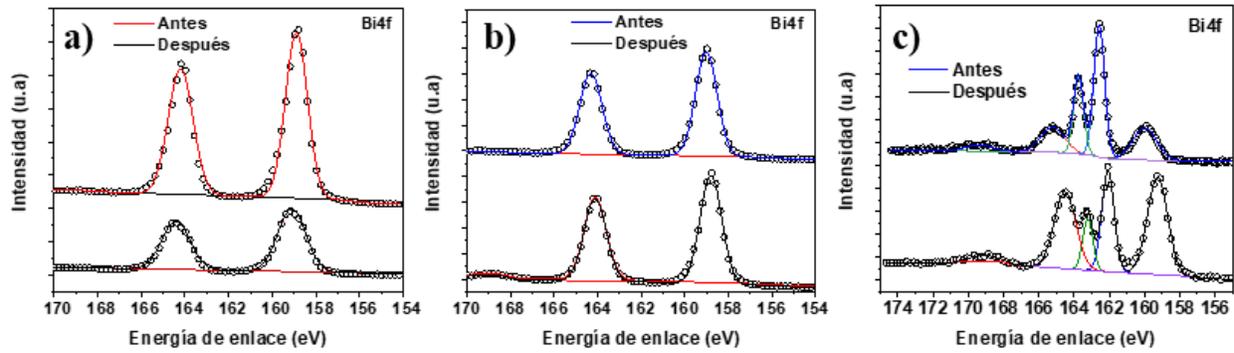


Figura 42 Espectros XPS de Bi4f de muestras de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ (c) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h

Para el oxígeno con el fotocátodo de solo la película de CuBi_2O_4 , en el espectro de O1s (Ver Fig. 43a) se pueden identificar tres contribuciones a 529,6 eV, 531,2 eV y 532,36, los cuales corresponden a los enlaces de Cu-O, Bi-O y las moléculas de agua u OH- quimiadsorbido en la superficie, respectivamente (Egerton, 2011; Yuvaraj et al., 2016). Posterior a la cronoamperometría, la intensidad de la señal para los enlaces de Cu-O disminuye respecto a las señales de Bi-O y el oxígeno quimiadsorbido, mientras la señal del enlace de Bi-O aumenta 0.2 eV su intensidad, posiblemente por la formación de Bi_2O_3 (X. Li et al., 2017; K. Wu et al., 2020). Por otra parte para la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (Ver Fig. 43b) se encuentra el oxígeno en dos especies, a 529,7 eV, relacionado con el enlace metálico de Cu-O o de Ti-O, ya que este último también se reporta en la misma energía (Solís-Casados, Escobar-Alarcón, Alvarado-Pérez, & Haro-Poniatowski, 2018) y otra señal a 530,98 eV para el oxígeno quimiadsorbido. Luego de la prueba fotoelectroquímica esta señal se ve modificada moviéndose a 531,58 eV, lo cual se relaciona con la formación de hidróxidos o la hidratación de las películas, mostrando la presencia de especies con energía de enlace entre 531 y 532 eV (Biesinger, Lau, Gerson, & Smart, 2010; Kerber et al., 1996). Para el espectro O1s del sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ (Ver Fig. 43c),

la señal relacionada con los enlaces metálicos aumenta de los 529 eV a 530.9 eV ya que el enlace de W-O del WO_3 se reporta a mayor energía (Ji et al., 2017). Además de la señal del oxígeno quimiadsorbido (532 eV) también se detecta una señal a 534.8 que pertenece a enlaces de C-O de los polimeros presentes en el Nafion empleado en la suspensión de los catalizadores (Vijayakumar et al., 2011), su presencia se debe a que dicho compuesto se usó para formar la suspensión de los catalizadores, compuesta de etanol y Nafion. El espectro obtenido luego de realizarse la prueba cronoamperométrica aun evidencia la presencia de Nafión, también se observa que la señal de los enlaces metálicos ha disminuido de nuevo a 529,9 eV debido a la descomposición o deterioro del WO_3 .

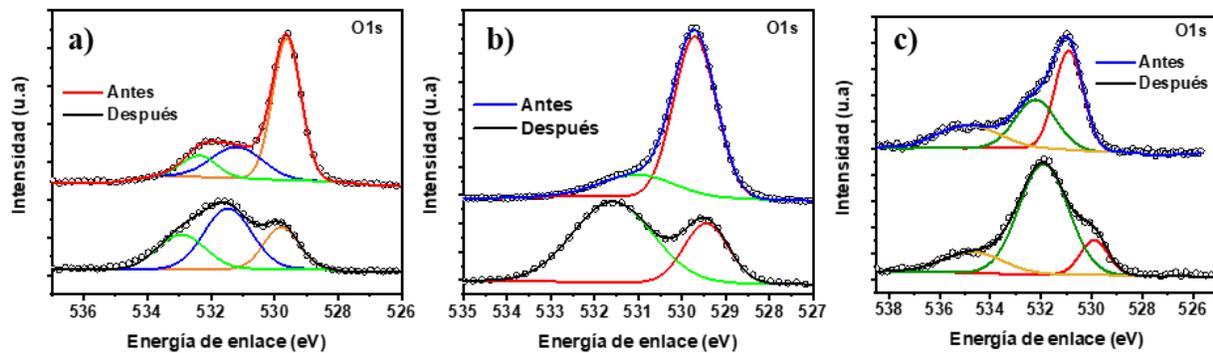


Figura 43 Espectros XPS de O1s de muestras de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ (c) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h

En la Fig. 45a se observa el espectro de Ti2p para el fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, la muestra inicial presenta dos señales a 458.24 y 463.95 con una diferencia entre las dos señales de 5.7 eV, lo cual confirma la presencia de Ti^{4+} y son valores reportados anteriormente para el TiO_2 (Mohamed, Kadi, & Ismail, 2020), adicionalmente se encuentra una señal a 465.7 del $\text{Bi}4d_{3/2}$ (Solís-Casados et al., 2018). Aunque de acuerdo con las pruebas electroquímicas realizadas el TiO_2 funciona como protección ante la corrosión, no es posible alcanzar los valores máximos de

corriente del material, ya que durante el proceso el dióxido de titanio pasa por un proceso de reducción, en tal sentido se puede observar en el espectro posterior a la cronoamperometría que además de las señales de Ti^{+4} y de $\text{Bi}4d_{3/2}$ aparecen dos nuevas señales a 457,7 eV y 467,7 eV las cuales están asociadas a Ti^{+3} y a distorsiones en la celda cristalina de TiO_2 (Chinh et al., 2018; Na, Ramli, Zabidi, Iskandar, & Iskandar, 2018). Junto con el espectro de O1s indicando la formación de grupos hidroxilo podría inferirse hidratación de la película de TiO_2 . En el espectro de Ti2p para el fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ en la muestra fresca se observan las señales para Ti^{+4} , pero la distancia entre ellas aumenta a 6,8 eV ya que las partículas del catalizador causan interferencia en el análisis, así como, ya no se detecta la señal para el bismutato e igualmente, después del ensayo aparecen nuevamente las señales de Ti^{+3} .

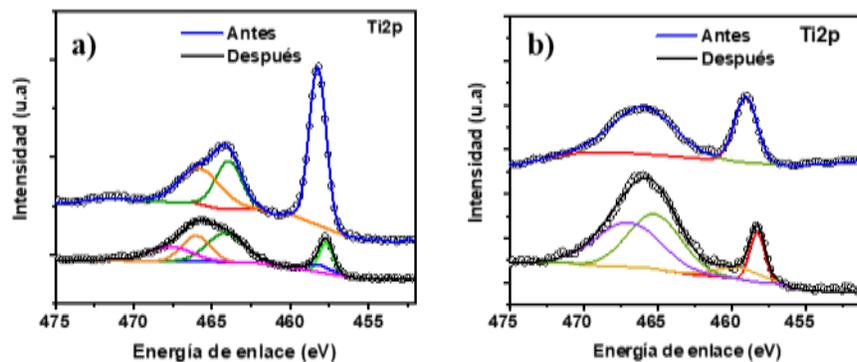


Figura 44 Espectros XPS de Ti2p de muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (a) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ (b) para muestras antes y después de ser sometidas a cronoamperometría durante 1 h

En la Figura 45 se encuentran los espectros de molibdeno y tungsteno para el fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$, en el espectro de Mo3d (Ver Fig. 44a) se observan tres señales, dos de ellas a 229,7 eV y 232,86 eV de $\text{Mo}3d_{5/2}$ y $\text{Mo}3d_{3/2}$ respectivamente, asociados a Mo^{4+} (H. Wang et al., 2018) y una señal a 226,86 eV del 2S para S^{+2} (H. Li et al., 2016), posterior al ensayo

todas las señales se trasladan 0.5 eV hacia menores niveles de energía, este cambio podría indicar una reducción parcial de molibdeno o un cambio químico de la muestra (Qiang Li et al., 2016).

Para el espectro W4f de la muestra fresca (Ver Fig 46b), se identifican diferentes señales, dos picos a 33,23 eV y 35,5 eV que corresponden a W^{4+} (L. Wang, Sofer, Luxa, & Pumera, 2015), también para WO_3 se encuentran las señales a 36,3 eV y 38,4 eV de W^{4+} y W^{6+} (L. Wang et al., 2015), respectivamente y una última señal a 37,5 eV perteneciente al Titanio de Ti^{3+} , también reportado para Ti^{4+} (Patrocinio, Paula, Paniago, Freitag, & Bahnemann, 2014). Con la prueba fotoelectroquímica las especies de tungsteno de W^{4+} disminuyen sus niveles de energía al igual que el molibdeno, indicando procesos de reducción o cambios químicos en el ambiente, ya que como se observó en las figuras 40e,f para los espectros UV-vis y Raman de la muestra no se presentaron cambios apreciables para antes y después de la prueba.

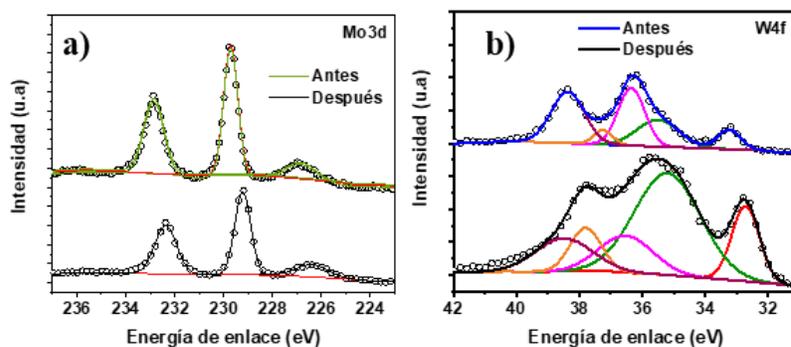


Figura 45 Espectros XPS de Mo3d(a) y W4f (b) para película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$

Las películas de CuBi_2O_4 fabricadas en el presente trabajo presentaron condiciones favorables para llevar a cabo la reacción de evolución de hidrógeno empleando luz solar simulada, ya que pueden absorber los fotones con energía dentro del intervalo de luz visible del espectro electromagnético, lo cual es el primer paso de la reacción que lleva a la generación de los pares

electrón hueco. Adicional a esto el material empezó a generar fotocorrientes catódicas ($>10 \mu\text{Acm}^2$) a un potencial de 0,97 V vs RHE, lo cual también es favorable ya que disminuye la polarización que la celda de electrólisis necesita para llevar a cabo la reacción, esto último considerando que no se usará un fotoánodo sino un ánodo convencional. No obstante, el fotocátodo es inestable al ser irradiado, evidencia de esto es la rápida disminución de la fotocorriente en las pruebas de voltamperometría y cronoamperometría. Distintos autores han atribuido tal problemática a la alta tasa de recombinación, a la presencia de estados superficiales que modifican la banda de nivel de fermi y a la reducción del CuBi_2O_4 (Berglund et al., 2016; Hahn et al., 2012; Jie Yang et al., 2018). Esta última opción se pudo comprobar mediante los análisis de UV-Vis, Raman y XPS que evidenciaron la presencia de óxidos de cobre, la formación de óxido de bismuto y la reducción del Cu(II) dentro del compuesto. Por ello se modificó el material con una película protectora, de cual se ha reportado que no solo previene la descomposición del material, sino además evita la formación de los estados superficiales responsables de la recombinación dentro del material (Y. Wang et al., 2021; Z. Zhang et al., 2020). En los esquemas de diseño de bandas y de transporte de electrones presentados en la Figura 46 se resume gráficamente el aporte de las dos modificaciones hechas al bismutato de cobre, es así que el recubrimiento de TiO_2 incrementa la absorbancia del fotocátodo, promueve el transporte de los portadores de carga permitiendo el paso de electrones de la banda de conducción del CuBi_2O_4 a la banda de conducción del TiO_2 (Ver Fig. 46b), y aumenta la estabilidad al proteger a la película de CuBi_2O_4 de la fotocorrosión. Todo esto llevó a que el fotocátodo modificado con TiO_2 exhibiera mayores corrientes, mejor estabilidad y menor resistencia a la transferencia de carga bajo iluminación.

Por otra parte, la reducción fotoelectroquímica de agua es una reacción superficial que se lleva a cabo de determinados sitios activos, los cuales deben ser capaces de adsorber los protones H^+ y transferir rápidamente los electrones para la formación de H_2 . Entre el grupo de electrocatalizadores aquí evaluados para modificar las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, el electrocatalizador de $\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ aumenta la cantidad de estos sitios para llevar a cabo la reacción, a su vez que mostró estabilidad a la iluminación (Ver Fig. 46c). Como resultado se evidencia aumento de la magnitud de la fotocorriente en las pruebas de estabilidad y disminución de la resistencia de los transportadores de carga de acuerdo con las pruebas de impedancia. Las modificaciones realizadas a la película de CuBi_2O_4 se lograron sin afectar las ventajas mencionadas anteriormente de: absorción de luz en el espectro visible y potencial de inicio de fotocorriente, manteniéndose el carácter semiconductor tipo p del material. De esta manera se confirma la hipótesis planteada, en el sentido de que las dos modificaciones propuestas para el CuBi_2O_4 influyeron positivamente en las dos principales limitantes de este semiconductor, es decir, la alta recombinación de los portadores de carga y la fotocorrosión de la película.

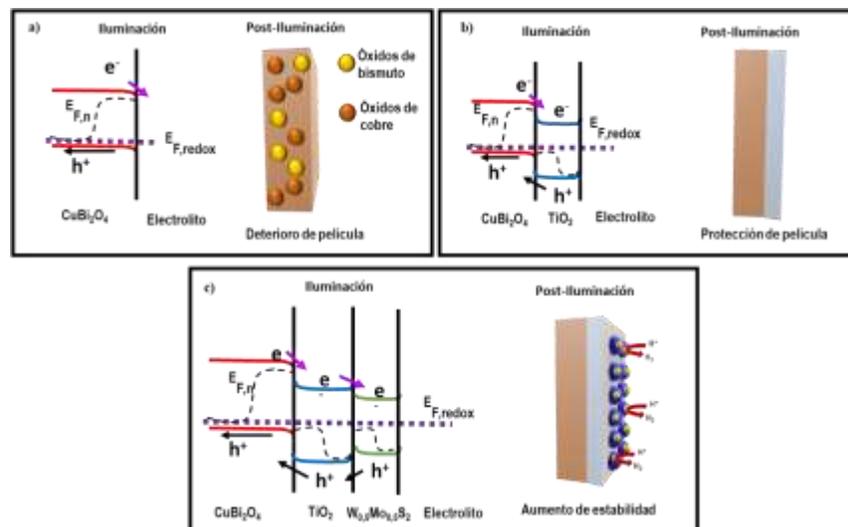


Figura 46 Esquema del diseño de bandas y transporte de electrones bajo iluminación de CuBi_2O_4 (a), $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (b) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ (c)

5. Conclusiones

Las películas de CuBi_2O_4 sintetizadas por medio de la técnica spin-coating se obtuvieron sin la formación de especies o fases secundarias, con valores de fotocorriente máximos de 1 mA/cm^2 a 0 V vs RHE en pruebas de voltamperometría de barrido lineal on-off y similares a los reportados anteriormente, además con potencial de inicio de corriente cercano a 1 V vs RHE . Respecto a las condiciones de fabricación, se encontró que los menores valores de RPM y un número de capas menor o igual a tres favorecen el potencial de inicio de corriente, sin embargo las variables estudiadas no influyeron notoriamente en la fotocorriente generada. Adicionalmente, el CuBi_2O_4 mostró problemas de estabilidad durante la reducción fotoelectroquímica del agua ($E = 0.0 \text{ V vs RHE}$), y una alta recombinación de los portadores de carga.

El recubrimiento de dióxido de titanio sobre el bismutato de cobre permitió protegerlo frente a la fotocorrosión ya que previno la formación de Bi_2O_3 y la reducción del cobre, a la vez que aumentó la estabilidad en el tiempo del fotocátodo, además se aumentó la absorción de luz entre los $400\text{-}500 \text{ nm}$. No obstante, no ocurrieron mejoras en la densidad de corriente en pruebas de voltamperometría, comportamiento que se ha relacionado en la literatura especializada con la acumulación de huecos en la interfase $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Por otra parte, la velocidad de rotación empleada para la formación del recubrimiento del TiO_2 sí influye sobre la estabilidad de la corriente fotogenerada, la película con mejor desempeño fue obtenida a la menor velocidad de giro, 1000 RPM , ya que tal variable está directamente relacionada con el grosor final de la película y por ende determina la cantidad de material depositado.

Para el compuesto $\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$ se determinó que la respuesta fotoelectroquímica del MoS_2 es mejorada al añadir tungsteno. Sin embargo un exceso de tungsteno causa inestabilidad en la

fotocorriente del material, es así como la proporción molar de W:Mo con mejor desempeño fue 1:1

Con la fabricación del sistema $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{S}_2$ no se obtuvieron mejoras sobre el potencial de inicio de corriente, no obstante, sí se evidenciaron cambios notables durante las pruebas de estabilidad, mejorando la fotocorriente alcanzada a potencial constante de ~ 0 V vs RHE ($\sim 0,35$ mA/cm²) y la estabilidad en el tiempo en comparación con las películas de CuBi_2O_4 ($\sim 0,1$ mA/cm²) y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ($\sim 0,35$ mA/cm²), debido a la capacidad protectora de la película de TiO_2 y los aportes de la mezcla de sulfuros de molibdeno y tungsteno, los cuales generan mayor cantidad de sitios activos para H^+ , catalizando la reacción de reducción del agua, promoviendo mayor formación de H_2 .

Se encontró que las películas de CuBi_2O_4 formadas presentaban morfologías con diferentes defectos como grietas ocasionando percolación de las películas posteriores, acumulación de material en regiones localizadas, los cuales podrían influir de manera negativa en el desempeño fotoelectroquímico. Estos resultados evidencian problemáticas en el método de síntesis, durante las reacciones de hidrólisis del sol-gel, temperatura de ebullición de los disolventes empleados, entre otros, sin embargo, se requiere ampliar los estudios en el método de síntesis.

6. Recomendaciones

Realizar estudios acerca de las reacciones de formación del sol-gel de CuBi_2O_4 , como introducción de agentes quelantes que reduzcan la rapidez de las reacciones de hidrólisis la cual impacta en la densificación de la película.

Estudiar las variables que afectan el proceso de síntesis de la película como: temperatura de trabajo, temperatura de ebullición de los solventes y aditivos los cuales influyen en la morfología y la presencia de defectos en las películas, tal como agrietamientos.

Estudiar diferentes recubrimientos protectores como óxido de níquel, óxido de Zinc y/o óxido de aluminio, que puedan favorecer el transporte de los portadores de carga y mejoren el desempeño fotoelectroquímico del material.

Realizar estudios con otros electrocatalizadores de la familia de los sulfuros metálicos como hierro, cobalto y níquel los cuales son más abundantes y por ende más económicos. También electrocatalizadores de la familia de seleniuros metálicos que se han reportado previamente, ya que pocos electrocatalizadores diferentes a metales nobles han sido probados en el CuBi_2O_4 .

Profundizar el impacto del óxido de tungsteno sobre el desempeño de los electrocatalizadores en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno.

Referencias

- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., & Azad, A. K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165(January), 602–627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- Adjimi, A., Zeggar, M. L., Attaf, N., & Aida, M. S. (2018). Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Deposition by Sol-Gel Technique. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 08(04), 89–106. <https://doi.org/10.4236/jcpt.2018.84006>
- Ahmed, M., & Dincer, I. (2019). A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2474–2507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>
- Barrows, A. T., Pearson, A. J., Kwak, C. K., Dunbar, A. D. F., Buckley, A. R., & Lidzey, D. G. (2014). Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy and Environmental Science*, 7(9), 2944–2950. <https://doi.org/10.1039/c4ee01546k>
- Berglund, S. P., Abdi, F. F., Bogdanoff, P., Chemseddine, A., Friedrich, D., & van de Krol, R. (2016). Comprehensive Evaluation of CuBi₂O₄ as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4231–4242. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00830>
- Bi, W., Zhang, L., Sun, Z., Li, X., Jin, T., Wu, X., ... Xie, Y. (2016). Insight into Electrocatalysts as Co-catalysts in Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis*, 6(7), 4253–4257. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00913>
- Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
- Bonomo, M., & Dini, D. (2016). Nanostructured p-type semiconductor electrodes and photoelectrochemistry of their reduction processes. *Energies*, 9(5).

<https://doi.org/10.3390/en9050373>

- Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. (2004). Semiconductores con actividad fotocatalítica. In B. Sánchez Cabrero & M. A. Blesa (Eds.), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (Segunda ed, pp. 97–122). Madrid: CIEMAT.
- Cao, D., Nasori, N., Wang, Z., Mi, Y., Wen, L., Yang, Y., ... Lei, Y. (2016). P-Type CuBi₂O₄: An easily accessible photocathodic material for high-efficiency water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(23), 8995–9001. <https://doi.org/10.1039/c6ta01234e>
- Castellanos, L. (2015). *Estudio electroquímico de las propiedades fotoelectrocatalíticas bajo luz visible de películas de óxido de titanio dopado con nitrógeno y flúor en la oxidación de cianuro*. Universidad industrial de Santander.
- Ceballos-Chuc, M. C., Ramos-Castillo, C. M., Alvarado-Gil, J. J., Oskam, G., & Rodríguez-Gattorno, G. (2018). Influence of brookite impurities on the raman spectrum of TiO₂ anatase nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(34), 19921–19930. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04987>
- Chen, T. Y., Chang, Y. H., Hsu, C. L., Wei, K. H., Chiang, C. Y., & Li, L. J. (2013). Comparative study on MoS₂ and WS₂ for electrocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28), 12302–12309. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.021>
- Chen, Y., Dumcenco, D. O., Zhu, Y., Zhang, X., Mao, N., Feng, Q., ... Xie, L. (2014). Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys. *Nanoscale*, 6(5), 2833–2839. <https://doi.org/10.1039/c3nr05630a>
- Chen, Z., Dinh, H., & Miller, E. (2013). *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>
- Chinh, V. D., Broggi, A., Di Palma, L., Scarsella, M., Speranza, G., Vilaridi, G., & Thang, P. N. (2018). XPS Spectra Analysis of Ti²⁺, Ti³⁺ Ions and Dye Photodegradation Evaluation of Titania-Silica Mixed Oxide Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, 47(4), 2215–2224. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-6036-1>
- Choi, M., Lim, J., Baek, M., Choi, W., Kim, W., & Yong, K. (2017). Investigating the

- Unrevealed Photocatalytic Activity and Stability of Nanostructured Brookite TiO_2 Film as an Environmental Photocatalyst. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(19), 16252–16260. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03481>
- Choi, Y. H., Yang, K. D., Kim, D. H., Nam, K. T., & Hong, S. H. (2017). p-Type CuBi_2O_4 thin films prepared by flux-mediated one-pot solution process with improved structural and photoelectrochemical characteristics. *Materials Letters*, 188(August 2016), 192–196. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.124>
- Choudhary, S., Sarma, J. V. N., Pande, S., Ababou-Girard, S., Turban, P., Lepine, B., & Gangopadhyay, S. (2018). Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. *AIP Advances*, 8(5). <https://doi.org/10.1063/1.5028407>
- Das, V. D., & Karunakaran, D. (1989). Variations of energy gap, resistivity, and temperature coefficient of resistivity in annealed $\text{-Ag}_2\text{Se}$ thin films. *Physical Review B*, 39(15), 10872–10878. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.10872>
- Díaz-reyes, J., Castillo-ojeda, R., Galván-arellano, M., & Zaca-moran, O. (2013). Characterization of WO_3 Thin Films Grown on Silicon by HFMOD. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013, 1–9.
- Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>
- Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>
- Ding, Q., Song, B., Xu, P., & Jin, S. (2016). Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS_2 and Related Compounds. *Chem*, 1(5), 699–726. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.10.007>
- Dong, N., Li, Y., Feng, Y., Zhang, S., Zhang, X., Chang, C., ... Wang, J. (2015). Optical limiting and theoretical modelling of layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Scientific Reports*, 5(September). <https://doi.org/10.1038/srep14646>
- Dreidy, M., Mokhlis, H., & Mekhilef, S. (2017). Inertia response and frequency control

- techniques for renewable energy sources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69(July 2016), 144–155. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.170>
- Eda, G., Yamaguchi, H., Voiry, D., Fujita, T., Chen, M., & Chhowalla, M. (2011). Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano Letters*, 11(12), 5111–5116. <https://doi.org/10.1021/nl201874w>
- Egerton, T. A. (2011). Does photoelectrocatalysis by TiO₂ work? *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8), 1024–1031. <https://doi.org/10.1002/jctb.2616>
- Fajrina, N., & Tahir, M. (2019). A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>
- Fan, R., Huang, G., Wang, Y., Mi, Z., & Shen, M. (2018). Efficient n+p-Si photocathodes for solar H₂ production catalyzed by Co-W-S and stabilized by Ti buffer layer. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237(December 2017), 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.083>
- Ferreira, C. S., Santos, P. L., Bonacin, J. A., Passos, R. R., & Pocrifka, L. A. (2015). Rice husk reuse in the preparation of SnO₂/SiO₂ nanocomposite. *Materials Research*, 18(3), 639–643. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.009015>
- Figueira, J., Loureiro, J., Marques, J., Bianchi, C., Duarte, P., Ruoho, M., ... Ferreira, I. (2017). Optimization of Cuprous Oxides Thin Films to be used as Thermoelectric Touch Detectors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(7), 6520–6529. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12753>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Gao, H., Wang, F., Wang, S., Wang, X., Yi, Z., & Yang, H. (2019). Photocatalytic activity tuning in a novel Ag₂S/CQDs/CuBi₂O₄ composite: Synthesis and photocatalytic mechanism. *Materials Research Bulletin*, 115(March), 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.03.021>
- Gottesman, R., Song, A., Levine, I., Krause, M., Islam, A. T. M. N., Abou-Ras, D., ...

- Chemseddine, A. (2020). Pure CuBi₂O₄ Photoelectrodes with Increased Stability by Rapid Thermal Processing of Bi₂O₃/CuO Grown by Pulsed Laser Deposition. *Advanced Functional Materials*, 1910832. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910832>
- Guo, F., Li, M., Ren, H., Huang, X., Hou, W., Wang, C., ... Lu, C. (2019). Fabrication of p-n CuBi₂O₄/MoS₂ heterojunction with nanosheets-on-microrods structure for enhanced photocatalytic activity towards tetracycline degradation. *Applied Surface Science*, 491(June), 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.158>
- Hahn, N. T., Holmberg, V. C., Korgel, B. A., & Mullins, C. B. (2012). Electrochemical Synthesis and Characterization of p-CuBi₂O₄ Thin Film Photocathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6459–6466. <https://doi.org/10.1021/jp210130v>
- Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>
- IRENA. (2020). IRENA – International Renewable Energy Agency. Retrieved May 25, 2020, from <https://www.irena.org/>
- Jang, Y. J., & Lee, J. S. (2019). Photoelectrochemical Water Splitting with p-Type Metal Oxide Semiconductor Photocathodes. *ChemSusChem*. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802596>
- Ji, R., Zheng, D., Zhou, C., Cheng, J., Yu, J., & Li, L. (2017). Low-temperature preparation of tungsten oxide anode buffer layer via ultrasonic spray pyrolysis method for large-area organic solar cells. *Materials*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/ma10070820>
- Kang, D., Hill, J. C., Park, Y., & Choi, K.-S. (2016). Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area CuBi₂O₄ and Ag-Doped CuBi₂O₄ Photocathodes. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4331–4340. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01294>
- Kerber, S. J., Bruckner, J. J., Wozniak, K., Seal, S., Hardcastle, S., & Barr, T. L. (1996). The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(3), 1314–1320. <https://doi.org/10.1116/1.579947>

- Lai, Y. H., Lin, K. C., Yen, C. Y., & Jiang, B. J. (2019). A tandem photoelectrochemical water splitting cell consisting of CuBi₂O₄ and BiVO₄ synthesized from a single Bi₄O₅I₂ nanosheet template. *Faraday Discussions*, 215(0), 297–312.
<https://doi.org/10.1039/c8fd00183a>
- Lee, W. H., Kang, J., Park, H. S., Nam, K. M., & Cho, S. K. (2019). Photoelectrochemical response of Au-decorated CuBi₂O₄ photocathode in bicarbonate solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 838(October 2018), 172–177.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.055>
- Li, H., Yu, K., Tang, Z., & Zhu, Z. (2016). Experimental and First-Principles Investigation of MoWS₂ with High Hydrogen Evolution Performance. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(43), 29442–29451. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09620>
- Li, M., Tian, X., Zou, X., Han, X., Du, C., & Shan, B. (2020). Promoting photoelectrochemical hydrogen evolution activity of CuBi₂O₄ photocathode through ramping rate control. *International Journal of Hydrogen Energy*, (xxxx), 3–10.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.242>
- Li, Qian, Shan, F., Sun, B., Song, Y., Wang, F., & Ji, J. (2017). Photo-assisted electrocatalysis of CdS[sbnd]MoS₂ hybrid for hydrogen evolution reaction: Morphology-dependent photoelectroactivity of p–n junction photocathode under bias potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(8), 5549–5559.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.081>
- Li, Qiang, Zheng, M., Zhong, M., Ma, L., Wang, F., Ma, L., & Shen, W. (2016). Engineering MoS_x/Ti/InP Hybrid Photocathode for Improved Solar Hydrogen Production. *Scientific Reports*, 6(June), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep29738>
- Li, X., Sun, Y., Xiong, T., Jiang, G., Zhang, Y., Wu, Z., & Dong, F. (2017). Activation of amorphous bismuth oxide via plasmonic Bi metal for efficient visible-light photocatalysis. *Journal of Catalysis*, 352(November), 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.025>
- Liu, D., Zhang, J., Li, C., Zhang, X., Chen, X., Wang, F., ... Li, C. (2019). In-situ fabrication of atomic charge transferring path for constructing heterojunction photocatalysts with

- hierarchical structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 248(February), 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.050>
- Liu, G., Li, S., Lu, Y., Zhang, J., Feng, Z., & Li, C. (2016). Controllable synthesis of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with high photocatalytic activity by $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ transformation in a facile precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 689, 787–799. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.047>
- Liu, S., Zhu, J., Chen, M., Xin, W., Yang, Z., & Kong, L. (2014). Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(25), 13128–13135. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.158>
- Liu, Y., Ding, S., Xu, J., Zhang, H., Yang, S., Duan, X., ... Wang, S. (2017). Preparation of a p-n heterojunction $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 38(6), 1052–1062. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62845-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62845-6)
- McKone, J. R., Warren, E. L., Bierman, M. J., Boettcher, S. W., Brunschwig, B. S., Lewis, N. S., & Gray, H. B. (2011). Evaluation of Pt, Ni, and Ni–Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3573. <https://doi.org/10.1039/c1ee01488a>
- Messalea, K. A., Carey, B. J., Jannat, A., Syed, N., Mohiuddin, M., Zhang, B. Y., ... Daeneke, T. (2018). Bi_2O_3 monolayers from elemental liquid bismuth. *Nanoscale*, 10(33), 15615–15623. <https://doi.org/10.1039/c8nr03788d>
- Mohamed, R. M., Kadi, M. W., & Ismail, A. A. (2020). A Facile synthesis of mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites for hydrogen evolution under visible light. *Ceramics International*, 46(10), 15604–15612. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.107>
- Moniz, S. J. A., Shevlin, S. A., Martin, D. J., Guo, Z. X., & Tang, J. (2015). Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review. *Energy and Environmental Science*, 8(3), 731–759. <https://doi.org/10.1039/c4ee03271c>
- Monny, S. A., Zhang, L., Wang, Z., Luo, B., Konarova, M., Du, A., & Wang, L. (2020). Fabricating highly efficient heterostructured CuBi_2O_4 photocathodes for unbiased water

- splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(5), 2498–2504.
<https://doi.org/10.1039/c9ta10975g>
- Morales-Guio, C. G., Tilley, S. D., Vrubel, H., Graätzel, M., & Hu, X. (2014). Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst. *Nature Communications*, 5(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms4059>
- Na, M. F. M., Ramli, R. M., Zabidi, N. A. M., Iskandar, B. S., & Iskandar, B. S. (2018). Synthesis of ascorbic acid enhanced TiO₂ photocatalyst: Its characterization and catalytic activity in CO₂ photoreduction. *Metall. Mater. Eng*, 24(1), 1–16.
- Nakabayashi, Y., Nishikawa, M., & Nosaka, Y. (2014). Fabrication of CuBi₂O₄ photocathode through novel anodic electrodeposition for solar hydrogen production. *Electrochimica Acta*, 125(3), 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.088>
- Nasori, N., Rubiyanto, A., & Endarko, E. (2019). Comparative Study of p-type CuBi₂O₄ Films and CuBi₂O₄ Nanopillars Photocathode for High Performance Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Physics: Conference Series*, 1373(1), 0–6.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1373/1/012016>
- Nguyen, D. A., Le, T. S., Park, D. Y., Suh, D., & Jeong, M. S. (2019). Synthesis of MoWS₂ on Flexible Carbon-Based Electrodes for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction [Research-article]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(41), 37550–37558.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b10383>
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>
- Oropeza, F. E., Feleki, B. T., Zhang, K. H. L., Hensen, E. J. M., & Hofmann, J. P. (2019). Influence of Reduced Cu Surface States on the Photoelectrochemical Properties of CuBi₂O₄ [Research-article]. *ACS Applied Energy Materials*, 2(9), 6866–6874.
<https://doi.org/10.1021/acsaeem.9b01333>
- Park, H. S., Lee, C.-Y., & Reisner, E. (2014). Photoelectrochemical reduction of aqueous protons with a CuO|CuBi₂O₄ heterojunction under visible light irradiation. *Phys. Chem.*, 16(41),

22462–22465. <https://doi.org/10.1039/C4CP03883E>

Parra, D., & Patel, M. K. (2016). Techno-economic implications of the electrolyser technology and size for power-to-gas systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(6), 3748–3761. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.160>

Patil, R., Kelkar, S., Naphade, R., & Ogale, S. (2014). Low temperature grown CuBi₂O₄ with flower morphology and its composite with CuO nanosheets for photoelectrochemical water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), 3661–3668. <https://doi.org/10.1039/c3ta14906d>

Patrocínio, A. O. T., Paula, L. F., Paniago, R. M., Freitag, J., & Bahnemann, D. W. (2014). Layer-by-Layer TiO₂/WO₃ Thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(19), 16859–16866. <https://doi.org/10.1021/am504269a>

Persson, K. (2016). Materials Data on Bi₄Br₂O₅ (SG:4) by Materials Project. <https://doi.org/10.17188/1199581>

Pesci, F. M., Sokolikova, M. S., Grotta, C., Sherrell, P. C., Reale, F., Sharda, K., ... Mattevi, C. (2017). MoS₂/WS₂ Heterojunction for Photoelectrochemical Water Oxidation. *ACS Catalysis*, 7(8), 4990–4998. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01517>

Pham, N., & Boellard, E. (2002). Spin, Spray coating and Electrodeposition of photoresist for MEMS structures—A comparison. ... *Advances for Future ...*, (August 2014), 81–86. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.9.8031&rep=rep1&type=pdf>

Prasad, N., & Karthikeyan, B. (2018). Broad band and enhanced photocatalytic behaviour of Ho³⁺-doped Bi₂O₃ micro-rods. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124(6), 0. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1802-3>

Pulipaka, S., Boni, N., Ummethala, G., & Meduri, P. (2020). CuO/CuBi₂O₄ heterojunction photocathode: High stability and current densities for solar water splitting. *Journal of Catalysis*, 387, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.001>

Rodríguez, J., & Roberto J. Candal, José Solís, Walter Estrada, M. A. B. (2005). El

fotocatalizador : síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 135–152. Retrieved from <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>

- Seger, B., Laursen, A. B., Vesborg, P. C. K., Pedersen, T., Hansen, O., Dahl, S., & Chorkendorff, I. (2012). Hydrogen production using a molybdenum sulfide catalyst on a titanium-protected n+p-silicon photocathode. *Angewandte Chemie - International Edition*, 51(36), 9128–9131. <https://doi.org/10.1002/anie.201203585>
- Sharma, G., Zhao, Z., Sarker, P., Nail, B. A., Wang, J., Huda, M. N., & Osterloh, F. E. (2016). Electronic structure, photovoltage, and photocatalytic hydrogen evolution with p- CuBi_2O_4 nanocrystals. *J. Mater. Chem. A*, 4(8), 2936–2942. <https://doi.org/10.1039/C5TA07040F>
- Sharma, M., Pathak, M., & Kapoor, P. N. (2018). The sol-gel method: Pathway to ultrapure and homogeneous mixed metal oxide nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, 30(7), 1405–1412. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.20845>
- Singh, A. K., & Nakate, U. T. (2014). TiO_2 Microwave Synthesis, Electrophoretic Deposition of Thin Film, and Photocatalytic Properties for Methylene Blue and Methyl Red Dyes . *ISRN Nanotechnology*, 2014, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/326747>
- Sohal, M. S., O'Brien, J. E., Stoots, C. M., Sharma, V. I., Yildiz, B., & Virkar, A. (2012). Degradation Issues in Solid Oxide Cells During High Temperature Electrolysis. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 9(1), 011017. <https://doi.org/10.1115/1.4003787>
- Solís-Casados, D. A., Escobar-Alarcón, L., Alvarado-Pérez, V., & Haro-Poniatowski, E. (2018). Photocatalytic activity under simulated sunlight of Bi-modified TiO_2 thin films obtained by sol gel. *International Journal of Photoenergy*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8715987>
- Song, A., Levine, I., Van De Krol, R., Dittrich, T., & Berglund, S. P. (2020). Revealing the relationship between photoelectrochemical performance and interface hole trapping in CuBi_2O_4 heterojunction photoelectrodes. *Chemical Science*, 11(41), 11195–11204. <https://doi.org/10.1039/d0sc03030a>
- Thomazeau, C., Geantet, C., Lacroix, M., Harle, V., Benazeth, S., Marhic, C., & Danota, M. (2001). Two Cation Disulfide Layers in the $\text{W}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{S}_2$ Lamellar Solid Solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 160(5), 147–155. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9208>

- UPME, U. (2015). *Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia*. Retrieved from <http://www1.upme.gov.co/sgic/>
- Vijayakumar, M., Bhuvaneshwari, M. S., Nachimuthu, P., Schwenzer, B., Kim, S., Yang, Z., ... Hu, J. (2011). Spectroscopic investigations of the fouling process on Nafion membranes in vanadium redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 366(1–2), 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.018>
- Wang, Fei, Yang, H., & Zhang, Y. (2018). Enhanced photocatalytic performance of CuBi_2O_4 particles decorated with Ag nanowires. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 73(June 2017), 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.029>
- Wang, Fuxian, Chemseddine, A., Abdi, F. F., Van De Krol, R., & Berglund, S. P. (2017). Spray pyrolysis of CuBi_2O_4 photocathodes: Improved solution chemistry for highly homogeneous thin films. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12838–12847. <https://doi.org/10.1039/c7ta03009f>
- Wang, Fuxian, Septina, W., Chemseddine, A., Abdi, F. F., Friedrich, D., Bogdanoff, P., ... Berglund, S. P. (2017). Gradient self-doped CuBi_2O_4 with highly improved charge separation efficiency. *Journal of the American Chemical Society*, jacs.7b07847. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07847>
- Wang, H., Ouyang, L., Zou, G., Sun, C., Hu, J., Xiao, X., & Gao, L. (2018). Optimizing MoS_2 Edges by Alloying Isovalent W for Robust Hydrogen Evolution Activity [Research-article]. *ACS Catalysis*, 8(10), 9529–9536. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02162>
- Wang, L., Sofer, Z., Luxa, J., & Pumera, M. (2015). $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$ Solid Solutions as 3D Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials Interfaces*, 2(9), 1–5. <https://doi.org/10.1002/admi.201500041>
- Wang, Y., Wang, H., & He, T. (2021). Study on nanoporous CuBi_2O_4 photocathode coated with TiO_2 overlayer for photoelectrochemical CO_2 reduction. *Chemosphere*, 264, 128508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128508>
- Wang, Z., He, T., Qin, J., Wu, J., Li, J., Zi, Z., ... Sun, L. (2015). Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. *Fuel*, 150, 386–393.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.056>

- Wei, S., Xu, N., Li, F., Long, X., Hu, Y., Gao, L., ... Jin, J. (2019). Rationally Designed Heterojunction on a CuBi₂O₄ Photocathode for Improved Activity and Stability during Photoelectrochemical Water Reduction. *ChemElectroChem*, 6(13), 3367–3374. <https://doi.org/10.1002/celc.201900714>
- Wu, K., Qin, Z., Zhang, X., Guo, R., Ren, X., & Pu, X. (2020). Z-scheme BiOCl/Bi–Bi₂O₃ heterojunction with oxygen vacancy for excellent degradation performance of antibiotics and dyes. *Journal of Materials Science*, 55(9), 4017–4029. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04300-2>
- Wu, P., Liu, Z., Chen, D., Zhou, M., & Wei, J. (2018). Flake-like NiO/WO₃ p-n heterojunction photocathode for photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, 440, 1101–1106. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.292>
- Xu, N., Li, F., Gao, L., Hu, H., Hu, Y., Long, X., ... Jin, J. (2017). Polythiophene coated CuBi₂O₄ networks: A porous inorganic-organic hybrid heterostructure for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.036>
- Yang, Jie, Du, C., Wen, Y., Zhang, Z., Cho, K., Chen, R., & Shan, B. (2018). Enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution at p-type CuBi₂O₄ photocathode through hypoxic calcination. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9549–9557. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.066>
- Yang, Jinhui, Wang, D., Han, H., & Li, C. (2013). *Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and photoelectrocatalysis*. 46(8), 1900–1909. <https://doi.org/10.1021/ar300227e>
- Yang, Y., Niu, S., Han, D., Liu, T., Wang, G., & Li, Y. (2017). Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 7(19), 1–26. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700555>
- Yuvaraj, S., Karthikeyan, K., Kalpana, D., Lee, Y. S., & Selvan, R. K. (2016). Surfactant-free hydrothermal synthesis of hierarchically structured spherical CuBi₂O₄ as negative electrodes for Li-ion hybrid capacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 469, 47–

56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.060>

Zare, M., Solaymani, S., Shafiekhani, A., Kulesza, S., Țălu, Ș., & Bramowicz, M. (2018).

Evolution of rough-surface geometry and crystalline structures of aligned TiO₂ nanotubes for photoelectrochemical water splitting. *Scientific Reports*, 8(1), 1–11.

<https://doi.org/10.1038/s41598-018-29247-3>

Zhang, Q., Zhai, B., Lin, Z., Zhao, X., & Diao, P. (2021). Dendritic CuBi₂O₄ Array

Photocathode Coated with Conformal TiO₂ Protection Layer for Efficient and Stable Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10421>

Zhang, Z., Lindley, S. A., Dhall, R., Bustillo, K., Han, W., Xie, E., & Cooper, J. K. (2019).

Beneficial CuO Phase Segregation in the Ternary p-Type Oxide Photocathode CuBi₂O₄ [Research-article]. *ACS Applied Energy Materials*, 2(6), 4111–4117.

<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00297>

Zhang, Z., Lindley, S. A., Guevarra, D., Kan, K., Shinde, A., Gregoire, J. M., ... Cooper, J. K.

(2020). Fermi Level Engineering of Passivation and Electron Transport Materials for p-Type CuBi₂O₄ Employing a High-Throughput Methodology. *Advanced Functional Materials*, 2000948, 1–12.

<https://doi.org/10.1002/adfm.202000948>

Zhao, W., Ghorannevis, Z., Chu, L., Toh, M., Kloc, C., Tan, P. H., & Eda, G. (2013). Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS₂ and WSe₂. *ACS Nano*, 7(1), 791–797.

Zhu, X., Guan, Z., Wang, P., Zhang, Q., Dai, Y., & Huang, B. (2018). Amorphous TiO₂-modified CuBi₂O₄ Photocathode with enhanced photoelectrochemical hydrogen production activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(10), 1704–1710. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63127-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63127-4)

Zou, X., & Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting.

Chemical Society Reviews, 44(15), 5148–5180. <https://doi.org/10.1039/c4cs00448e>

Apéndices

Apéndice A- Análisis SEM-EDS

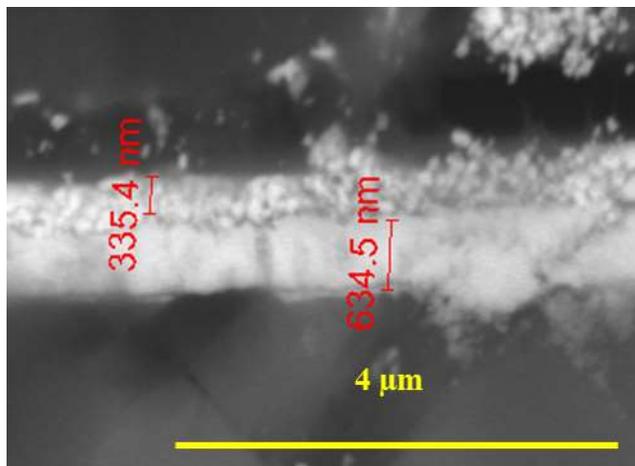


Figura 47 Imagen SEM vista lateral de película de CuBi_2O_4 a 20000X

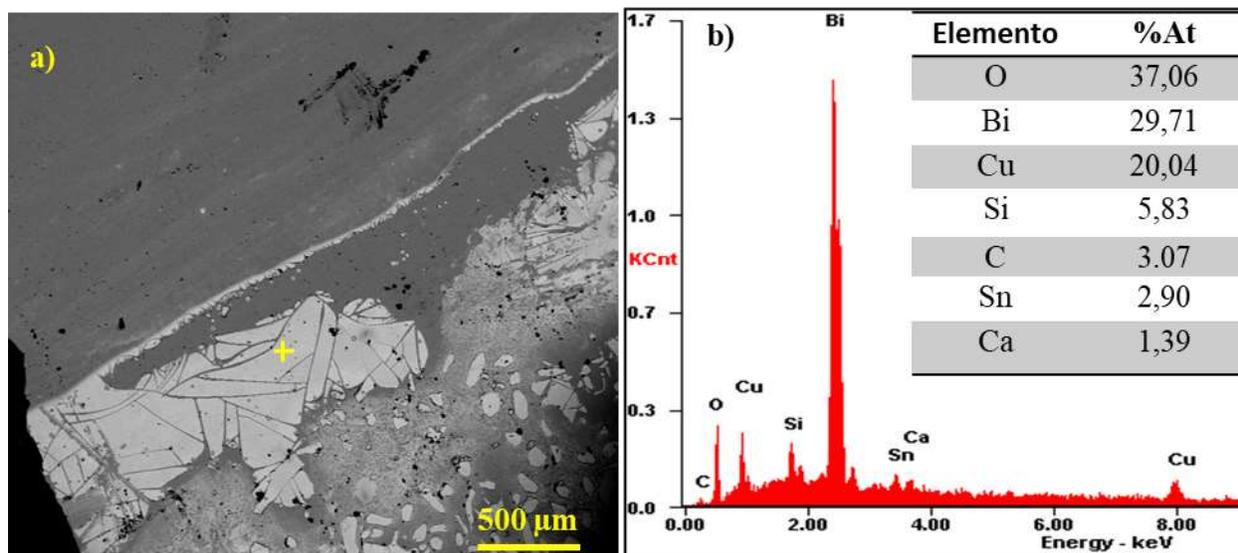


Figura 48 Imagen de electrones retrodispersados(a) y espectros EDS (b) de fotocátodo de CuBi_2O_4

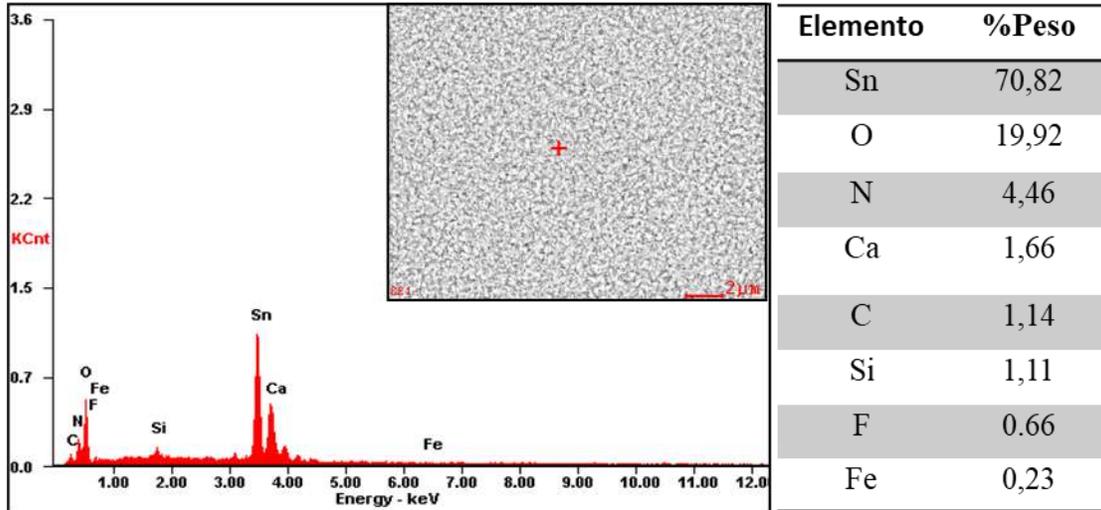


Figura 49 Imagen de electrones retrodispersados y espectros EDS de vidrio FTO

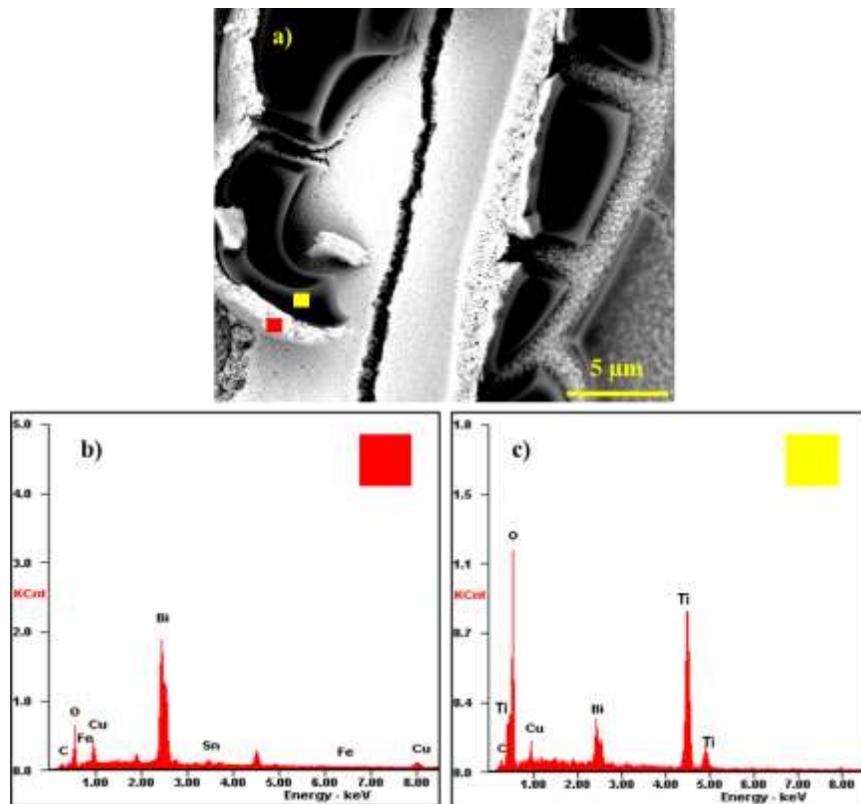


Figura 50 Imagen de electrones retrodispersados (a) y espectros EDS de fotocátodo de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ zona roja (b) y zona amarilla (c)

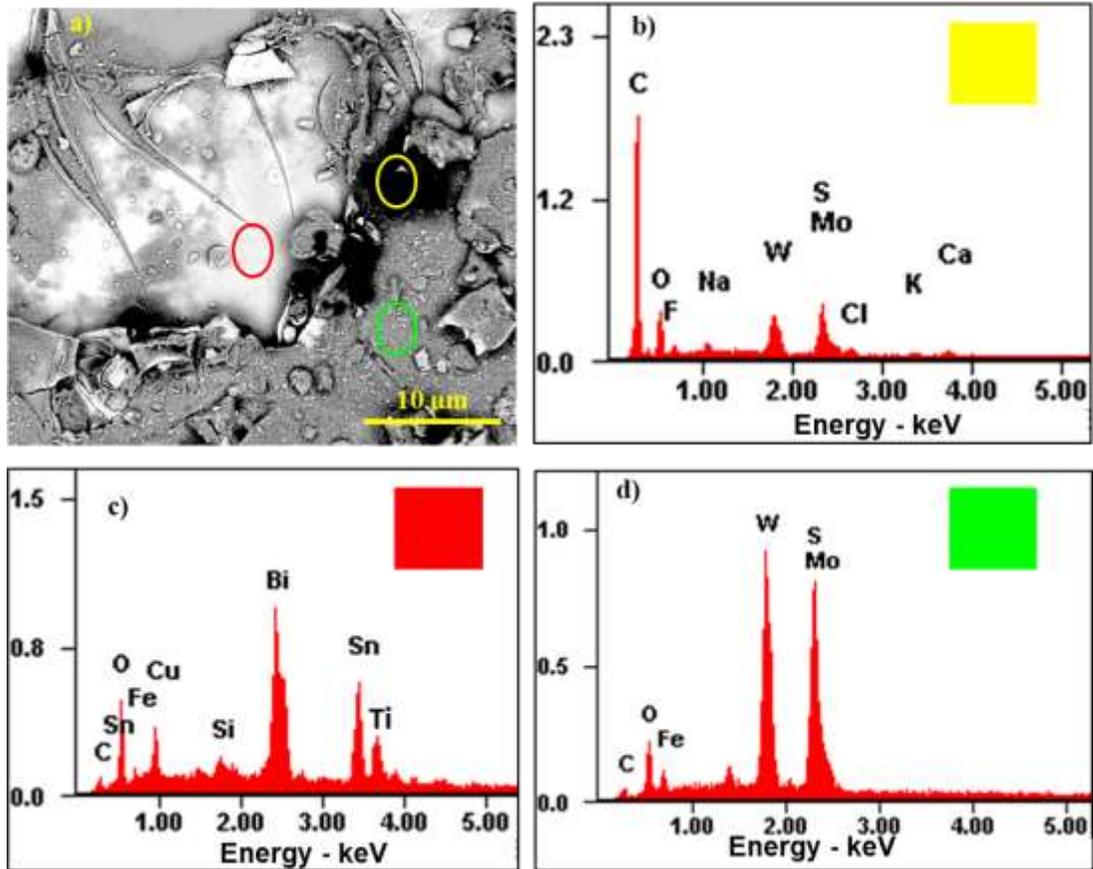


Figura 51 Imagen de electrones retrodispersados de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{S}_3$ (a), espectros EDS zona amarilla (b), zona roja (c), Zona verde (d)

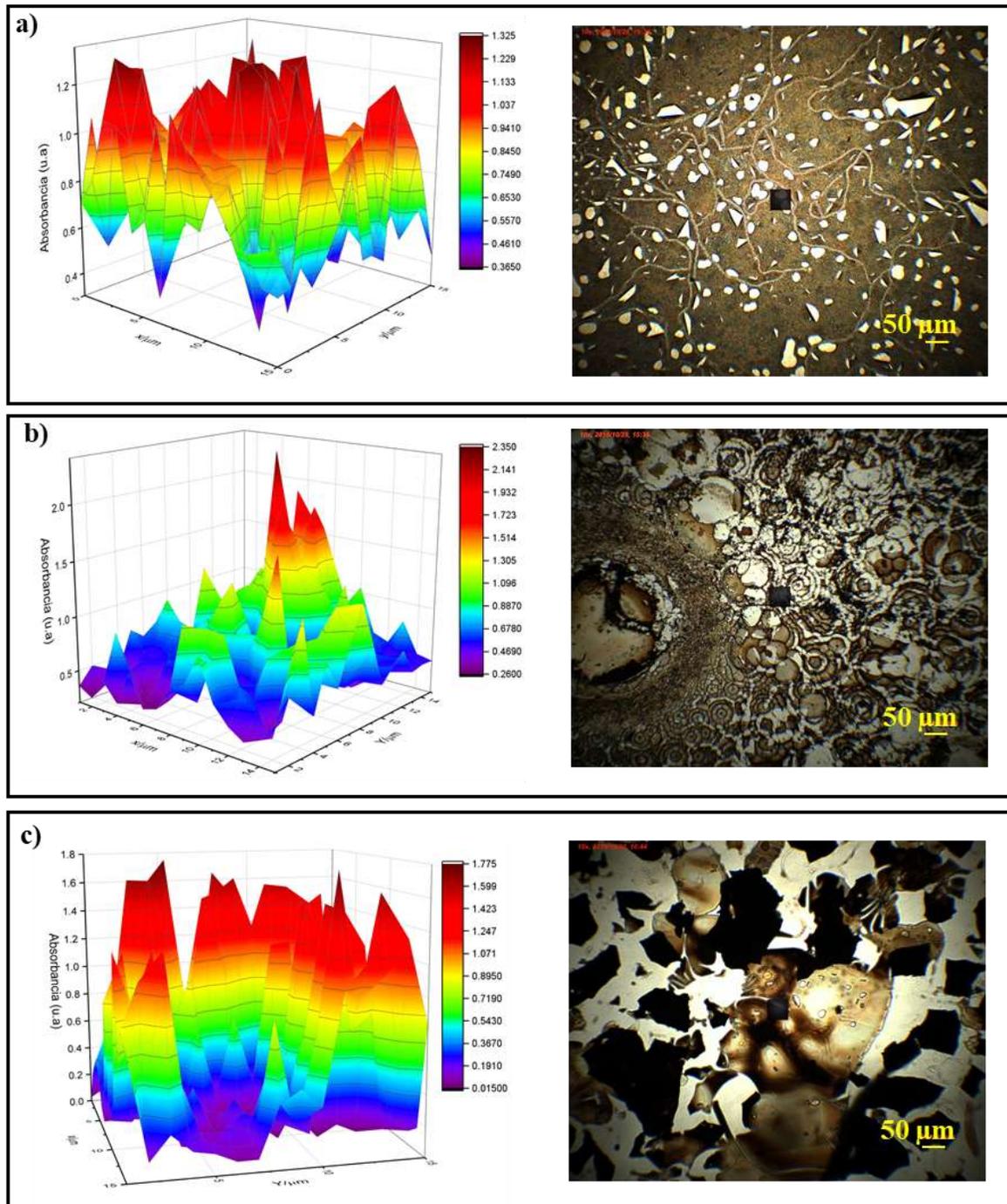
Apéndice B Mapeos UV-vis películas CuBi_2O_4 

Figura 52 Mapeo de superficie de absorbancia a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías a 2000 RPM 1capa (a), 3 capas (b), 5 capas (c)

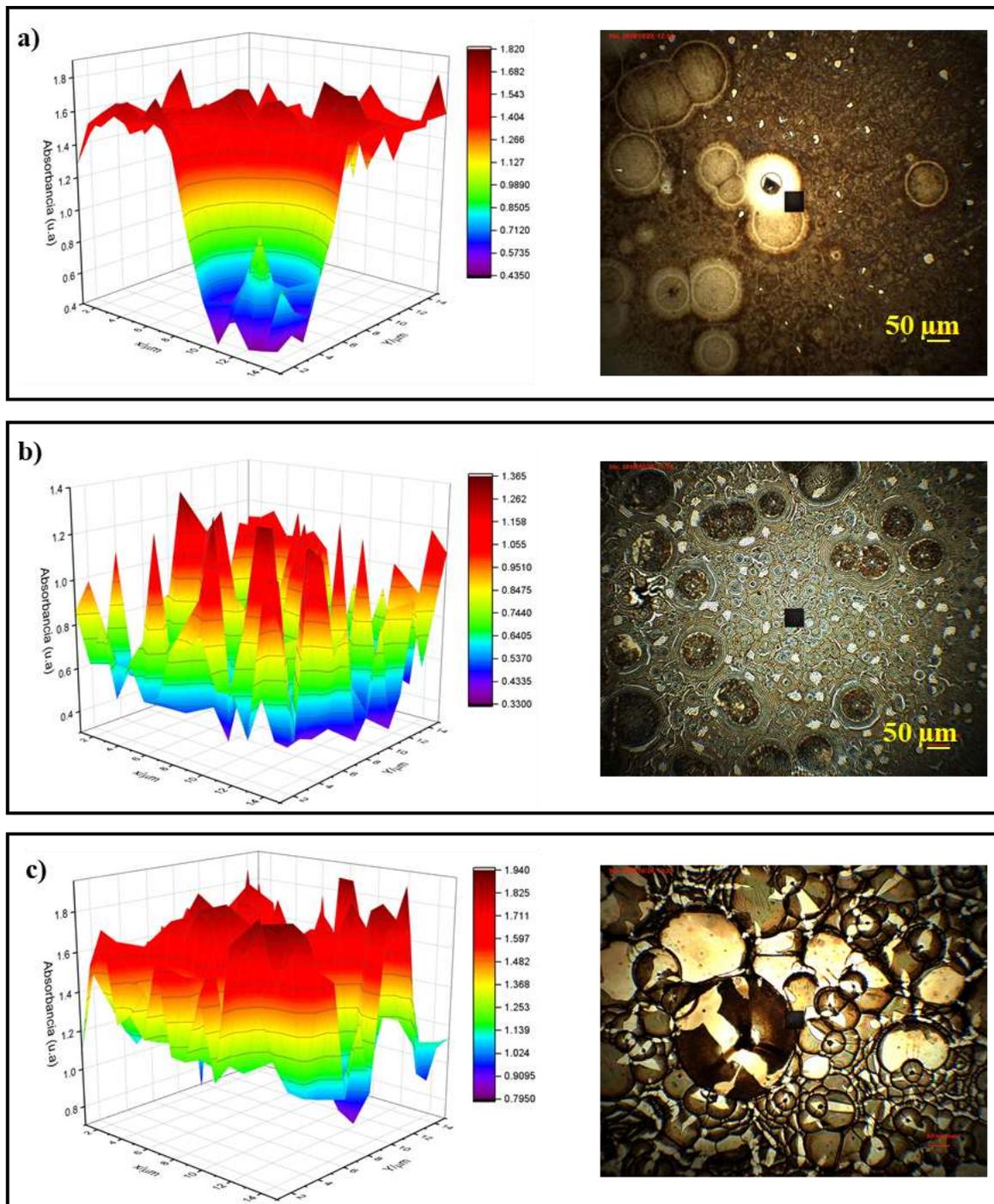


Figura 53 Mapeo de superficie de absorbancia a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías a 3000 RPM 1 capa (a), 3 capas (b), 5 capas (c)

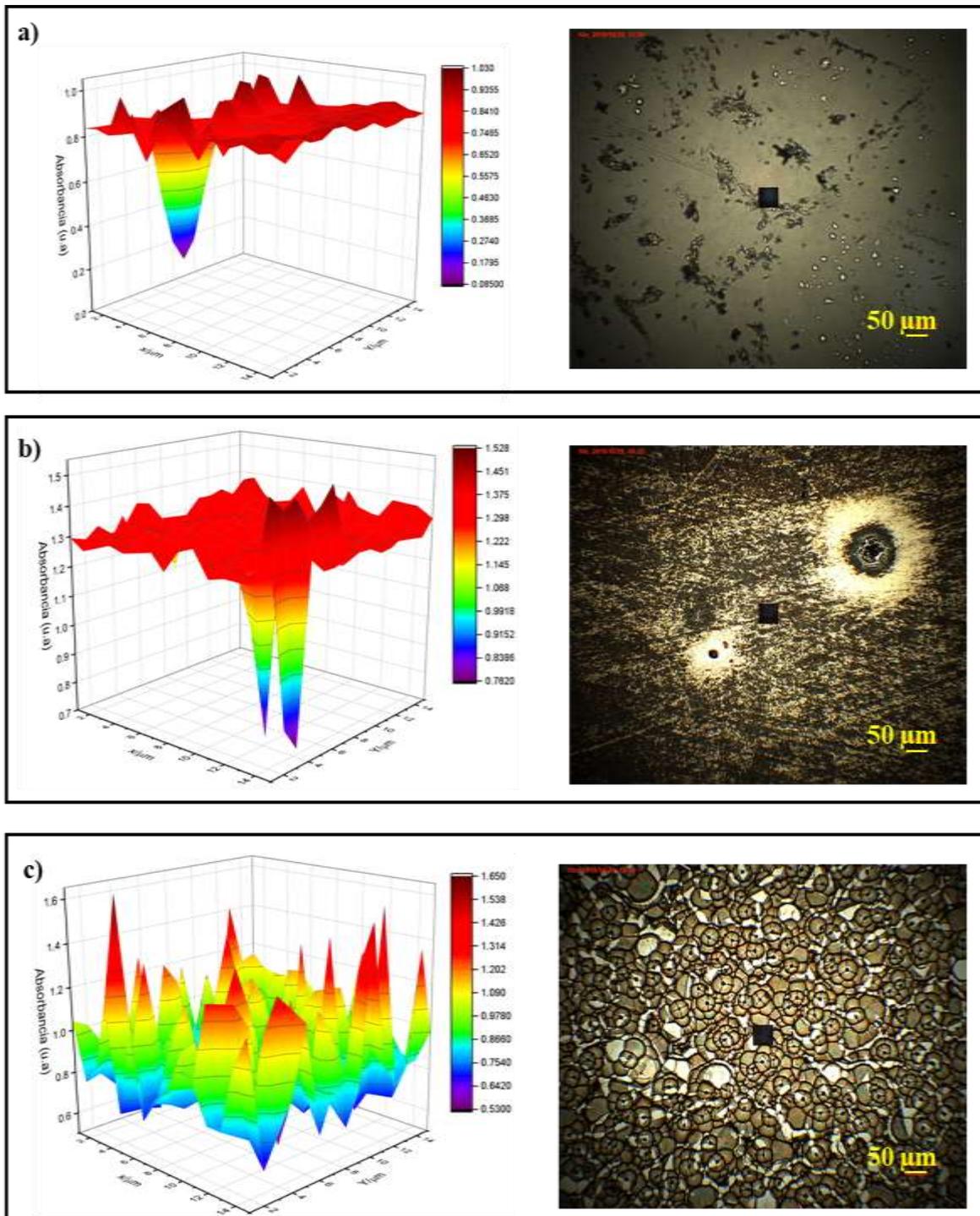
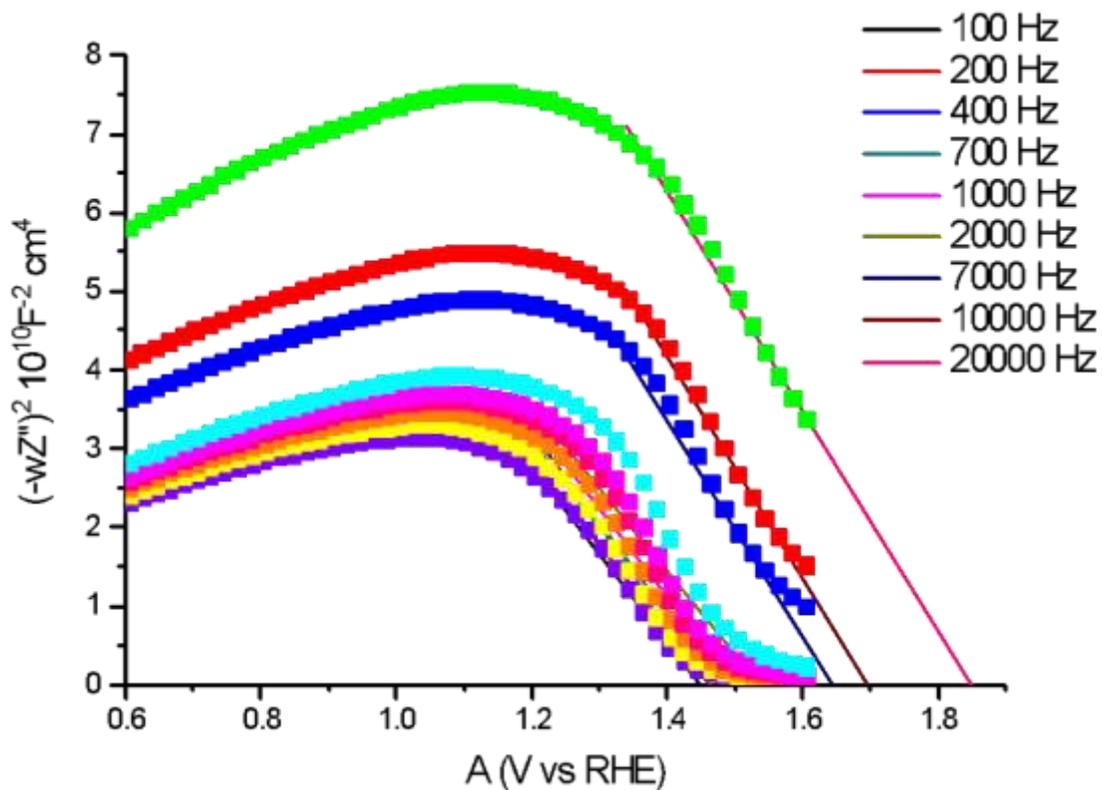


Figura 54 Mapeo de superficie de absorbancia a 325 nm de CuBi_2O_4 con sus micrografías a 5000

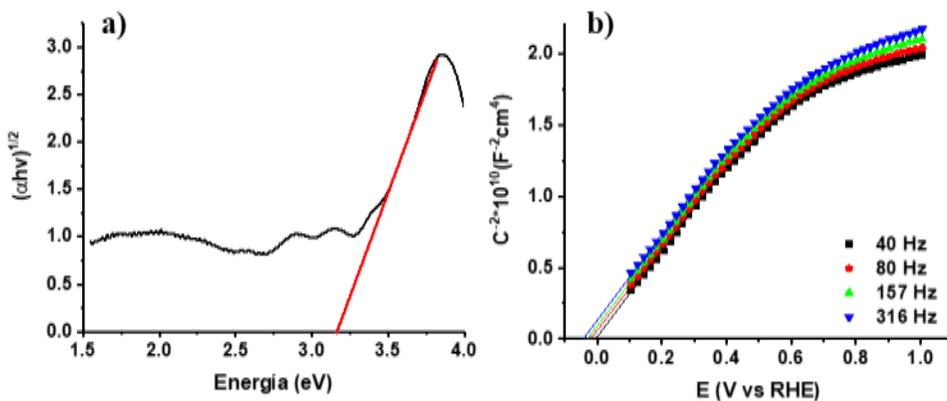
RPM 1 capa (a), 3 capas (b), 5 capas (c)

Apéndice C Mott-Schottky CuBi₂O₄

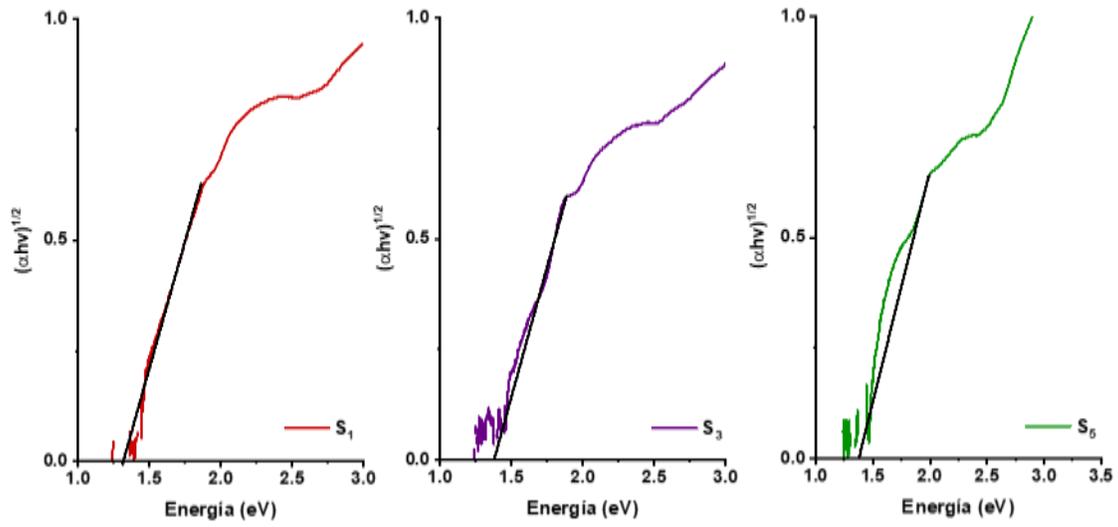


Mott-schottky de CuBi₂O₄ 2000, 3 capas a diferentes frecuencias

Apéndice D Diseño de bandas TiO₂



Apéndice E Band gap sulfuros

Apéndice F Mott-Schottky sulfuro S3: $\text{W}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{S}_2$ 