

Estudio teórico del dopaje de películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con elementos metálicos para mejorar su desempeño como fotocátodo en la generación de hidrógeno a partir de agua

Laura Marcela Gamboa Herrera, Michael Steven Romero Barrera

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Elcy María Córdoba Tuta

PhD. en Ciencia y Tecnología de Materiales

Codirectores

Andrés Giovanni González Hernández

PhD. en Materiales Cerámicos y Tratamientos Superficiales

Silvia Nathalia Cruz Orellana

Ing. Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2021

### Agradecimientos

Al finalizar este proceso, como autores de este proyecto manifestamos nuestros agradecimientos a todos aquellos que lo permitieron e hicieron parte de él; en este sentido la intención va dirigida:

A Dios quien ha sido nuestra fortaleza y quien permitió que culmináramos nuestra etapa de formación universitaria.

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 nuestra directora y codirectores, quienes nos dieron la oportunidad de contribuir en esta investigación, además de brindarnos su asesoramiento para la culminación de este proyecto.

A la escuela de Ingeniería Metalúrgica, tanto a su personal docente, como administrativo, por formarnos en lo académico como en lo personal.

A nuestros familiares por haber sido nuestro apoyo a lo largo de toda nuestra carrera universitaria y a lo largo de nuestras vidas e impulsarnos a lograr nuestros sueños.

A todos nuestros amigos que nos acompañaron en esta etapa, por confiar y creer en nosotros.

A todos los mencionados, nuestros más sinceros agradecimientos.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	10
1. Objetivos.....	11
1.1 Objetivo General.....	11
1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. Fundamentación teórica .....	12
2.1 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno .....	12
2.2 Semiconductores para fotocátodos .....	13
2.3 Implementación de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .....	16
2.4 Dopaje de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .....	17
3. Metodología .....	17
3.1 Etapa 1: Análisis bibliográfico.....	18
3.2 Etapa 2: Selección de dos elementos metálicos para el dopaje de las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .....	18
3.3 Etapa 3: Formulación de un procedimiento experimental para la obtención de fotocátodos de FTO - $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ dopado. ....	18
3.4 Etapa 4. Propuesta de las técnicas de caracterización fisicoquímica y electroquímica de los fotocátodos FTO - $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ y FTO - $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ dopados.....	18
4. Análisis bibliográfico.....	19
4.1 Dopaje en materiales fotosensibles con elementos metálicos.....	19
4.1.1 Dopaje con zinc.....	21

4.1.2 Dopaje con hierro.....	23
4.1.3 Dopaje con manganeso .....	26
4.1.4 Dopaje con litio.....	28
4.1.5 Dopaje con cromo.....	30
4.1.6 Dopaje con magnesio.....	32
4.1.7 Dopaje con níquel .....	33
5. Selección de los elementos metálicos para el dopaje del $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .....	37
5.1 Elementos metálicos seleccionados como dopantes del $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .....	38
5.2 Candidatos no seleccionados .....	39
6. Procedimiento experimental para la síntesis de películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Li}$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Ni}$ .....	40
6.1 Síntesis de los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .....	41
6.2 Síntesis de los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Li}$ .....	42
6.3 Síntesis de los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Ni}$ .....	42
7. Técnicas de caracterización de los fotocátodos .....	43
7.1. Caracterización fisicoquímica de los fotocátodos.....	43
7.2. Caracterización fotoelectroquímica de los fotocátodos .....	44
8. Conclusiones.....	45
Referencias Bibliográficas .....	46

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Propiedades del CuO puro y dopado al 2% con diferentes elementos metálicos. ....	21

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de una celda fotoelectroquímica empleada para la producción de hidrógeno. .....	13
Figura 2. (a) Gráfica Tauc de banda prohibida para películas $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . (b) Espectros UV-Vis para $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Recocido en dos condiciones distintas, semi-selladas (CBO-S) y al aire libre (CBO-O). .....	16
Figura 3. (a) Densidad de fotocorriente vs conductividad de los fotocátodos de óxido de cobre. (b) Curvas de voltamperometría de $\text{CuO}$ dopado al 2% con diferentes elementos metálicos.....	20
Figura 4. Curva de voltamperometría de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prístina y dopada con $\text{Zn}$ .....	22
Figura 5. (a) Espectro de absorción óptica. (b) Gráficas Tauc correspondiente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada con $\text{Zn}$ . .....	22
Figura 6. (a) Curva de Voltamperometría de PT, PT(Fe) y PT(Fe)-Fe(III). Espectroscopia UV-vis (b) Espectro de transmitancia PT, PT(Fe) y PT(Fe)-Fe(III). (c) Gráfico Tauc PT, PT(Fe) y PT(Fe)-Fe(III). .....	24
Figura 7. Voltamograma de iluminación cortada del $\text{CuO}$ dopado con Fe. ....	25
Figura 8. Espectro de absorción óptica y en el recuadro gráfico Tauc de BFO dopado con Mn. 27	27
Figura 9. Curva de voltamperometría de $\text{CuO}$ dopado con Li.....	28
Figura 10. Dopaje del $\text{Cu}_2\text{O}$ con Li (a) voltamograma de iluminación cortada. (b) Densidad de fotocorriente máxima y densidad de fotocorriente oscura a 0,1 vs SCE. ....	29
Figura 11. Cronoamperograma de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada con Cr. ....	31

Figura 12. (a) Gráfico Tauc de espectroscopia UV-vis $\text{CuGaO}_2$ dopado con Mg. (b) Cronoamperograma de $\text{CuGaO}_2$ puro y dopado con Mg.....	33
Figura 13. (a) Gráfico Tauc de espectroscopía UV- vis de $\text{CuFeO}_2$ dopada con Ni. (b)Cronoamperograma de $\text{CuFeO}_2$ dopado con Ni.....	34
Figura 14. (a) Gráfico Tauc de espectroscopia UV-vis del $\text{CuO}$ dopado con Ni. ....	35
Figura 15. Curva de voltamperometría con iluminación cortada del $\text{CuO}$ dopado con Ni. (a) voltamograma de iluminación cortada. (b) fotocorriente máxima.....	36
Figura 16. (a) Gráfico Tauc de espectroscopia UV-vis $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ con Co. (b) Curva de voltamperometría del $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ dopado con Co. ....	37
Figura 17. Método de síntesis de los fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ prístino y dopado.....	42

## Resumen

**Título:** Estudio teórico del dopaje de películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con elementos metálicos para mejorar su desempeño como fotocátodo en la generación de hidrógeno a partir de agua \*

**Autor:** Laura Marcela Gamboa Herrera \*\*, Michael Steven Romero Barrera \*\*

**Palabras Clave:**  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , dopaje, fotocátodos, fotoelectroquímica, hidrógeno.

### Descripción:

La generación de hidrógeno es una de las opciones más viables y prometedoras para reemplazar los combustibles fósiles. En los últimos años, el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  ha sido señalado como un material innovador para la síntesis de fotocátodos enfocados en la generación fotoelectroquímica de hidrógeno, sin embargo, existe una carencia en el conocimiento del dopaje del material para mejorar sus propiedades fotoelectroquímicas. En este trabajo de investigación, se realizó una revisión bibliográfica sobre el dopaje de fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con elementos metálicos con el objetivo de analizar posibles mejoras en la eficiencia fotoelectroquímica para la división del agua, adicionalmente se profundizó en las técnicas de síntesis y evaluación del material. Los elementos dopantes analizados (Zn, Fe, Mn, Li, Cr, Mg, Ni y Co) se seleccionaron por tener similares valores de radio iónico y valencia al  $\text{Cu}^{2+}$ . Comparaciones bibliográficas realizadas a fotocátodos basados en óxidos metálicos permitieron definir el litio y el níquel como los posibles mejores agentes dopantes del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  dado sus efectos para disminuir el ancho de banda prohibida, aumentar la densidad y conductividad de fotocorriente, mejorar el transporte y separación de carga. Para la síntesis de películas puras y dopadas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  se recomienda implementar técnicas sol-gel y de depósito spin coating ya que estas permiten obtener un material más homogéneo y uniforme. Análisis SEM-EDS, DRX, XPS y UV-VIS son recomendados para evaluar la morfología, composición química, la estructura cristalina y las propiedades ópticas de los materiales sintetizados ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Li}$  y  $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Ni}$ ). Para la caracterización electroquímica (densidad de fotocorriente, estabilidad y transferencias de carga) se recomiendan las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría e impedancia electroquímica. Los resultados de este estudio abren paso al desarrollo experimental del dopaje de fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con fines de lograr la generación más eficiente de hidrógeno.

---

\* Trabajo de Grado, modalidad monografía.

\*\* Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Elcy María Córdoba Tuta. Dra. en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirectores: Andrés Giovanni González Hernández. Dr. en Materiales Cerámicos y Tratamientos Superficiales. Silvia Nathalia Cruz Orellana. Ing. Química

## Abstract

**Title:** Theoretical study of the doping of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  films with metallic elements to improve their performance as a photocathode in the generation of hydrogen from water\*

**Author:** Laura Marcela Gamboa Herrera\*\*, Michael Steven Romero Barrera\*\*

**Key Words:**  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , doped photocathodes, photoelectrochemistry, hydrogen.

### Description:

Hydrogen generation is one of the most viable and promising options to replace fossil fuels. In recent years,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  has been identified as an innovative material for the synthesis of photocathodes focused on the photoelectrochemical generation of hydrogen, however, there is a lack of knowledge of the doping of the material to improve its photoelectrochemical properties. In this research project, a bibliographic review was carried out on the doping of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  photocathodes with metallic elements with the aim of analyzing possible improvements in the photoelectrochemical efficiency for the division of water, additionally, the synthesis and evaluation techniques of the material were deepened. The doping elements analyzed (Zn, Fe, Mn, Li, Cr, Mg, Ni and Co) were selected for having similar values of ionic radius and valence to  $\text{Cu}^{2+}$ . Bibliographic comparisons made to photocathodes based on metal oxides allowed defining lithium and nickel as the possible best doping agents for  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  given their effects to reduce the wide forbidden band, increase the density and conductivity of photocurrent, improve transport and charge separation. For the synthesis of pure and doped  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  films, it is recommended to implement sol-gel and spin coating deposit techniques since these allow to obtain a more homogeneous and uniform material. SEM-EDS, DRX, XPS and UV-VIS analysis are recommended to evaluate the morphology, chemical composition, crystal structure and optical properties of synthesized materials ( $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Li}$  and  $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Ni}$ ). For electrochemical characterization (photocurrent density, stability and charge transfers) the techniques of voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance are recommended. The results of this study open the path to the experimental development of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  photocathode doping, in order to achieve the most efficient process of hydrogen generation.

---

\* Degree work, monograph modality.

\*\* Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Elcy María Córdoba Tuta. Dra. en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirectores: Andrés Giovanni González Hernández. Dr. en Materiales Cerámicos y Tratamientos Superficiales. Silvia Nathalia Cruz Orellana. Ing. Química

## Introducción

En la última década se ha impulsado el desarrollo de fuentes energéticas renovables y sostenibles para satisfacer la demanda global (iea, 2019). Entre las opciones para remplazar las fuentes convencionales de energía, las tecnologías basadas en hidrógeno han sido destacadas por su elevada capacidad energética y por generar únicamente vapor de agua como residuo (Abdalla et al., 2018). No obstante, el desarrollo de aplicaciones prácticas a partir del hidrógeno son opacadas por los altos costos en su producción, pues al no encontrarse naturalmente en estado libre es necesario extraerlo de otros compuestos (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

Entre los diferentes métodos de producción de hidrógeno, la fotoelectrolisis del agua es una de las alternativas más llamativas dado que: 1- requiere luz solar y un potencial externo para iniciar la reducción y 2- únicamente produce  $\text{O}_2$  como subproducto (Oh et al., 2018). Aunque la fotoelectrolisis es una excelente opción para la generación de hidrógeno, los materiales de fabricación de fotoelectrodos aun presentan variadas limitaciones que disminuyen la eficiencia del proceso (Hahn et al., 2012). Por lo tanto, es necesario optar por alternativas como el dopaje de los fotoelectrodos para mejorar el rendimiento fotoelectroquímico (Berglund et al., 2016).

El  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  es uno de los materiales más prometedores para la fabricación de fotocátodos debido a su un amplio porcentaje de absorción de luz (Arai et al., 2007), sin embargo, también presentan sus limitaciones. En este estudio se realizó un análisis teórico del dopaje de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  para mejorar su desempeño como fotocátodo en la generación de hidrógeno a partir de agua, así mismo se exploraron y propusieron los mejores métodos para la síntesis de películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  puras y dopadas, y para la evaluación de la funcionalidad de estos materiales como fotocátodos.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Realizar un estudio de antecedentes bibliográficos relacionado con la influencia del dopaje de películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con elementos metálicos en su desempeño para la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua.

### 1.2 Objetivos Específicos

Seleccionar dos elementos metálicos que puedan actuar como agentes dopantes de las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con la intención de mejorar su respuesta fotoelectroquímica en la reacción de evolución de hidrógeno a partir de agua.

Formular un procedimiento experimental para llevar a cabo la síntesis de películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  puras y dopadas con los elementos metálicos seleccionados sobre substratos de vidrio FTO.

Plantear las técnicas de análisis fisicoquímico y electroquímico apropiadas para evaluar el efecto del dopaje de las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  en su desempeño fotoelectroquímico en la reacción de reducción del agua.

## 2. Fundamentación teórica

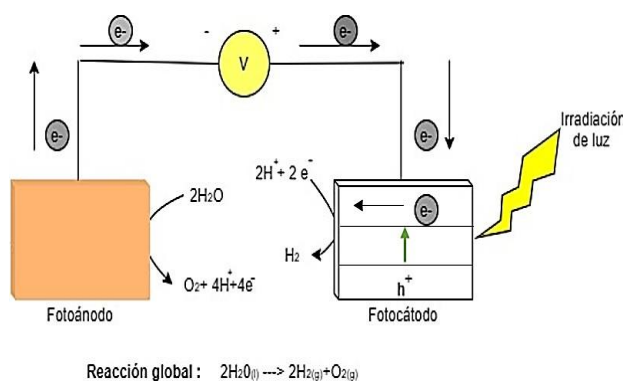
### 2.1 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno

Dentro de los métodos de producción de hidrógeno renovable con energía solar, se destaca la fotoelectroquímica por ser uno de los más ecológicos, ya que únicamente emite  $\text{O}_2$  y solo utiliza agua como materia prima (Abdalla et al., 2018). Por medio de la fotoelectrólisis es posible transformar y almacenar la energía solar, al descomponer directamente el agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en una celda electroquímica donde al menos uno de los electrodos está hecho de un semiconductor capaz de absorber la luz solar, crear pares electrón-hueco, llevar a cabo la separación efectiva de estas cargas y generar una corriente eléctrica ( Nikolaidis & Poullikkas, 2017). La figura 1 ilustra una celda fotoelectroquímica (para el presente trabajo se ilustra una celda en el que el material fotosensible es el cátodo); cuando la luz incide sobre la superficie del fotocátodo, los fotones con energía igual o mayor al ancho de banda serán capaces de generar pares electrón-hueco. Gracias al uso de un potencial externo, los electrones fotogenerados se transportan hacia la interfase fotocátodo / electrolito donde reducen el agua, mientras que los huecos que quedan en la banda de valencia se mueven hacia la parte posterior del semiconductor, en donde hay un contacto óhmico para ser transportados por un cable externo hasta el ánodo provocando la oxidación del agua, produciendo un flujo direccional de corriente a través de la celda (Fernández et al., 2018). La eficiencia de una celda fotoelectroquímica se define como la razón entre la energía máxima que se puede obtener a partir de los productos de la fotoconversión ( $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ) y la energía que se le suministra al sistema, la cual es la suma de la energía gastada en la aplicación del potencial y la energía de radiación utilizada a la hora de su producción (González, 2010). Fujishima y Honda en 1972 fueron los primeros en demostrar este

proceso, mediante la utilización de un cátodo metálico y de un fotoánodo de  $\text{TiO}_2$ , el cual absorbe únicamente en la región del ultravioleta, logrando la conversión de luz a energía química mediante la generación de hidrógeno con una baja eficiencia, dando paso al inicio de investigaciones para el desarrollo de materiales de absorción hacia el espectro visible (Fujishima & Honda, 1972).

### Figura 1.

*Esquema de una celda fotoelectroquímica empleada para la producción de hidrógeno.*



Nota. Modificado de Yilmaz et al., 2016.

## 2.2 Semiconductores para fotocátodos

Los semiconductores son materiales que poseen una resistencia eléctrica que está entre los conductores y los aislantes y debido al solapamiento de los orbitales atómicos forman bandas de estados electrónicos permitidos. La banda de energía prohibida o gap, es un rango de energía entre la banda de valencia (BV), de menor energía y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Un semiconductor y un aislante son diferenciados por el ancho de la banda de energía prohibida,  $E_g$ . En los semiconductores la banda prohibida es pequeña con la finalidad de que sea posible excitar los electrones que se encuentran en la banda de valencia a la de conducción, ya sea térmicamente, con luz o mediante descargas eléctricas. En general, los valores de  $E_g$  de los

semiconductores se encuentran entre 0,3 y 3,5 eV. La conductividad de un semiconductor está relacionada con la existencia de portadores de carga, los cuales son electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Candal & Bilmes, 2004).

Un semiconductor extrínseco es un semiconductor al cual se le han añadido impurezas con la finalidad de alterar su conductividad eléctrica; existen dos tipos de semiconductores extrínsecos, tipo n y tipo p (Malvino & Bates, 2007) Los semiconductores tipo n son usados como fotoánodos, en estos semiconductores los electrones libres son los portadores de carga mayoritarios y el máximo de banda de valencia del fotoánodo tipo n debe ser menor que el potencial de oxidación del agua  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  (S. Chen & Wang, 2012); mientras que, para el caso de estudio, los semiconductores tipo p son empleados para los fotocátodos, la banda de conducción se encuentra ubicada por encima del potencial de reducción del agua  $\text{H}_2 / \text{H}^+$ , en donde bajo irradiación de fotones con igual o mayor energía al ancho de banda, se generan los pares electrón-hueco. Debido a la aplicación de un pequeño potencial, los electrones que son los que pasan a la banda de conducción, viajan hacia la interfase electrodo/electrolito reduciendo el agua, mientras que los huecos quedan en la banda de valencia y son dirigidos hacia el ánodo oxidando el agua (Peter & Upul Wijayantha, 2014).

Entre los diversos fotocátodos se encuentran, el óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) que es un semiconductor tipo p con un intervalo de banda relativamente pequeño de aproximadamente 2 eV, además puede absorber radiación solar en el rango de 300 a 620 nanómetros y posee una densidad teórica de fotocorriente de  $14,7 \text{ mA/cm}^2$ ; no obstante, la desventaja que presenta el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es su baja estabilidad en soluciones acuosas (Bagal et al., 2019). El  $\text{CuFeO}_2$  ha recibido atención como fotocátodo de banda estrecha de aproximadamente 1,5 eV con una estabilidad favorable y una conductividad relativamente alta, su banda de conducción se ubica

aproximadamente a  $-0,45$  V frente a RHE, adecuado para la reducción del agua. Se han empleado varias técnicas para preparar fotocátodos de  $\text{CuFeO}_2$  tales como deposición electroquímica, proceso sol-gel, etc. Read *et al.*, preparó películas de  $\text{CuFeO}_2$  mediante electrodeposición, el fotocátodo mostró un potencial de inicio a  $0,98$  V frente a RHE y una densidad de corriente de  $-0,085$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  a  $0,6$  V frente a RHE, no obstante, presenta baja estabilidad (Read et al., 2012). Además de estos fotocátodos, el  $\text{LaFeO}_3$  es un candidato atractivo para la división solar del agua, debido a su potencial de inicio altamente positivo alrededor de  $1,4$  V vs RHE, una banda prohibida de  $2,1$  eV y alta estabilidad; sin embargo, presenta densidades de fotocorriente bajas causada por la recombinación de cargas de  $-100$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  a  $0,73$  V vs RHE (Jang & Lee, 2019).

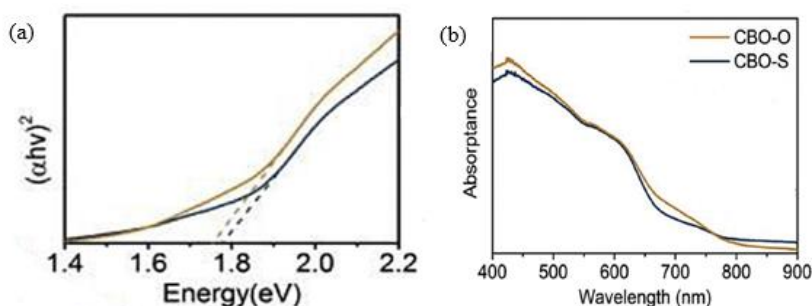
En las últimas cuatro décadas, se han estudiado muchos semiconductores sólidos como materiales para fotoelectrodos, mayormente óxidos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ , pero la cantidad de investigaciones realizadas indican que encontrar un material que absorba eficientemente la luz y que a su vez cumpla con los criterios termodinámicos y cinéticos requeridos para la división de agua no es nada fácil, debido a los problemas reportados de inestabilidad en electrolitos acuosos ocasionando fotocorrosión y degradación química en los fotoelectrodos, las bajas eficiencias debido principalmente a la recombinación de pares de electrones y a la ineficiente recolección de luz debido a la energía de la banda prohibida que solo les permite absorber luz en regiones específicas del espectro (Peter & Upul Wijayantha, 2014). Por otra parte, el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  podría utilizar parte significativa del espectro visible y presenta un potencial de inicio de fotocorriente excepcionalmente positivo superior de  $1\text{V}$  Vs RHE (Hahn et al., 2012).

### 2.3 Implementación de fotocátodos de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$

El  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  es un semiconductor tipo p identificado como un material prometedor en fotocátalisis, fotoelectroquímica y la producción de hidrógeno a partir del agua (Arai et al., 2007; Li et al., 2020; Puzikova et al., 2020). El  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  cuenta con características atractivas como propiedades de absorción de luz en el rango visible, debido a que tiene una banda prohibida de 1,6-1,8 eV (Kang et al., 2016), la figura 2(a) muestra que la banda prohibida de la película  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  preparada por Yang *et al*, por el método de spin coating es de alrededor de 1,77 eV, encontrándose dentro del rango de banda informado (Yang et al., 2018). El  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , presenta densidad de corriente teórica de hasta  $19,7 \text{ mA/cm}^2$ , su banda de conducción mínima se encuentra en una posición más negativa que el potencial de reducción de agua, lo que permite la producción de  $\text{H}_2$  (Kang et al., 2016). Sin embargo, este semiconductor presenta un inicio débil de absorbancia alrededor de los 830 nm limitando la absorción de luz (figura 2(b)), además de propiedades deficientes en el transporte del portador de carga, la cinética de reacción y poca estabilidad (Berglund et al., 2016).

#### Figura 2.

(a) Gráfica Tauc de banda prohibida para películas  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . (b) Espectros UV-Vis para  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Recocido en dos condiciones distintas, semi-selladas (CBO-S) y al aire libre (CBO-O).



Nota. Tomado de Yang et al., 2018.

## 2.4 Dopaje de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$

Desafortunadamente, la fotocorriente medida en el fotocátodo de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  está siempre por debajo de  $2 \text{ mA/cm}^2$  en el electrolito de prueba alcalino. Este comportamiento es causado principalmente por la débil absorción de luz de la banda prohibida, junto con las malas propiedades de transporte y transferencia de portadores de carga (Berglund et al., 2016). Una forma de incrementar la conductividad eléctrica del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y mejorar su rendimiento fotoelectroquímico es mediante el dopaje, alterando su estructura electrónica. Actualmente son escasos los estudios realizados para tal fin. Kang *et al.*, doparon el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con Ag mediante el método de electrodeposición, logrando así el aumento en la densidad de portadores y una separación de cargas más eficaz. Como resultado se logró incrementar la densidad de fotocorriente de  $0,4 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,5 \text{ Vs RHE}$ , además, se obtuvo un fotovoltaje superior a  $1.0 \text{ V}$  frente a RHE para la reducción de agua; no obstante, el dopaje con plata no modificó la absorción de fotones de acuerdo con los espectros UV-VIS, adicionalmente el incremento de la fotocorriente fue muy ligero (Kang et al., 2016). Por estas razones, es importante estudiar la influencia de otros elementos metálicos dopantes en el comportamiento fotoelectroquímico del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  para su implementación en la producción de hidrógeno.

## 3. Metodología

El estudio teórico planteado en el presente trabajo de grado se desarrolló en cuatro etapas principales las cuales se describen a continuación.

### **3.1 Etapa 1: Análisis bibliográfico.**

En esta primera etapa se llevó a cabo la búsqueda y análisis de información científica relacionada con el dopaje de semiconductores con elementos metálicos, con el fin de seleccionar dos agentes dopantes que potencialmente puedan servir para modificar las características fotoelectroquímicas de los fotocátodos de FTO -  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .

### **3.2 Etapa 2: Selección de dos elementos metálicos para el dopaje de las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .**

A partir de los artículos consultados en la literatura y de la influencia de los agentes dopantes sobre los fotoelectrodos en los diferentes estudios, se seleccionaron los dos elementos metálicos que podrían tener un mejor desempeño para el dopaje del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y mejorar sus propiedades fotoelectroquímicas

### **3.3 Etapa 3: Formulación de un procedimiento experimental para la obtención de fotocátodos de FTO - $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ dopado.**

Haciendo análisis de las diversas metodologías utilizadas en los diferentes trabajos analizados y teniendo en cuenta la disposición de equipos dentro del Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT), se propuso un proceso de síntesis y dopaje del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y de su deposición sobre sustratos de vidrio FTO.

### **3.4 Etapa 4. Propuesta de las técnicas de caracterización fisicoquímica y electroquímica de los fotocátodos FTO - $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ y FTO - $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ dopados.**

Teniendo en cuenta la disposición de equipos dentro del Grupo (GIMAT) y de los servicios técnicos ofrecidos en la universidad, se propusieron las técnicas de caracterización y evaluación fisicoquímica y electroquímicas que podrán ser usadas en una futura investigación experimental sobre la temática abordada en este trabajo de grado.

## 4. Análisis bibliográfico

### 4.1 Dopaje en materiales fotosensibles con elementos metálicos

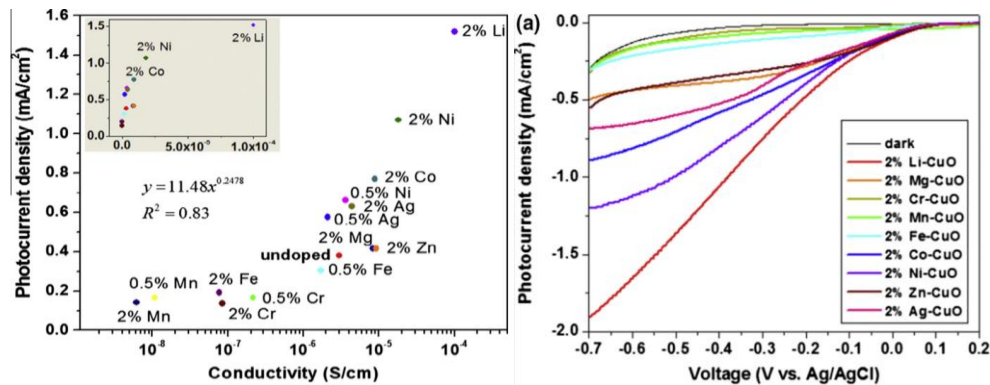
En el proceso de división de agua por la ruta fotoelectroquímica los electrones fotogenerados pueden presentar una recombinación rápida con los huecos debido principalmente a la resistencia eléctrica y presencia de defectos, lo que se ve reflejado en un desperdicio de energía y reducción de la conversión de energía solar a hidrógeno (Oh et al., 2019). El dopaje se considera una ruta estratégica para ajustar la concentración del portador de carga y, así, modificar las propiedades catalíticas y la conductividad de los fotoelectrodos semiconductores de óxido de metal (Bouhjar et al., 2020). Con base en lo anterior, en este apartado se presenta el análisis de diferentes trabajos de investigación relacionados con el dopaje en materiales semiconductores y su efecto sobre sus propiedades fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno a partir de la reacción de división del agua usando energía solar. A partir de dicha información se seleccionaron los dos elementos metálicos más adecuados para el dopaje del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .

Uno de los más interesantes trabajos encontrados son los de C. Y. Chiang et al., 2014, 2016, quienes estudiaron el efecto de nueve elementos metálicos (Li, Ni, Zn, Co, Mg, Cr, Fe, Ag y Mn) como dopantes del  $\text{CuO}$ ; tales metales fueron seleccionados teniendo en cuenta que tuvieran un radio iónico similar al del  $\text{Cu}^{2+}$  (87 pm) con la finalidad de facilitar su incorporación a la red cristalina del óxido semiconductor. El  $\text{CuO}$  a pesar de sus buenas propiedades de absorción de luz ocasionada por su estrecha banda prohibida y su posicionamiento favorable para la reducción de agua, presenta una resistencia relativamente alta, que impide a muchos de los electrones excitados participar en la reacción. Mediante el dopaje es posible incrementar la

concentración de portadores de carga, lo que implica un aumento en la conductividad (Jiang et al., 2020). Chiang *et al.*, en la figura 3(a) demostraron que existe una relación entre la conductividad y la eficiencia fotoelectroquímica en términos de la densidad de fotocorriente entregada. A medida que la conductividad aumenta en un orden de magnitud, la densidad de fotocorriente casi se duplica. De manera similar cuando la conductividad disminuye cerca de un orden de magnitud, la densidad de fotocorriente disminuye aproximadamente la mitad. Tal como lo indican las curvas voltamperométricas de la figura 3(b), el dopaje con Li en las películas de CuO muestra el mejor desempeño en términos de densidad de fotocorriente generada, seguido por los dopantes de Ni, Co, Ag, y Mg. Los dopantes Cr, Mn y Fe tuvieron un efecto negativo en las películas de CuO, las cuales presentaron menor conductividad y mayor segregación según las concentraciones superficiales (tabla 1).

### Figura 3.

(a) Densidad de fotocorriente vs conductividad de los fotocátodos de óxido de cobre. (b) Curvas de voltamperometría de CuO dopado al 2% con diferentes elementos metálicos.



Nota. Tomado de C. Y. Chiang et al., 2016.

Los elementos seleccionados en las investigaciones de C. Y. Chiang et al., 2014, 2016, se tomaron como base para la consulta en la literatura para el presente estudio (tabla 1), a excepción

de Ag debido al estudio de Kang et al., 2016 en el que realizaron este dopaje en las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . La discusión de tales resultados y de los obtenidos en otras investigaciones para dichos elementos dopantes se presentan a continuación.

**Tabla 1.**

*Propiedades del CuO puro y dopado al 2% con diferentes elementos metálicos.*

Dopante	Concentración del dopante	Radio iónico (picómetros y valencia)	Conductividad (S/cm)	Densidad de fotocorriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) a $-0,55\text{V}$ vs Ag/AgCl
<b>CuO intrínseca</b>	-	87 para Cu 2+	$2 \times 10^{-6} / 4 \times 10^{-6}$	0,35
<b>Li</b>	3,6	90 (1+)	$1,00 \times 10^{-4}$	1,52
<b>Mg</b>	12,1	86 (2+)	$8,43 \times 10^{-6}$	0,417
<b>Cr</b>	7,12	-	$8,33 \times 10^{-8}$	0,138
<b>Mn</b>	60,8	-	$6,19 \times 10^{-9}$	0,142
<b>Fe</b>	0	-	$7,63 \times 10^{-8}$	0,192
<b>Co</b>	1,89	79 (2+) o 68,5 (3+)	$8,88 \times 10^{-6}$	0,77
<b>Ni</b>	2,90	83 (2+)	$1,80 \times 10^{-5}$	1,07
<b>Zn</b>	8,33	88 (2+)	$9,22 \times 10^{-6}$	0,417

Nota. Resultados de propiedades de las propiedades de CuO dopado al 2% con algunos elementos metálicos. Tomado de C. Y. Chiang et al., 2016

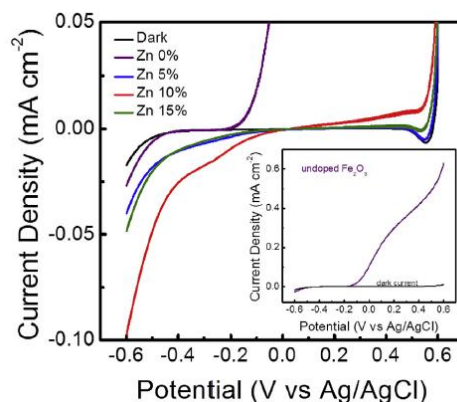
#### 4.1.1 Dopaje con zinc

El zinc divalente ha mostrado resultados favorables como dopante catiónico o aceptor para inducir o mejorar la conducción tipo p. Chen *et al.*, 2018, prepararon películas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopadas con zinc mediante el método de spin-coating. De acuerdo con la figura 4, las muestras dopadas con Zn presentan una mejora en la fotocorriente catódica ilustrando un comportamiento

tipo p de los fotoelectrodos. Mientras que, la hematita prístina produce una fotocorriente anódica de aproximadamente  $0,62 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,6 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  lo que indica su comportamiento natural tipo n haciendo imposible la reducción del agua. Además,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presenta problemas como mala conductividad y una gran pérdida por recombinación. La incorporación de Zn en la red huésped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no ocasionó una transformación de fase; además, demostraron que la sustitución de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  provoca un desorden en la red de hematita, mejorando la absorbancia.

#### Figura 4.

Curva de voltamperometría de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  prístina y dopada con Zn.

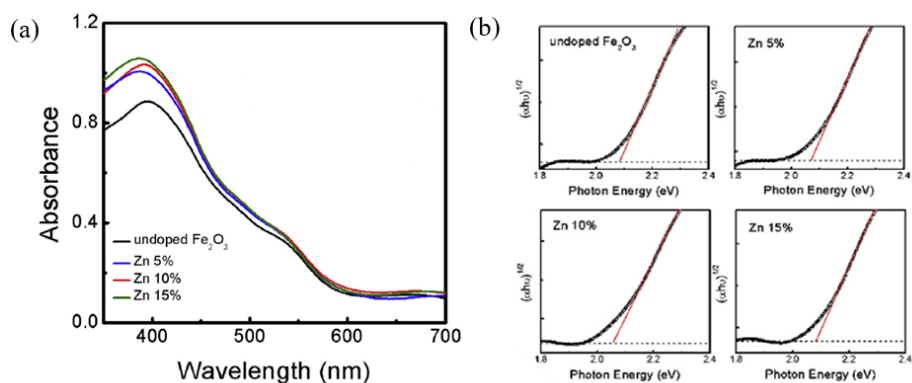


Nota. Tomado de Chen et al., 2018.

Por otro lado, la extrapolación del borde de absorción para todas las muestras alcanzó el mismo valor de  $2,06 \text{ eV}$ , lo que indica que la banda prohibida de la hematita es independiente del grado de dopaje (Figura 5 (a y b)). A su vez se generó una fotocorriente catódica respecto a la película prístina de  $-0,1 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,6 \text{ V}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  y una resistencia a la transferencia de carga mejorada con un nivel de dopaje del 10% (Y. C. Chen et al., 2018).

#### Figura 5.

(a) Espectro de absorción óptica. (b) Gráficas  $Tauc$  correspondiente  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopada con Zn.



Nota. Tomado de Chen et al., 2018.

En su estudio Qi *et al.*, 2013, confirmaron la conductividad tipo p para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopado con Zn mediante el método de electrodeposición. informaron una absorción de luz mejorada, el aumento en la densidad de portadores inducidos por dopaje y adicionalmente comprobaron que los fotocátodos dopados con Zn siguen siendo fotoeléctricamente estables (Qi et al., 2013). Por otro lado, Jiang *et al.*, 2020, obtuvieron CuO dopado con pequeños porcentajes de Zn de 0,1, 0,3 y 0,5% por el método spin coating, debido a que el CuO presenta baja conversión de energía y se ve afectado por propiedades deficientes en el transporte de carga. En el estudio la presencia de Zn no afectó la absorción de luz, presentó una mayor densidad de fotocorriente por la mejora en la separación de cargas, también afirmaron que el dopante cambió el entorno químico local en CuO y proporcionó los estados de trampa para la acumulación de electrones, lo que es beneficioso para la reducción del agua, además, se mejoró la adsorción y desorción de especies sobre la superficie (Jiang et al., 2020).

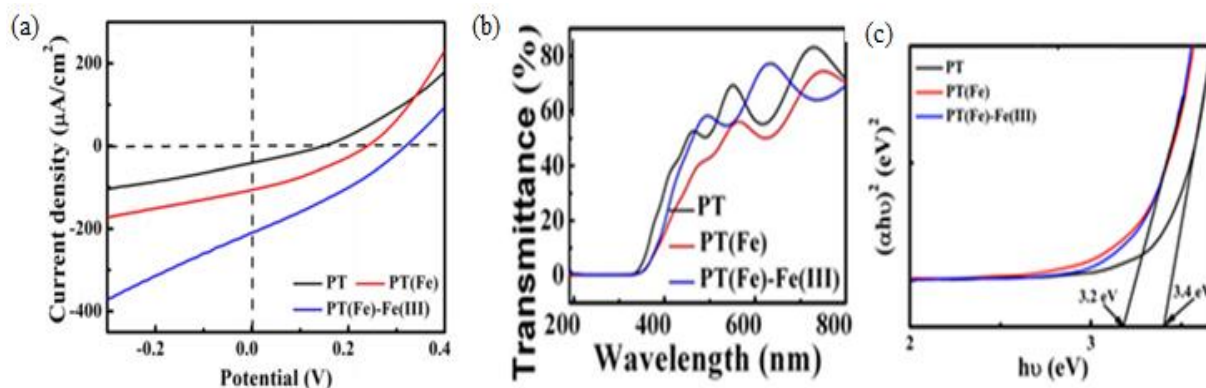
#### 4.1.2 Dopaje con hierro

Diversos estudios han informado sobre los efectos positivos que trae consigo el dopaje con hierro sobre las propiedades PEC en fotoelectrodos. La actividad fotoelectroquímica del  $\text{PbTiO}_3$  (PT) revela que puede funcionar como fotocátodo estable en la condición de evolución

del agua. Sin embargo, el PT posee una banda prohibida ancha y únicamente absorbe luz UV, por lo que Hu *et al.*, 2014 realizaron el dopaje con Fe por un método simple de impregnación con el fin de mejorar su absorción hacia el espectro visible. Se observó un cambio significativo en la morfología superficial del fotocátodo, conservando su estructura cristalina; asimismo, los autores indicaron que el  $\text{Fe}^{3+}$  puede reemplazar al  $\text{Ti}^{4+}$  ya que sus radios iónicos son similares en tamaño. La fotocorriente pasó de  $-38$  a  $-120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  a  $0 \text{ V vs. SCE}$  luego del dopaje (Figura 6 (a)), también se evidenció una disminución en su banda prohibida de alrededor de  $0,2 \text{ eV}$  desplazándose hacia el rojo (Figura 6 (b y c)). El dopaje del  $\text{PbTiO}_3$  con Fe provocó un aumento de la utilización de la luz visible con una menor resistencia eléctrica, razón por la cual se obtuvo una separación más eficaz de cargas fotogeneradas y una transferencia de cargas más rápida en la interfase electrodo-electrolito (Hu *et al.*, 2014).

### Figura 6.

(a) Curva de Voltamperometría de PT, PT(Fe) y PT(Fe)-Fe(III). Espectroscopia UV-vis (b) Espectro de transmitancia PT, PT(Fe) y PT(Fe)-Fe(III). (c) Gráfico Tauc PT, PT(Fe) y PT(Fe)-Fe(III).

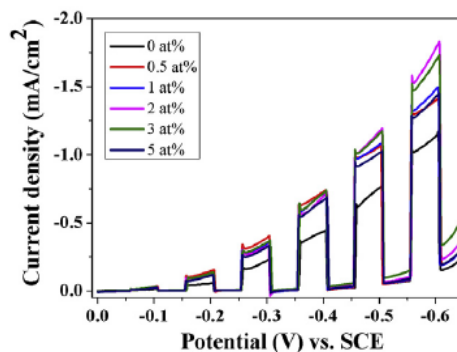


Tomado de Hu *et al.*, 2014.

Oh *et al.*, 2019 realizaron un estudio detallado de los efectos sobre la estructura cristalina de nanopartículas de CuO cuando es dopado con Fe mediante el método de deposición de baño químico modificado, describieron la influencia del dopaje de Fe sobre las propiedades fotoelectroquímicas del CuO para la reducción del agua. Encontraron que a una mayor temperatura de recocido de las películas se tiene una menor densidad de corriente en oscuridad, lo que se refleja en una baja degradación de la película. La banda prohibida del CuO disminuyó de 2,16 a 2,05 eV a una concentración del 2% de Fe. Igualmente, concluyeron que el cambio de la densidad de fotocorriente está influenciado por las propiedades morfológicas, estructurales, debido a que los defectos cristalinos pueden atrapar los portadores fotogenerados y actuar como centros de recombinación. El dopaje de Fe al 2% ocasionó un aumento del tamaño de grano y una reducción de la densidad de dislocaciones, mejorando su cristalinidad, por tanto, la tasa de recombinación cayó debido a que los portadores de carga pueden moverse de manera más eficiente a través del material. Por lo anterior, la fotocorriente se vio notablemente mejorada, pasando de -0,95 a -1,44 mA/cm<sup>2</sup> medida a -0,55 V vs SCE representando un incremento del 53% (figura 7). Adicionalmente, las muestras dopadas mejoraron ligeramente la fotoestabilidad en comparación con las prístinas y la transferencia de carga interfacial aumentó en gran medida facilitando el flujo de cargas más eficiente (Oh *et al.*, 2019). Estos resultados son contrarios a los encontrados por C. Y. Chiang *et al.*, 2014, quienes encontraron efectos negativos sobre la fotocorriente del CuO dopado con Fe, por lo que, en vez de aumentar su conductividad, esta se redujo.

### **Figura 7.**

*Voltamograma de iluminación cortada del CuO dopado con Fe.*



Tomado de Oh et al., 2019.

Resultados similares fueron obtenidos por Chafi *et al.*, 2015 quienes investigaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas de  $\text{CuO}$  dopadas con Fe por medio del método de spray pyrolysis. Se encontró que a pesar de que la banda prohibida se hizo más pequeña con el aumento del porcentaje de dopante, el tamaño de grano y su cristalinidad decrecieron, por lo que se registró un aumento desmedido en la resistividad, lo que disminuyó la movilidad de los electrones y por ende su conductividad (Chafi et al., 2015). Esta aparente discrepancia en los resultados posiblemente sea atribuida al método de dopaje.

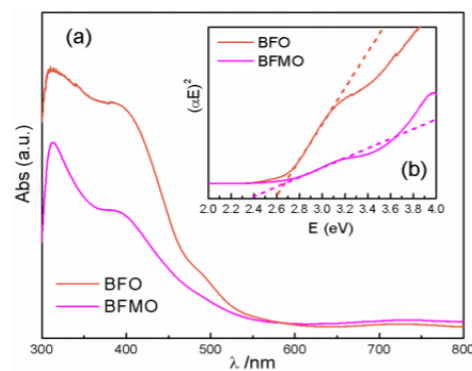
#### 4.1.3 Dopaje con manganeso

$\text{BiFeO}_3$  (BFO) es un material foto-ferroeléctrico de banda prohibida pequeña de 2,6 eV, el cual presenta respuesta fotoelectroquímica siendo posible mejorar la absorción de luz mediante el dopaje. Por lo general, el dopaje con elementos metálicos reduce la banda prohibida, razón por la cual Xu *et al.*, 2016 doparon con Mn el BFO (BFMO). Se fabricaron capas de BFO puras seguidas de capas de BFMO por medio del método spin-coating. De acuerdo con sus análisis, se comprobó la sustitución del Fe por el Mn; debido a la adición del Mn, la estructura cristalina cambió parcialmente de romboédrica a tetragonal, además las capas dopadas no cristalizaron tan bien como las del BFO puro. El BFO puro demostró una alta sensibilidad a la

luz, sin embargo, el BFMO mostró una banda prohibida más pequeña de 2,39 eV, pero no pudo absorber tanta luz como el BFO (Figura 8). Este estudio encontró una fuerte recombinación y corta vida de los portadores fotoinducidos ya que la cristalinidad inferior de BFMO implicaba más defectos de vacantes en las películas. El dopaje favoreció la separación de cargas; sin embargo, son más los efectos negativos obtenidos en este dopaje de manera que, la película de BFO funciona mejor sola (Xu et al., 2016).

### Figura 8.

*Espectro de absorción óptica y en el recuadro gráfico  $Tauc$  de BFO dopado con Mn.*



Tomado de Xu et al., 2016.

Albert Manoharan *et al.*, 2018 doparon  $\text{CuO}$  con Mn mediante el método sol-gel y analizaron el impacto sobre las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas entre otras. El Mn ocasionó la formación de una única fase con una ligera distorsión debido a defectos en la estructura del  $\text{CuO}$ , así como la disminución de la banda prohibida que pasó de 1,77 a 1,71 eV. No obstante, se informó sobre la coexistencia de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$ , por lo que la aparición de valencias más altas a las del cobre aumentan los electrones libres de la capa de valencia (Albert Manoharan *et al.*, 2018). A su vez, C. Y. Chiang *et al.*, 2014, 2016 informaron que el  $\text{CuO}$

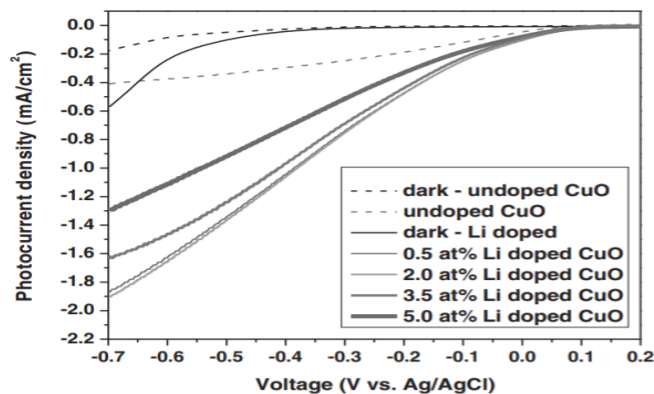
dopado con Mn disminuyó su fotocorriente, posiblemente a que el Mn pudo haber actuado como agente dopante donador de electrones, lo cual desmejoró la densidad de fotocorriente.

#### ***4.1.4 Dopaje con litio***

El ion Li representa una buena opción para desempeñar un papel de dopante aceptor con respecto al  $\text{Cu}^{2+}$ , tanto por su valencia como por su radio iónico, C.-Y. Chiang *et al.*, 2011 realizaron un estudio del comportamiento fotoelectroquímico de películas de CuO dopadas con diferentes concentraciones de Li sintetizadas por el método flame spray pyrolysis. Determinaron que el porcentaje de Li no alteró la absorción de luz, por lo tanto, no hubo cambios significativos en la banda prohibida. El Li se incorporó a la red por sustitución aliovalente  $\text{Li}^{1+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$ , incrementando su conductividad y densidad de portadores, provocando que la densidad de fotocorriente y la eficiencia fotoelectroquímica se incrementaran en un factor de 4,8 veces luego del dopaje. Los mejores resultados en esta investigación fueron obtenidos por las películas dopadas al 2% de Li, para las cuales la fotocorriente pasó de -0,35 a -1,69  $\text{mA/cm}^2$  con 1,3% de eficiencia a -0,55 V vs Ag/AgCl (Figura 9) (C.-Y. Chiang *et al.*, 2011). En la tabla 1, el Li muestra el mejor desempeño en términos de densidad de fotocorriente generada por la irradiación de la luz, esto es atribuido al aumento de dos órdenes de magnitud en la conductividad.

#### **Figura 9.**

*Curva de voltamperometría de CuO dopado con Li.*

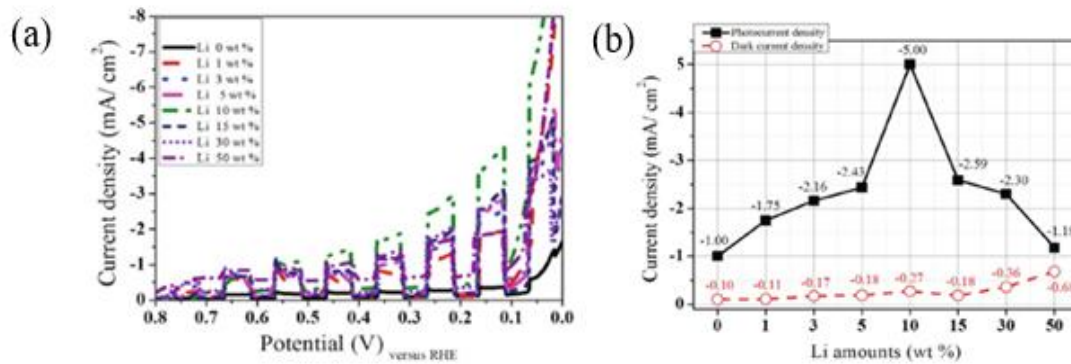


Nota. Tomado de C.-Y. Chiang et al., 2011.

Kim *et al.*, 2016 reportaron comportamientos similares en su investigación, en donde doparon  $\text{Cu}_2\text{O}$  con un amplio rango de porcentajes de Li mediante el método de deposición electroquímica. El Li provocó la variación del tamaño del grano, aumentando considerablemente hasta la concentración del 10% de litio y la morfología de las películas se vio afectada, también se encontró que podría existir una coexistencia entre  $\text{Cu}_2\text{O}$  y una fase formada de LiO, manteniendo una misma estructura cristalina. El valor de densidad de fotocorriente más alto fue de  $-5 \text{ mA/cm}^2$  a  $0,10 \text{ V}$  vs SCE con un 10% de Li, representando una densidad 5 veces mayor que la muestra prístina (Figura 10 (a y b)). Esta mejora posiblemente ocurrió debido a que las muestras al 10% de Li tenían el tamaño de grano más grande y una cantidad de LiO inferior en comparación a las demás concentraciones. sin embargo, la fotoestabilidad no se vio mejorada luego del dopaje (Kim et al., 2016).

### Figura 10.

*Dopaje del  $\text{Cu}_2\text{O}$  con Li (a) voltamograma de iluminación cortada. (b) Densidad de fotocorriente máxima y densidad de fotocorriente oscura a  $0,1 \text{ vs SCE}$ .*



Nota. Tomado de Kim et al., 2016.

El buen comportamiento del Li como elemento dopante fue confirmado por Sta *et al.*, 2014, quienes doparon películas semiconductoras de NiO tipo p para estudiar sus efectos con diferentes concentraciones de Li por el método sol-gel. El Li se introdujo en la red disminuyendo el tamaño de grano y modificando un poco la morfología, pero manteniendo una fase constante. A pesar de que la absorción de luz no mejoró y la banda prohibida aumentó levemente, la resistividad decreció en gran medida debido al aumento de los portadores de carga, lo que favorece la libertad de movimiento y la transferencia de carga en el material (Sta et al., 2014). Igualmente Wei *et al.*, 2016, aumentaron la capacidad para absorber la luz del NiO e inhibir marcadamente la recombinación de pares mediante el dopaje con litio por la disminución de la resistencia al transporte de carga, causando un incremento en la densidad de portadores de carga que, llevaron a un aumento en la eficiencia fotovoltaica del material (Wei et al., 2016).

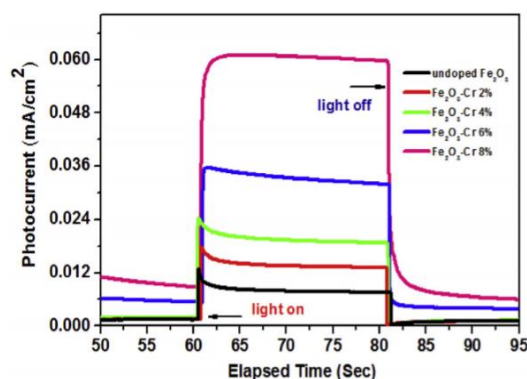
#### 4.1.5 Dopaje con cromo

De acuerdo con los resultados obtenidos por C. Y. Chiang et al., 2014, 2016, presentados previamente (ver tabla 1), el dopaje del CuO con Cr desmejoró la fotocorriente, por lo que se buscó en la literatura la posible causa. En tal sentido, se encontró que Bouhjar *et al.*, 2020 estudiaron la influencia del dopaje con cromo en el rendimiento (PEC) de las películas de  $\alpha$ -

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el cual fue llevado a cabo mediante el método de electrodeposición. No se observó cambio en la estructura cristalina ni la aparición de impurezas. Las películas dopadas con Cr presentaron una mayor actividad fotoelectroquímica, encontrando grandes mejoras principalmente en la absorción de luz y un aumento de aproximadamente 6 veces en la densidad de fotocorriente. Sin embargo, esta seguía siendo positiva (Figura 11), es decir que el Cr aumentó la naturaleza tipo n de la hematita. Los autores demostraron que la causa fue el reemplazo de  $\text{Cr}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  lo que aumentó la cantidad de electrones en la capa de conducción, por lo que el Cr actuó como dopante donador (Bouhjar et al., 2020).

### Figura 11.

*Cronoamperograma de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dopada con Cr.*



Nota. Tomado de Bouhjar et al., 2020.

Lu *et al.*, 2019 doparon CuO con Cr mediante el método hidrotérmal, sin causar variaciones en su estructura cristalina, su morfología se modificó con el aumento de la concentración del dopante (Lu et al., 2019), confirmaron que el cromo se incorpora como  $\text{Cr}^{3+}$  a la red cristalina del CuO reemplazando al  $\text{Cu}^{2+}$ . Es probable que la disminución en la fotocorriente observada en la tabla 1 se deba a la aparición del cromo con valencias más altas que las del cobre, actuando como un dopante donador que tiende a modificar el carácter tipo p a

tipo n del semiconductor. Esta inferencia es soportada por lo concluido por Y. C. Chen et al., 2018, en el sentido de que el dopaje de semiconductores tipo n, como la hematita, con un elemento aceptor como el Zn podría cambiar su naturaleza a tipo p, pero si, por el contrario, el elemento es donador, incrementará su carácter n.

#### **4.1.6 Dopaje con magnesio**

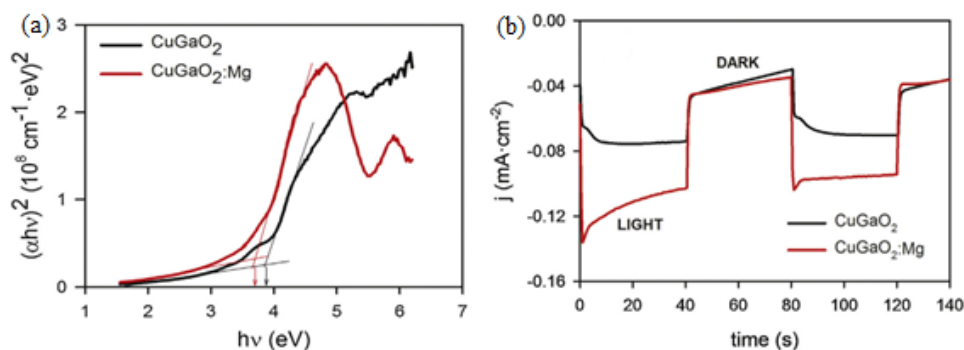
Los electrodos de  $\text{LaFeO}_3$  pueden ser una buena alternativa para su uso como fotocátodos, por su naturaleza tipo p y su alta estabilidad. Se ha informado que el dopaje con metales con estado de oxidación  $2^+$  provocan cambios en las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del semiconductor. En tal sentido, Díez-García & Gómez, 2017 doparon fotocátodos de  $\text{LaFeO}_3$  con Mg y Zn por separado, mediante el método sol-gel, y analizaron su impacto en las características del semiconductor. Encontraron que no hubo cambios en su estructura e informaron la prevalencia de la sustitución de átomos de Fe por Mg o Zn en lugar de la formación de nuevas fases, los cuales ingresaron con un estado de oxidación de  $2^+$ . La banda prohibida varió ligeramente, pero fue independiente de la cantidad de dopante. Es importante destacar que el dopaje con cantidades equivalentes de Mg y Zn conducen a valores similares de fotocorriente, lo que sugiere que sus roles en el material son similares. Se encontró un aumento en la fotocorriente catódica debido no solo al aumento de portadores de carga, sino también a una mayor movilidad de los portadores mayoritarios y a la disminución de la resistencia a la transferencia de carga en la interfase, ocasionando un mayor flujo de pares fotogenerados (Díez-García & Gómez, 2017).

Igualmente, el  $\text{CuGaO}_2$  es un material tipo p prometedor para aplicaciones como fotocátodo para la división de agua, Herraiz-Cardona *et al.*, 2013 doparon  $\text{CuGaO}_2$  con Mg en condiciones hidrotermales y estudiaron el efecto en sus propiedades eléctricas. Los autores

encontraron que el dopaje con Mg no introdujo diferencias significativas en las propiedades morfológicas de las películas; no obstante, sí condujo a un ligero desplazamiento de la banda prohibida hacia el rojo (Figura 12 (a)). La figura 12(b) muestra la curva de cronoamperometría después de la iluminación de la muestra a  $-1,2\text{ V}$  frente a  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , confirman el comportamiento tipo p de los electrodos (fotocorriente negativa) y la mayor fotocorriente medida para el material dopado con Mg (Herraiz-Cardona et al., 2013). La influencia del dopaje con Mg sobre el  $\text{CuGaO}_2$  también fue estudiada por Renaud *et al.*, 2014 encontrando principalmente un aumento del 73% en el rendimiento fotovoltaico respecto a los fotocátodos no dopados (Renaud et al., 2014).

### Figura 12.

(a) Gráfico *Tauc* de espectroscopia UV-vis  $\text{CuGaO}_2$  dopado con Mg. (b) Cronoamperograma de  $\text{CuGaO}_2$  puro y dopado con Mg.



Nota. Tomado de Herraiz-Cardona et al., 2013.

#### 4.1.7 Dopaje con níquel

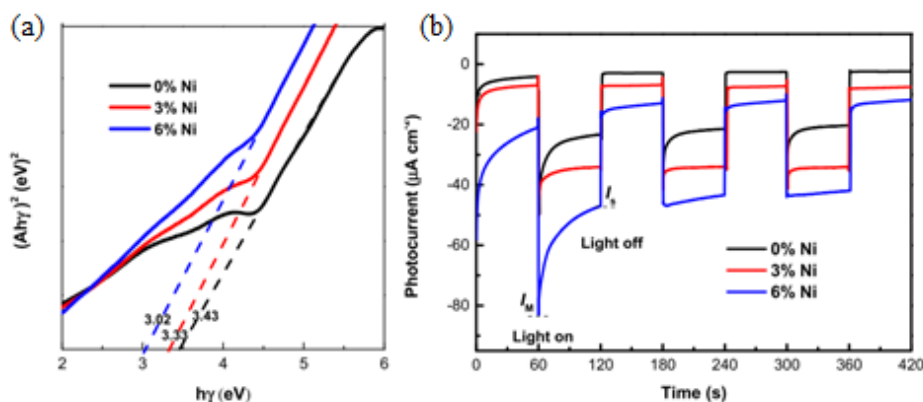
$\text{CuFeO}_2$  es un semiconductor de tipo p que posee propiedades favorables de alto coeficiente de absorción de luz y una considerable movilidad de los portadores. Deng *et al.*, 2020 realizaron un estudio en donde fabricaron fotocátodos de  $\text{CuFeO}_2$  dopados con Ni sintetizados

mediante un método hidrotérmal, motivados porque su rendimiento es limitado debido a la fotorespuesta relativamente deficiente. Se encontró que el  $\text{Fe}^{3+}$  fue sustituido por el  $\text{Ni}^{2+}$ , promoviendo un aumento en la concentración de huecos, a su vez, se redujo sustancialmente el ancho de la banda prohibida de 3,43 eV a 3,02 eV con un dopaje de 6% de Ni proporcionando una mayor capacidad de absorción de luz (Figura 13(a)).

La curva de la medición fotoelectroquímica de la corriente transitoria presentó una mejora en la respuesta de fotocorriente luego del dopaje siendo más evidente en la muestra con 6% de níquel (Figura 13(b)), indicando una menor tasa de recombinación del portador en comparación con las muestras puras. También, el material dopado demostró tener una menor resistencia a la transferencia de carga y la mayor eficiencia de transferencia de los portadores en la interfase con el electrolito (Deng et al., 2020). Otro material que ha sido dopado con níquel de manera exitosa es el  $\text{CuO}$ , tal como lo evidencian los resultados de C. Y. Chiang *et al.*, 2014, 2016, previamente mostrados (figura 3(b) y tabla 1), y que señalan que tal dopaje aumenta la fotocorriente y la conductividad  $\text{CuO}$ .

### Figura 13.

(a) Gráfico Tauc de espectroscopía UV- vis de  $\text{CuFeO}_2$  dopada con Ni. (b) Cronoamperograma de  $\text{CuFeO}_2$  dopado con Ni.



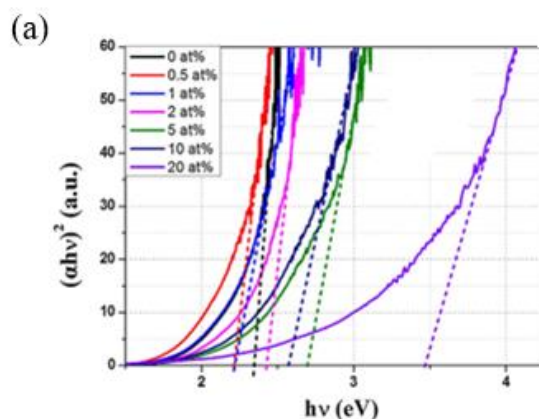
Nota. Tomado de Deng et al., 2020.

En otra investigación, Baturay *et al.*, 2016, lograron modificar las propiedades eléctricas y de absorción de las películas de CuO, obtenidas por el método spin coating, al doparlas con Ni, evidenciándose una disminución en la densidad de portadores de carga y también un aumento de la movilidad de los huecos, así mismo se observó una disminución de la resistividad con el aumento del dopaje. Por otro lado, la sustitución del  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$  conllevó a la disminución del ancho de la banda prohibida de 2,03 a 1,96 eV, para una alta concentración (6%) del dopante (Baturay et al., 2016).

Ha *et al.*, 2018 investigaron el efecto de la concentración del níquel dopante del CuO sobre las propiedades del semiconductor. Los resultados indicaron que el dopaje no generó cambios de fase y conllevó a una disminución en el ancho de la banda prohibida (Figura 14), provocando que la densidad de fotocorriente pasara de  $-0,76$  a  $-1,75$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  a  $-0,55$  V vs SCE con un dopaje de 1% (Figura 15 (a y b)), lo que atribuyeron a una mejora en la conductividad (Ha et al., 2018).

### Figura 14.

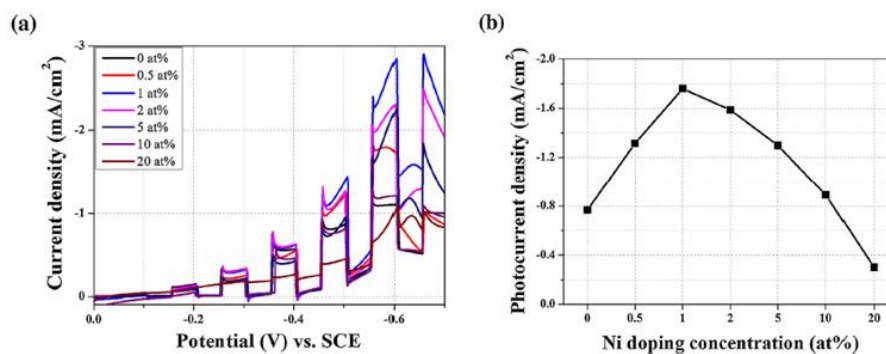
(a) Gráfico *Tauc* de espectroscopia UV-vis del CuO dopado con Ni.



Nota. Tomado de Ha et al., 2018.

### Figura 15.

Curva de voltamperometría con iluminación cortada del  $\text{CuO}$  dopado con Ni. (a) voltamograma de iluminación cortada. (b) fotocorriente máxima.



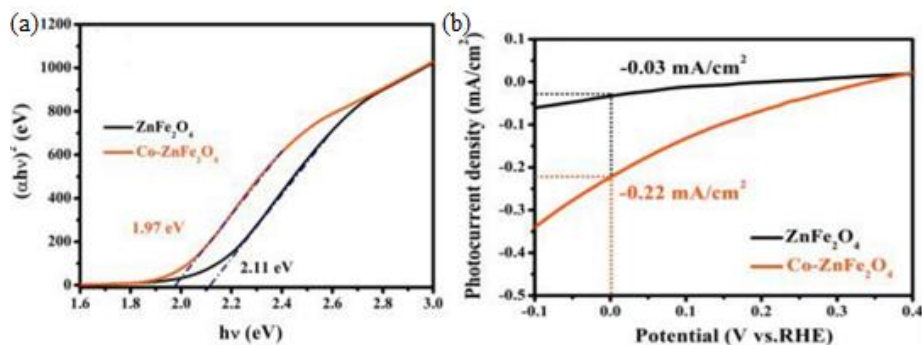
Nota. Tomado de Ha et al., 2018.

#### 4.1.8 Dopaje con cobalto

El cobalto es otro metal cuyo papel como dopante de diversos semiconductores ha sido investigado. Una de estas investigaciones es la realizada por Lan *et al.*, 2020, quienes sintetizaron películas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dopadas con Co por el método hidrotérmal. Se constató que el  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  es un semiconductor tipo n y se encontró que, durante el dopaje el  $\text{Co}^{2+}$  se incorpora en la red de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sin formar otra fase, sustituyendo sitios del  $\text{Zn}^{2+}$ , causando la disminución del ancho de banda prohibida, pasando de 2,11 a 1,97 eV (Figura 16(a)). Lo significativo de esta investigación, es que el dopaje cambió la naturaleza del semiconductor de tipo n a tipo p, mostrando una fotocorriente de  $-0,22 \text{ mA/cm}^2$  a 0 V vs RHE (Figura 16(b)), mejorando la conductividad eléctrica y fomentando la separación de cargas, en consecuencia, el Co actuó como dopante aceptor (Lan et al., 2020). Tales resultados potencializan el uso de este semiconductor como fotocátodo para el proceso fotoelectroquímico de división del agua.

**Figura 16.**

(a) Gráfico Tauc de espectroscopia UV-vis  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con Co. (b) Curva de voltamperometría del  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dopado con Co.



Nota. Tomado de Lan et al., 2020.

En otra investigación, Kaneko *et al.*, 2019, prepararon películas de nanopartículas de NiO dopadas con cobalto y sintetizadas por medio del método de precipitación química. Los resultados demostraron una ligera reducción de la banda prohibida de 3,92 eV a 3,87 eV, así como conductividades más altas para el NiO dopado con Co en comparación con las nanopartículas prístinas, lo que se tradujo en mayores eficiencias de conversión de luz a fotocorriente (Kaneko et al., 2019).

## 5. Selección de los elementos metálicos para el dopaje del $\text{CuBi}_2\text{O}_4$

Con base en las investigaciones anteriormente expuestas y teniendo claro el papel que puede cumplir cada uno de los potenciales dopantes metálicos, se procedió a seleccionar los dos agentes dopantes con mayor probabilidad de mejorar el desempeño fotoelectroquímico del

$\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . A continuación, se presentan los motivos de la selección o descarte de los elementos metálicos candidatos.

### 5.1 Elementos metálicos seleccionados como dopantes del $\text{CuBi}_2\text{O}_4$

Los metales seleccionados como mejores dopantes fueron el Li y el Ni. Un primer criterio de selección se basó en sus valores de radios iónicos, dado que durante el proceso de dopaje tales metales sustituirían al Cu, y, por lo tanto, elementos con radios iónicos similares serán preferidos pues perturbarían en menor proporción la simetría de la celda cristalina del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Entre la variedad de agentes dopantes analizados, los radios iónicos del Li (90 pm) y del Ni (83 pm) destacaron por presentar una diferencia inferior al 15% con respecto al del Cu (87 pm) (C. Y. Chiang et al., 2016). Esta pequeña diferencia de radios iónicos facilitaría la incorporación del dopante en la red cristalina de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , garantizando la obtención de una fase estable.

Por otro lado, de los diversos trabajos analizados el dopaje con litio, se destaca por provocar mejores densidades de fotocorriente, debido al aumento de la conductividad provocada por un mayor incremento de la densidad de portadores y la disminución de la resistencia a la transferencia de carga debido a la sustitución aliovalente. En cuanto al níquel, su selección fue motivada por la disminución de la brecha de banda, el aumento en la densidad de fotocorriente y la conductividad debido al incremento de la concentración de huecos provocados por el dopaje, así mismo también presenta disminución de la resistencia a la transferencia de carga.

Finalmente, se puede afirmar que el dopaje con Li y Ni podría ser un método óptimo para mejorar el comportamiento fotoelectroquímico del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , disminuyendo las limitantes asociadas a la débil absorción de luz y a las deficiencias en el transporte de cargas. Dichas mejoras en la actividad fotoelectroquímica del material permitirían su implementación como

fotocátodo para la producción de hidrógeno, mejorando a su vez la eficiencia fotoelectroquímica del proceso.

## 5.2 Candidatos no seleccionados

Los elementos no seleccionados fueron el Zn, Fe, Mn, Cr, Mg, y Co. Como se mencionó anteriormente, los radios iónicos fueron analizados para hacer un primer filtro, no obstante, también se realizó una detallada revisión bibliográfica para resaltar las virtudes y defectos de todos los agentes dopantes escogidos para este estudio. El dopaje con Zn promueve la absorción de luz e incrementa la conductividad tipo p, este último es reflejo del incremento de la densidad de electrones huecos y de la disminución de la resistencia eléctrica de los materiales dopados (Y. C. Chen et al., 2018). Sin embargo, el Zn no ocasiona grandes efectos sobre las propiedades fotoelectroquímicas, pues solo genera leves incrementos de las densidades de fotocorriente (C. Y. Chiang et al., 2016). El Fe como elemento dopante disminuyó la banda prohibida, aumentando la utilización de la luz visible e indujo una menor resistencia eléctrica, ocasionando así una transferencia de carga más rápida (Hu et al., 2014). A pesar de estas virtudes, se encontró en los estudios de Chafi et al., 2015 un gran aumento en la resistividad luego del dopaje con Fe, reduciendo la movilidad de los electrones. Los semiconductores dopados con Mn presentaron una disminución de brecha de banda (Xu et al., 2016). Sin embargo, el dopaje con Mn desmejoró la conductividad y las densidades de fotocorriente, ocasionando alta recombinación de los pares de electrón-hueco fotogenerados. Para el Cr como agente dopante no se reportaron buenos resultados, ya que fomentó el comportamiento tipo n, debido a sus altas valencias ( $\text{Cr}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ) al dopar el material (Bouhjar et al., 2020). El efecto del Mg como dopante, ocasionó ligeras disminuciones de la banda prohibida, así como el aumento de la fotocorriente debido a una mayor conductividad. A pesar de esto, no se logró percibir grandes mejoras en dichas

propiedades (Díez-García & Gómez, 2017). El Co es un agente dopante capaz de fomentar el compartimiento tipo p de los fotoelectrodos, generando un aumento de la densidad de huecos. Además de la disminución de la banda prohibida, ha demostrado una gran influencia en el aumento de la densidad de fotocorriente catódica y conductividad de los semiconductores (Lan et al., 2020). El Co se podría señalar como uno de los mejores posibles dopantes para fotocátodos compuestos de óxidos metálicos, no obstante, sus mejoras fueron inferiores en comparación a las expuestas por los dopantes de Li y Ni.

## **6. Procedimiento experimental para la síntesis de películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Li}$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Ni}$**

De acuerdo con el análisis bibliográfico realizado, se pudo establecer que las películas semiconductoras dopadas pueden obtenerse a través de varias técnicas tales como flame spray pyrolysis (C.-Y. Chiang et al., 2011; C. Y. Chiang et al., 2014, 2016), baño hidrotérmico (Deng et al., 2020; Lu et al., 2019) y sol-gel (Díez-García & Gómez, 2017; Hu et al., 2014; Sta et al., 2014). No obstante, teniendo en cuenta los equipos con los que cuenta el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales, GIMAT, se seleccionó el proceso sol gel y la técnica de recubrimiento por centrifugación o “spin coating” como método de síntesis de las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  puro y dopado con litio y níquel. La técnica sol-gel presenta varias ventajas tales como simplicidad, rapidez, versatilidad y bajas temperaturas de procesamiento (Sta et al., 2014) para la preparación de películas uniformes y homogéneas a través del método de depósito spin coating. A continuación, se describen los procedimientos de síntesis propuestos con base en la bibliografía consultada.

### 6.1 Síntesis de los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$

Las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  se deben preparar sobre láminas de vidrio recubiertas con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) cortadas con dimensiones de 2 cm x 2 cm, limpiadas mediante ultrasonido con agua destilada, etanol, acetona y alcohol isopropílico, durante 15 min cada uno (Yang et al., 2018). Para la obtención del sol precursor de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  se debe preparar una solución con una concentración de 0,25 M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en etanol y una solución con una concentración de 2 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en ácido láctico para su mezcla en proporciones con una relación volumétrica de 4:1 y así obtener una solución precursora con una relación molar Cu:Bi de 2:1 (Li et al., 2020). Posteriormente, realizar el recubrimiento de las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  sobre el sustrato limpio mediante la técnica spin-coating, vertiendo  $25 \mu\text{L} / \text{cm}^2$  (área del sustrato) (Berglund et al., 2016) de solución precursora para luego exponerlas a una velocidad de giro de 2000 rpm, con aceleración de 100 rpm/s, manteniendo la velocidad máxima durante 60 s. Seguidamente, secar las películas en una placa caliente a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, para producir una película mucho más cristalinas y uniformes (Yang et al., 2018). Finalmente realizar un tratamiento térmico, con una rampa de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a una temperatura de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h, dicha velocidad de calentamiento ha provocado mejores resultados de fotocorriente en comparación con otras velocidades de calentamiento (Li et al., 2020). Se recomienda controlar la atmósfera para el recocido del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , ya que controlando la cantidad de oxígeno en la atmósfera durante en tratamiento térmico, provoca el aumento de la densidad de huecos en el semiconductor y por lo tanto mejoraría de la densidad de fotocorriente (Yang et al., 2018).

## 6.2 Síntesis de los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ -Li

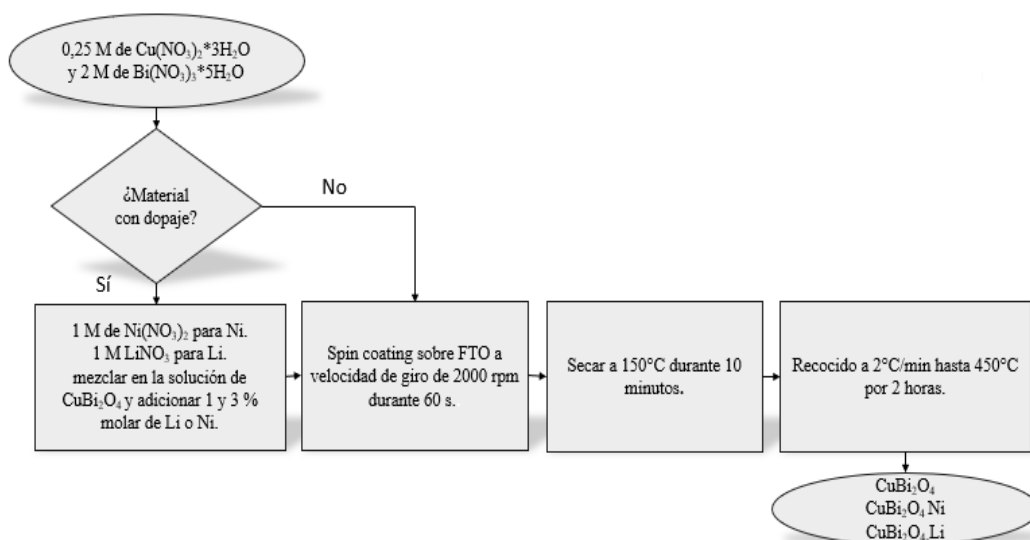
La preparación de los fotocátodos dopados con Li se prepara mediante el método sol-gel, se requiere de una solución de cloruro de litio ( $\text{LiNO}_3$ ) con concentración 1 M en etanol, agitar hasta obtener una solución homogénea y mezclar con una solución precursora de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  adicionando en porcentajes molares de 1 y 3 %, con el fin de obtener soluciones para depositar en los substratos FTO mediante una metodología similar a la descrita para el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  puro (Figura 17) (Kampmann et al., 2020).

## 6.3 Síntesis de los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ -Ni

Para obtener la solución precursora de las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  dopadas con Ni, preparar mediante el método sol-gel una solución de 1 M de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) en agua destilada, agitar hasta obtener una solución homogénea y luego mezclar con una solución precursora de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , adicionando a ésta en porcentajes molares de 1 y 3 % siguiendo la metodología planteada por Wan et al., 2013.

**Figura 17.**

*Método de síntesis de los fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  prístino y dopado.*



## 7. Técnicas de caracterización de los fotocátodos

Con base en la revisión bibliográfica consultada en este proyecto, se proponen las técnicas de caracterización fisicoquímicas y fotoelectroquímicas más adecuadas para evaluar las propiedades y el desempeño fotoelectroquímico de los fotocátodos de FTO -  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , FTO -  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  - Li y FTO -  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  - Ni. En dicha selección de técnicas también se tuvieron en cuenta los equipos de análisis con los que cuenta el grupo GIMAT, así como los servicios técnicos de los que se dispone en la universidad.

### 7.1. Caracterización fisicoquímica de los fotocátodos

Los análisis fisicoquímicos de los materiales son orientados básicamente a analizar la homogeneidad y la morfología de los materiales sintetizados de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  puros y dopados. Se proponen cinco técnicas (SEM, EDS, XPS, DRX y UV-vis) para la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los fotocátodos sintetizados.

La microscopía electrónica de barrido (SEM), permite la observación y caracterización superficial (morfología) de las películas, así como también la determinación del espesor de los fotoelectrodos. Mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de energía (EDS), es posible analizar la composición semicuantitativamente en la superficie de las películas. Así mismo, los estados químicos de los elementos de las películas semiconductoras de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  prístinas y dopadas y su porcentaje elemental en estas mismas, se pueden analizar mediante espectroscopia fotoelectrónica inducida por rayos X (XPS). Por otra parte, las propiedades estructurales pueden ser analizadas por difracción de rayos X (DRX), siendo posible determinar la estructura cristalina y las fases presentes en las películas puras y dopadas; igualmente, es posible estimar los tamaños de las nanopartículas y los parámetros de red. La influencia del dopaje en la absorción óptica y

en la banda prohibida se puede determinar mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).

## 7.2. Caracterización fotoelectroquímica de los fotocátodos

Las técnicas electroquímicas de caracterización están enfocadas en la medición de la corriente o el voltaje generado por la actividad de las especies iónicas, obteniendo información como la resistencia, conductividad, densidad de fotocorriente y estabilidad del material. Las mediciones fotoelectroquímicas deben llevarse a cabo en una configuración estándar de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se usan los fotocátodos sintetizados, una lámina de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (4,6 M KCl). El electrolito acuoso de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  puede servir como electrolito de prueba durante las mediciones fotoelectroquímicas. Por último, es recomendable la utilización de una lámpara de xenón como simulador solar.

Para llevar a cabo la evaluación fotoelectroquímica de los fotoelectrodos se sugiere realizar los estudios de voltamperometría de barrido lineal (LSV) on-off, cronoamperometría e impedancia electroquímica (EIS).

La técnica de voltamperometría de barrido lineal (LSV) on-off, permite analizar las características fotoelectroquímicas del material, siendo posible determinar la eficiencia de las películas puras o dopadas en términos de la densidad de fotocorriente tanto en iluminación como en oscuridad. La cronoamperometría permite determinar la densidad de fotocorriente en el tiempo para estudiar la estabilidad, la cinética de recombinación y transferencia de carga del fotoelectrodo durante la división del agua. La espectroscopia de impedancia (EIS) es utilizada para estudiar los materiales semiconductores fotosensibles usados para la división fotoelectroquímica del agua.

A partir de la impedancia electroquímica es posible interpretar el comportamiento de los procesos electroquímicos de transferencia de carga en la interfaz electrolito/fotocapacitor. Los gráficos de Nyquist y Mott-schottky son derivados de las mediciones EIS, cuya interpretación permite determinar la resistencia a la transferencia de carga del material, la capacitancia, la resistencia eléctrica y densidad de portadores de carga del fotocapacitor.

## 8. Conclusiones

- Los elementos metálicos seleccionados para el dopaje del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  son el litio y el níquel, ya que estos elementos podrían incorporarse fácilmente en la red del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  por sus radios iónicos similares al  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que causaría un incremento en la conductividad y la densidad de portadores de carga, conllevando a una mejora en la densidad de fotocorriente de las películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  para lograr una mayor eficiencia en la reacción de reducción del agua.
- La síntesis de películas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  puras y dopadas con Li y Ni vía sol gel con el método de depósito de spin coating seguido de un secado en una placa caliente a  $150^\circ\text{C}$  y un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta llegar a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  con un tiempo de sostenimiento de 2 h, proporcionan alta homogeneidad, pureza, uniformidad y fotocorriente más elevada en las películas del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .
- Se plantearon las técnicas de caracterización fisicoquímica más apropiadas para el análisis de las propiedades morfológicas (SEM), composición química, estructurales (EDS, XPS y DRX), ópticas (UV-VIS) y técnicas de caracterización electroquímica de voltamperometría, cronoamperometría e impedancia electroquímica para determinar la densidad de fotocorriente, estabilidad y transferencias de carga en las interfases electrolito/fotocapacitor del  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ .

### Referencias Bibliográficas

- 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(March), 602–627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- Albert manoharan, A., Chandramohan, R., David prabu, R., Valanarasu, S., Ganesh, V., Shkir, M., Kathalingam, A., & AlFaify, S. (2018). Facile synthesis and characterization of undoped, Mn doped and Nd co-doped CuO nanoparticles for optoelectronic and magnetic applications. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 388–395. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.06.018>
- Arai, T., Konishi, Y., Iwasaki, Y., Sugihara, H., & Sayama, K. (2007). -Throughput Screening Using Porous Photoelectrode for the Development of Visible-. *J. Comb. Chem*, 9(4), 574–581. <https://doi.org/10.1021/cc0700142>
- Bagal, I. V., Chodankar, N. R., Hassan, M. A., Waseem, A., Johar, M. A., Kim, D. H., & Ryu, S. W. (2019). Cu<sub>2</sub>O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(39), 21351–21378. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.184>
- Baturay, S., Tombak, A., Kaya, D., Ocak, Y. S., Tokus, M., Aydemir, M., & Kilicoglu, T. (2016). Modification of electrical and optical properties of CuO thin films by Ni doping. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(2), 422–429. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3953-4>
- Berglund, S. P., Abdi, F. F., Bogdanoff, P., Chemseddine, A., & Krol, R. Van De. (2016). Supporting Information Comprehensive Evaluation of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemistry of Materials*, 4(28), 4231–4242.
- Bouhjar, F., Derbali, L., Marí, B., & Bessaïs, B. (2020). Electrodeposited Cr-Doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films active for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11492–11501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.215>

- Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (2004). 4 Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. In *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea* (2da ed., pp. 97–122).
- Chafi, F. Z., Fares, B., Hadri, A., Nassiri, C., Laaneb, L., Hassanain, N., & Mzerd, A. (2015). *Fe-doped CuO deposited by Spray Pyrolysis 7 echnique* (3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) (ed.); pp. 1–5). IEEE. <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2015.7455109>
- Chen, S., & Wang, L. W. (2012). Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution. *Chemistry of Materials*, 24(18), 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/cm302533s>
- Chen, Y. C., Kuo, C. L., & Hsu, Y. K. (2018). Facile preparation of Zn-doped hematite thin film as photocathode for solar hydrogen generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 768, 810–816. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.315>
- Chiang, C.-Y., Shin, Y., & Ehrman, S. (2011). Li Doped CuO Film Electrodes for Photoelectrochemical Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(2), B227–B231. <https://doi.org/10.1149/2.081202jes>
- Chiang, C. Y., Shin, Y., & Ehrman, S. (2014). Dopant effects on copper oxide photoelectrochemical cell water splitting. *Energy Procedia*, 61, 1799–1802. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.216>
- Chiang, C. Y., Shin, Y., & Ehrman, S. (2016). Dopant effects on conductivity in copper oxide photoelectrochemical cells. *Applied Energy*, 164, 1039–1042. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.116>
- Deng, Q., Chen, H., Wang, G., Shen, Y., Liu, F., & Wang, S. (2020). Structural, optical and photoelectrochemical properties of p type Ni doped  $\text{CuFeO}_2$  by hydrothermal method. *Ceramics International*, 46(1), 598–603. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.008>
- Díez-García, M. I., & Gómez, R. (2017). Metal Doping to Enhance the Photoelectrochemical Behavior of  $\text{LaFeO}_3$  Photocathodes. *ChemSusChem*, 10(11), 2457–2463. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700166>

- Fernández, M., Tovar, R., Lucas, B., & García, J. (2018). *Principios de fotoelectroquímica* (Universitat politècnica de Valencia (ed.)).
- Fujishima & Honda. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238038a0>
- González, J. (2010). *Fotoelectroquímica de semiconductores: su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. (Reverté: Universidad Autónoma de Madrid (ed.)).
- Ha, J. wook, Oh, J., Choi, H., Ryu, H., Lee, W. J., & Bae, J. S. (2018). Photoelectrochemical properties of Ni-doped CuO nanorods grown using the modified chemical bath deposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.004>
- Hahn, N. T., Holmberg, V. C., Korgel, B. A., & Mullins, C. B. (2012). Electrochemical synthesis and characterization of p-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film photocathodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6459–6466. <https://doi.org/10.1021/jp210130v>
- Herraiz-Cardona, I., Fabregat-Santiago, F., Renaud, A., Julián-López, B., Odobel, F., Cario, L., Jovic, S., & Giménez, S. (2013). Hole conductivity and acceptor density of p-type CuGaO<sub>2</sub> nanoparticles determined by impedance spectroscopy: The effect of Mg doping. *Electrochimica Acta*, 113, 570–574. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.129>
- Hu, Y., Dong, W., Zheng, F., Fang, L., & Shen, M. (2014). Fe(III) doped and grafted PbTiO<sub>3</sub> film photocathode with enhanced photoactivity for hydrogen production. *Applied Physics Letters*, 105(8), 0–4. <https://doi.org/10.1063/1.4894097>
- iea. (2019). The latest trends in energy and emissions in 2018. In *Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report 2019*. <https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>
- Jang, Y. J., & Lee, J. S. (2019). Photoelectrochemical Water Splitting with p-Type Metal Oxide Semiconductor Photocathodes. *ChemSusChem*, 12(9), 1835–1845. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802596>

- Jiang, T., Zhang, R., Zhang, Y., & Tian, J. (2020). Extending lifetime of photoinduced charge carriers in CuO photocathode by Zn doping for photoelectrochemical water reduction. *Journal of Solid State Chemistry*, 290(June), 121603. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121603>
- Kampmann, J., Betzler, S., Hajiyani, H., Häringer, S., Beetz, M., Harzer, T., Kraus, J., Lotsch, B. V., Scheu, C., Pentcheva, R., Fattakhova-Rohlfing, D., & Bein, T. (2020). How photocorrosion can trick you: A detailed study on low-bandgap Li doped CuO photocathodes for solar hydrogen production. *Nanoscale*, 12(14), 7766–7775. <https://doi.org/10.1039/c9nr10250g>
- Kaneko, R., Chowdhury, T. H., Wu, G., Kayesh, M. E., Kazaoui, S., Sugawa, K., Lee, J. J., Noda, T., Islam, A., & Otsuki, J. (2019). Cobalt-doped nickel oxide nanoparticles as efficient hole transport materials for low-temperature processed perovskite solar cells. *Solar Energy*, 181(January), 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.097>
- Kang, D., Hill, J. C., Park, Y., & Choi, K. S. (2016). Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  and Ag-Doped  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  Photocathodes. *Chemistry of Materials*, 28(12), 4331–4340. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01294>
- Kim, T. G., Ryu, H., & Lee, W. J. (2016). Effects of lithium (Li) on lithium-cuprous-oxide ( $\text{Li-Cu}_2\text{O}$ ) composite films grown by using electrochemical deposition for a PEC photoelectrode. *Journal of the Korean Physical Society*, 68(2), 268–273. <https://doi.org/10.3938/jkps.68.268>
- Lan, Y., Liu, Z., Guo, Z., Ruan, M., & Li, X. (2020). A promising p-type  $\text{Co-ZnFe}_2\text{O}_4$  nanorod film as a photocathode for photoelectrochemical water splitting. *Chemical Communications*, 56(39), 5279–5282. <https://doi.org/10.1039/d0cc00273a>
- Li, M., Tian, X., Zou, X., Han, X., Du, C., & Shan, B. (2020). Promoting photoelectrochemical hydrogen evolution activity of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  photocathode through ramping rate control. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(30), 15121–15128. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.242>
- Lu, P., Wu, P., Wang, J., & Ma, X. (2019). Effect of structure distortion and copper vacancy on ferromagnetism in hydrothermally synthesized CuO with aliovalent  $\text{Cr}^{3+}$  doping. *Chemical*

*Physics Letters*, 730(March), 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.06.029>

Malvino, A., & Bates, D. (2007). *Principios de electrónica* (McGraw-Hill (ed.); Séptima).

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>

Oh, J., Ryu, H., & Lee, W. J. (2019). Effects of Fe doping on the photoelectrochemical properties of CuO photoelectrodes. *Composites Part B: Engineering*, 163(November 2018), 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.041>

Oh, J., Ryu, H., Lee, W. J., & Bae, J. S. (2018). Improved photostability of a CuO photoelectrode with Ni-doped seed layer. *Ceramics International*, 44(1), 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.129>

Peter, L. M., & Upul Wijayantha, K. G. (2014). Photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes: Fundamental problems and new perspectives. *ChemPhysChem*, 15(10), 1983–1995. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402024>

Puzikova et al. (2020). Thin semiconductor films  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  for photoelectrochemical solar cells. *Materials Today: Proceedings*, 25, 1–5.

Qi, X., She, G., Wang, M., Mu, L., & Shi, W. (2013). Electrochemical synthesis of p-type Zn-doped  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting. *Chemical Communication*, 49(51). <https://doi.org/10.1039/C3CC40599K>

Read, C. G., Park, Y., & Choi, K. S. (2012). Electrochemical synthesis of p-type  $\text{CuFeO}_2$  electrodes for use in a photoelectrochemical cell. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(14), 1872–1876. <https://doi.org/10.1021/jz300709t>

Renaud, A., Cario, L., Deniard, P., Gautron, E., Rocquefelte, X., Pellegrin, Y., Blart, E., Odobel, F., & Jobic, S. (2014). Impact of Mg doping on performances of  $\text{CuGaO}_2$  based p-type dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(1), 54–59.

<https://doi.org/10.1021/jp407233k>

- Sta, I., Jlassi, M., Hajji, M., & Ezzaouia, H. (2014). Structural, optical and electrical properties of undoped and Li-doped NiO thin films prepared by sol-gel spin coating method. *Thin Solid Films*, 555, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.137>
- Wan, Y., Xu, Z., Chao, W., & Zhang, J. (2013). Sol-gel derived nickel-doped TiO<sub>2</sub> films as wear protection coatings. *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(5), 782–787. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.607192>
- Wei, L., Jiang, L., Yuan, S., Ren, X., Zhao, Y., Wang, Z., Zhang, M., Shi, L., & Li, D. (2016). Valence Band Edge Shifts and Charge-transfer Dynamics in Li-Doped NiO Based p-type DSSCs. *Electrochimica Acta*, 188, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.026>
- Xu, H. M., Wang, H., Shi, J., Lin, Y., & Nan, C. (2016). Photoelectrochemical performance observed in mn-doped BiFeO<sub>3</sub> heterostructured thin films. *Nanomaterials*, 6(11), 1–9. <https://doi.org/10.3390/nano6110215>
- Yang, J., Du, C., Wen, Y., Zhang, Z., Cho, K., Chen, R., & Shan, B. (2018). Enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution at p-type  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  photocathode through hypoxic calcination. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9549–9557. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.066>
- Yilmaz, F., Balta, M. T., & Selbaş, R. (2016). A review of solar based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.060>