

Análisis teórico de la modificación de fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con películas delgadas de óxidos metálicos para mejorar su desempeño en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua

Joan Sebastian Ruiz Angarita y Sergio Prada Reyes

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director(a):

Elcy María Córdoba Tuta

Doctora en ciencia y tecnología de materiales

Codirectores:

Andrés Giovanni González Hernández

Doctor en materiales cerámicos

Silvia Nathalia Cruz Orellana

Ingeniera química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2021

### **Dedicatoria**

A Dios por ayudarme a superarme cada día y seguir adelante a pesar de todas las circunstancias.

A mis padres: Rosalba y Armando, por brindarme la vida y su apoyo incondicional; especialmente mi madre, quien estuvo presente en cada paso que di en la universidad, aconsejándome y motivándome a conseguir este logro, que sin ella hubiera sido imposible.

A mi familia por su confianza, su apoyo y estar orgullosos de mí en todo momento.

A mi novia Camila Ramírez, que fue la mejor persona que llegó a mi vida y cambió completamente mi mundo. Dándome amor, cariño, apoyo, motivación y confianza en todo momento que estuvo a mi lado. Con la que he vivido las mejores experiencias de mi vida y aspiro cumplir todos nuestros sueños en un futuro.

A todos los amigos que estuvieron conmigo durante esta bella experiencia como Pacho, Vergara, el Costeño, Juan José, Peña, el Paisa, John Alex, Diego Tirado, Yiya y demás compañeros con los que compartí momentos en clases, marchas o el centro de estudios de ingeniería metalúrgica, los cuales siempre tendrán un espacio en mi corazón.

A las personas del decanato de ingenierías fisicoquímicas como Olguita, Pili, Isa, Dianita, Jordy, Giovanni, Cristian, entre otros, donde más que ir a cumplir con una auxiliatura, siempre lo vi como un espacio agradable donde compartir con amigos.

Joan Sebastian Ruiz Angarita

### Agradecimientos

Estas palabras son para quienes hicieron posible la realización de este proyecto de investigación.

A nuestros directores, Elcy María Córdoba, Andrés Giovanni González y Silvia Nathalia Cruz, por brindarnos la oportunidad de trabajar junto a ellos y acompañarnos durante cada momento.

A los profesores y técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales que influyeron en nuestra formación como profesionales.

A la Universidad Industrial de Santander, por aceptarnos como estudiantes y ayudarnos a ser mejores día a día.

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 FTO/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/W<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> para su empleo en la producción de hidrógeno a partir de agua, identificado con código VIE 2510.

Por último, a nuestros familiares y amigos por acompañarnos, apoyarnos y confiar en nosotros durante todo este proceso.

**Tabla de Contenido**

	Pág.
Introducción .....	12
1. Objetivos .....	14
1.1 Objetivo General .....	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Fundamentación Teórica.....	14
2.1 Materiales Semiconductores .....	17
2.2 Obtención de Hidrógeno por Fotelectrólisis del Agua .....	18
2.3 Heterouniones .....	20
3. Metodología .....	21
3.1 Etapa 1. Marco de Referencia.....	21
3.2 Etapa 2. Selección de Óxidos Metálicos.....	21
3.3 Etapa 3. Planteamiento del procedimiento experimental.....	21
3.4 Etapa 4. Propuesta de Caracterización Fisicoquímica y Electroquímica.....	22
4. Análisis Bibliográfico .....	22
4.1 Películas de Óxidos Metálicos .....	22
4.1.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22

4.1.2 NiO.....	24
4.1.3 ZnO .....	27
4.1.4 TiO <sub>2</sub> .....	28
4.1.5 CuO .....	30
4.2 Selección de Óxidos Metálicos.....	32
4.3 Síntesis del Fotocátodo de FTO-CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y sus Recubrimientos .....	36
4.3.1 Fotocátodo de FTO-CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	36
4.3.2 Recubrimientos de Óxidos Metálicos .....	38
4.3.2.1 Recubrimiento de NiO .....	38
4.3.2.2 Recubrimiento de TiO <sub>2</sub> .....	39
4.3.2.3 Recubrimiento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
4.4 Técnicas de Caracterización .....	40
4.4.1 Técnicas Electroquímicas .....	40
4.4.1.1 Cronoamperometría Fotoelectroquímica Potenciostática .....	41
4.4.1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	42
4.4.1.3 Impedancia Mott-Schottky.....	42
4.4.1.4 Voltametría Lineal on-off .....	43
4.4.2 Técnicas Fisicoquímicas .....	43
4.4.2.1 Espectroscopia UV-visible.....	44
4.4.2.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	44

4.4.2.3 Difracción de Rayos X.....	45
4.4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	46
5. Conclusiones .....	46
Referencias Bibliográficas .....	48
Apéndices.....	57

**Lista de Tablas**

	Pág.
Tabla 1. Comparación de características de los óxidos metálicos analizados .....	32

**Lista de Figuras**

	Pág.
Figura 1. Curvas fotoelectroquímicas J-V de fotoelectrodos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ con espesores variables de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	23
Figura 2. Densidad de corriente del fotocátodo $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ para diferentes capas de $\text{NiO}$ .....	25
Figura 3. Curvas fotoelectroquímicas J-V de fotoelectrodos compuestos de $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ .....	27
Figura 4. Eficiencia de conversión de fotón incidente a carga (IPCE) para electrodo $\text{InP}$ desnudo y electrodo $\text{InP}/\text{TiO}_2$ .....	29
Figura 5. Gráficos de Nyquist ( $Z_{re}$ vs. $Z_{im}$ ) para diferentes fotoelectrodos: $\text{Cu-1.0}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{Cu-1.0}/\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Cu-1.0}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ , y $\text{Cu-1.0}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ en la oscuridad y bajo iluminación .....	32
Figura 6. Esquema de un transitorio de fotocorriente típico para un fotocátodo cuando se aplica un potencial constante suficientemente positivo.....	41
Figura 7. Gráfica de $T_{auc}$ para la anchura de banda prohibida .....	44

**Lista de Apéndices**

	Pág.
Apéndice A .....	57
Apéndice B.....	58
Apéndice C.....	59
Apéndice D .....	60
Apéndice E.....	61
Apéndice F .....	62
Apéndice G .....	63
Apéndice H .....	64
Apéndice I.....	65
Apéndice J.....	66
Apéndice K .....	67
Apéndice L.....	68
Apéndice M.....	69
Apéndice N .....	70
Apéndice O .....	71
Apéndice P .....	72
Apéndice Q .....	73
Apéndice R.....	74

## Resumen

**Título:** Análisis teórico de la modificación de fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con películas delgadas de óxidos metálicos para mejorar su desempeño en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua \*

**Autor:** Joan Sebastian Ruiz Angarita, Sergio Prada Reyes \*\*

**Palabras Clave:** Fotocátodo, fotoelectrólisis, óxidos metálicos, recubrimiento, sol-gel.

**Descripción:** Para mejorar la estabilidad y evitar la fotocorrosión en fotocátodos de CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se realizó una investigación minuciosa de las ventajas y limitaciones que presentan cinco óxidos metálicos al emplearse como recubrimientos en diferentes fotocátodos utilizados en el proceso de división del agua. Al comparar los beneficios que aporta cada película de óxido, se encontró que los óxidos metálicos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y NiO son los más prometedores. Debido a las características que aportan al utilizarse, como aumentar la eficiencia de fotoconversión y la densidad de fotocorriente, evitar la recombinación de carga y mejorar notablemente la fotoestabilidad de diferentes tipos de fotocátodos. A partir de estos óxidos metálicos seleccionados (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y NiO) se planteó la síntesis de cada película mediante la técnica sol-gel, puesto que es un método sencillo y económico de realizar la deposición de dichas películas, que adicionalmente ofrece una gran área de deposición, excelente control de la estequiometría y fácil modificación de la composición de la película. Finalmente, se planteó una gama de posibles técnicas de caracterización tanto electroquímicas como fisicoquímicas, las cuales son de gran utilidad para analizar el comportamiento de cada recubrimiento y comparar las características individuales que otorga cada óxido metálico al ser depositado sobre los fotocátodos de CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director(a): Elcy María Córdoba Tuta. Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales. Codirectores: Andrés Giovanni González Hernández. Doctor en Materiales Cerámicos. y Silvia Nathalia Cruz Orellana. Ingeniera Química.

### Abstract

**Title:** Theoretical analysis of photocathode modification of FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with thin films of metal oxides to improve their performance in photoelectrochemical production of hydrogen from water\*

**Author:** Joan Sebastian Ruiz Angarita, Sergio Prada Reyes\*\*

**Key Words:** Coating, metal oxides, photocathode, photoelectrolysis, sol-gel.

**Description:** To improve stability and avoid photocorrosion in Photocathodes of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a thorough investigation was performed about advantage and limitations of five metal oxides that be employed like coatings in different photocathodes used in the process of water splitting. When comparing the benefits of each oxide film provide, we found that the metallic oxides Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and NiO are the most promising. Due to the characteristics they provide when used, like increase the photoconversion efficiency and current density, avoid charge recombination and improve significantly the photostability of different types of photocathodes. From these selected metal oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and NiO) the synthesis of each film was proposed using the sol-gel technique, as it is a simple and economical method of depositing said films, which additionally provide a big area of deposition, excellent control of stoichiometry. Finally, a range of possible electrochemical and physico-chemical characterization techniques were proposed, which are very useful to analyze the behavior of each coating and in this way compare the individual characteristics given by each coating when deposited on CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocathode.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: Elcy María Córdoba Tuta. PhD in Materials Science and Technology. Co-directors: Andrés Giovanni González Hernández. PhD in Ceramic Materials. and Silvia Nathalia Cruz Orellana. Chemical Engineer.

## Introducción

En la actualidad, la humanidad se ha visto preocupada por la alta emisión de gases de efecto de invernadero que se produce hoy en día. Donde, uno de los grandes culpables ha sido el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Las emisiones globales de este gas provienen en un 90% de la combustión de combustibles fósiles (Radmehr, Henneberry, & Shayanmehr, 2021). A pesar de ello, esta clase de combustibles ha sido el motor principal del crecimiento del Producto Interior Bruto (PIB) de todos los países. Por lo que estos son reacios a disminuir la contaminación ambiental con la finalidad de generar mayores ingresos. Una de las posibles soluciones a esta problemática, es desarrollar tecnologías de mayor almacenamiento y eficiencia energética que sean sostenibles con el medio ambiente. En este campo, encontramos la utilización del hidrógeno como combustible, debido a que posee la mayor densidad energética de todos los combustibles tradicionales conocidos (120 MJ/Kg) (Becherif, y otros, 2015), no genera gases de efecto de invernadero, ya que su único producto de combustión es el vapor de agua (García Baldoví, 2013); presenta una gran abundancia, siendo el elemento más disponible en el universo (Singh, Singh, & Gautam, 2020); y su energía no representa una amenaza para la salud humana y ambiental (Zhao, Xu, Yüksel, Dinçer, & Ubay, 2021).

Los métodos de obtención a nivel industrial de este combustible parten de compuestos orgánicos, generando como subproductos dióxido o monóxido de carbono (Riba Romeva, 2012). Por ende, al ser usado como combustible no se estaría reduciendo el impacto ambiental y los métodos ecológicos que se encuentran en fase investigativa cuentan con diferentes limitaciones, las cuales radican principalmente en el costo y en la dificultad de producción (Sapiña Navarro,

2006). Por otra parte, una técnica con gran potencial de desarrollo es la fotoelectroquímica, la cual emplea celdas electrolíticas y energía solar (Hernández, 2018). La configuración típica de estas celdas se compone de un semiconductor absorbente de luz, que puede ser un fotoánodo o un fotocátodo, para realizar la reacción redox del agua (reacción de desprendimiento de oxígeno (OER) o reacción de desprendimiento de hidrogeno (HER) respectivamente) y un contraelectrodo, que impulsara la otra mitad de la reacción (Varunkumar & Sellappan, 2021). En el caso de los fotocátodos, se prefiere el uso de óxidos metálicos debido a su estabilidad química, bajo costo y fácil proceso de síntesis (Chu, y otros, 2017). Uno de los materiales más prometedores para su utilización como fotocátodo ha sido el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , puesto que tiene posiciones de banda adecuadas, una amplia gama de absorbancia de luz visible y está compuesto de elementos no tóxicos, económicos y abundantes en la tierra (Kang, Hill, Park, & Choi, 2016; Seo, Kim, Hwang, Shin, & Cho, 2021). El inconveniente con este fotocátodo, es que su potencial de autorreducción o fotocorrosión se encuentra por debajo del potencial de reducción de hidrógeno, tiene baja estabilidad bajo iluminación y sus características de separación y transporte de carga son relativamente pobres; lo cual afecta su eficiencia (Berglund, y otros, 2016; Li, y otros, 2020). Igualmente, esto puede ser arreglado al crear una heterounión que ayude a mejorar el rendimiento fotoelectroquímico de este material (Liu, Zhou, Lu, & Su, 2018).

Con base en lo anterior, el alcance del presente trabajo de grado fue realizar un análisis teórico sobre la estrategia de deposición de películas delgadas de óxidos metálicos sobre fotocátodos de  $\text{FTO-CuBi}_2\text{O}_4$  para mejorar su desempeño durante la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Llevar a cabo un estudio teórico sobre la estrategia de deposición de películas delgadas de óxidos metálicos sobre fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para mejorar su desempeño durante la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua.

### 1.2 Objetivos Específicos

Seleccionar tres óxidos metálicos que puedan depositarse sobre fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el fin de mejorar la separación de los portadores de carga y proteger el material frente a la fotocorrosión.

Plantear un procedimiento experimental a seguir para llevar a cabo la síntesis de los fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modificados con las películas de los óxidos metálicos seleccionados.

Proponer las técnicas de análisis fisicoquímico y electroquímico apropiadas para evaluar el impacto de las modificaciones realizadas a los fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre su desempeño y estabilidad durante la reducción foto electroquímica de agua.

## 2. Fundamentación Teórica

El uso de combustibles fósiles a través del tiempo ha traído como consecuencia una gran contaminación ambiental, por ello la humanidad se ha centrado en investigar diferentes fuentes de energía renovables. Entre ellas se destaca el hidrógeno, debido a que es la fuente de energía más

limpia y segura producida a partir de diversos recursos energéticos que pueden ser fósiles, renovables o nucleares (Abdalla, y otros, 2018). Con base en esta energía, existen varios procesos de obtención, donde se destaca por su rentabilidad el reformado con vapor (SMR); su inconveniente es la utilización de fuentes de energía fósiles en su producción (Hernández, 2018). Un método alternativo y prometedor es el fotoelectroquímico, que se basa en la división del agua; este proceso se logró por primera vez en 1970 y se basa en la utilización de la energía solar, la cual incide sobre una célula fotovoltaica y de esta manera se convierte en energía eléctrica (Abdalla, y otros, 2018). Aunque este método de producción de energía no es nocivo para el medio ambiente, no es implementado ya que tiene un bajo rendimiento y un alto costo en la producción de hidrógeno; por lo cual, en la actualidad no es competitivo (Nikolaidis & Poullikkas, 2017).

Para lograr una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno mediante la separación del agua es necesario emplear materiales que estén compuestos de elementos abundantes, que permanezcan estables bajo iluminación en solución acuosa, y a su vez conduzcan eficientemente las semirreacciones de división del agua (oxidación de agua y reducción de protones). Por lo tanto, es crucial identificar materiales que produzcan una alta densidad de fotocorriente y proporcionen un gran fotovoltaje (Berglund, y otros, 2016). Un material que ha llamado la atención para aumentar el rendimiento de la división del agua mediante un proceso fotoelectroquímico es el  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . El cual es un semiconductor tipo p con una energía de brecha de banda de 1.5-1.8 eV, lo que corresponde a más del 20% de la eficiencia teórica necesaria para convertir energía solar a hidrogeno y le permite aprovechar un amplio porcentaje del espectro solar (Li, y otros, 2020; Park, Lee, & Reisner, 2014). En el apéndice A, se puede observar una comparación del valor de banda prohibida de los principales semiconductores. Adicionalmente, este material posee un gran fotovoltaje interno debido al alto valor de potencial de inicio de fotocorriente ( $>1 \text{ V vs RHE}$ ) en

comparación con otros fotocátodos como p-Si (0.3 V vs RHE), Cu<sub>2</sub>O (0.5 V vs RHE) y CuO (0.6 V vs RHE) (Seo, Kim, Hwang, Shin, & Cho, 2021).

En contraste, en la utilización de este fotocátodo se han encontrado algunas falencias a consecuencia de su absorción óptica relativamente débil, poca estabilidad bajo la iluminación, sensibilidad al ataque por fotocorrosión y malas propiedades de transporte y transferencia de portadores de carga, lo que afecta su funcionamiento (Pulipaka, Bani, Ummethala, & Meduri, 2020; Puzikova, Dergacheva, & Khussurova, 2019). Con el fin de sobrepasar estos inconvenientes, se propone en el presente proyecto el recubrimiento de la superficie del CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un óxido protector de las condiciones reductoras en el electrolito acuoso, dado que esta estrategia ha sido utilizada con éxito en el desarrollo de otros materiales como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, BiVO<sub>4</sub> y Cu<sub>2</sub>O (Berglund, y otros, 2016; Pulipaka, Bani, Ummethala, & Meduri, 2020). Las capas de protección se encuentran formadas por óxidos semiconductores como SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales pueden ser depositados por diversas técnicas, tales como deposición por capa atómica conocida como ALD por sus siglas en inglés (Atomic Layer Deposition) y el método sol-gel, que es una técnica sencilla y económica. En los estudios que se han realizado sobre capas protectoras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> depositadas sobre un fotocátodo de Si, se pudo demostrar que podían prevenir la oxidación y reducir el potencial a través de un efecto de pasivación superficial. De igual forma se encontró que podrían aportar otros beneficios como suprimir la reflexión (Choi, y otros, 2014).

De acuerdo a cálculos teóricos recientemente encontrados, se espera que la eficiencia de conversión de luz solar a hidrógeno sea de hasta un 28-30%, sin embargo, para lograr esta eficiencia siguen existiendo desafíos claves en la búsqueda de materiales viables para diseñar

fotoelectrodos apropiados, que luego se puedan ensamblar eficientemente dentro de una celda fotoelectroquímica (PEC) (Yang, y otros, 2014).

## **2.1 Materiales Semiconductores**

Los semiconductores se encuentran situados entre los conductores y los aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes, sin embargo, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo se comportan como un material conductor (Farrera Gamboa, 2008). De la misma forma la conductividad eléctrica de estos materiales se basa en los portadores de carga, que son los electrones y los huecos por los que están compuestos (González Velasco, Fotoelectroquímica de semiconductores, 2012).

Asimismo, los semiconductores se pueden dividir en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos contienen muy pocas impurezas y su concentración de portadores de carga negativos es igual a la de los positivos (Rodríguez Martínez, 2018). Igualmente, su conductividad se controla mediante la temperatura, por lo que es difícil predecir su comportamiento debido a que ligeros cambios de temperatura pueden afectar de manera importante su conductividad (Askeland & Wright, 2017). Cuando se ilumina un semiconductor intrínseco con fotones de energía igual o mayor a su banda prohibida, estos son absorbidos por el retículo cristalino y la energía obtenida de ellos se emplea en promover electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Lo que genera el rompimiento de enlaces y deja pares electrón-hueco que se mueven por difusión a través de la red. Hasta el punto donde se terminan recombinando y la energía se desprende en forma de calor (Callister, 2019; González Velasco, Energías renovables, 2012).

En contraparte, la conductividad de los semiconductores extrínsecos depende del número de átomos de impurezas que contengan. Estas se añaden en concentraciones controladas y pueden generar electrones o huecos (falta de electrones) (Askeland & Wright, 2017). A su vez, este grupo se divide en semiconductores tipo n y tipo p. En el primero de ellos, las cargas negativas otorgan la mayor parte de su conductividad al material. Debido a la generación de huecos por la adición de una impureza donadora, que posee un electrón de valencia más en comparación a los átomos del semiconductor. Por ello, una parte de los electrones de valencia de los átomos de la impureza crearán enlaces con los átomos vecinos y el electrón extra quedará ligado en torno al átomo de impureza mediante una débil atracción electrostática. Al ser una energía relativamente pequeña, el átomo es separado fácilmente para convertirse en un electrón libre o de conducción. Por lo cual, no se formará ningún hueco en la banda de valencia (Askeland & Wright, 2017; Callister, 2019). En cambio, el único portador de carga de los semiconductores tipo p son los huecos de la banda de valencia. Esto debido a que se añade una impureza aceptora, la cual tiene un electrón de valencia menos en comparación a los átomos del semiconductor. Por lo tanto, un enlace quedará a medio formar y actuará como una trampa que atraerá a los electrones que hacen parte de los enlaces contiguos. En consecuencia, se completará el enlace del átomo de la impureza y el hueco se desplazará a través de la red de átomos del semiconductor (Callister, 2019; González Velasco, Energías renovables, 2012).

## **2.2 Obtención de Hidrógeno por Fotelectrólisis del Agua**

En la actualidad, existen varios métodos fotoelectroquímicos que se pueden utilizar para convertir la energía solar en productos con un contenido de energía libre mayor. Uno de ellos corresponde a las celdas fotoelectroquímicas, donde la conversión de energía solar comienza a través de la fotoexcitación de un semiconductor, el cual se encuentra inmerso en un electrolito

transparente a la radiación. Esta fotoexcitación conlleva a la absorción de fotones de la radiación solar, que seguidamente ocasionan la formación de electrones y huecos. Los portadores de carga obtenidos contienen energía almacenada con la que tienen capacidad de generar una corriente eléctrica, la cual es impulsada por el fotopotencial en las celdas fotoelectroquímicas regenerativas o, igualmente, puede ser empleada en las celdas fotoelectrosintéticas para transferir cargas a través de las zonas interfaciales en dirección a sustancias donadoras oceptoras de electrones en los fotoelectrodos de la celda, con la finalidad de formar productos con un elevado contenido de energía libre, es decir combustibles (González Velasco, Fotoelectroquímica de semiconductores, 2012).

En el caso del agua, la celda fotoelectroquímica se emplea para ocasionar la fotoelectrólisis del agua. Lo que genera el rompimiento de enlaces químicos entre el hidrógeno y el oxígeno, los iones de oxígeno emigran al fotoánodo (fotoelectrodo positivo) y se recombinan dando lugar al desprendimiento de oxígeno. Mientras que los iones de hidrógeno son atraídos por el cátodo (fotoelectrodo negativo), donde se recombinan produciendo moléculas de hidrógeno (Fernández Valverde, 2010). Por lo tanto, el agua es separada en sus componentes de acuerdo a la siguiente reacción:



La etapa más importante en el proceso de la fotoelectrólisis del agua es la que se lleva a cabo en el fotoánodo, ya que allí se produce el desprendimiento de oxígeno. Para lograr este desprendimiento se necesita una transferencia de 4 electrones en el ánodo, lo que automáticamente conlleva al incremento en la producción de hidrógeno en el fotocátodo. Por ello, en los últimos años se ha presentado un gran esfuerzo en la investigación de ánodos activos, que sean

termodinámica y cinéticamente estables para remplazar a los tradicionales ánodos de níquel de los electrolizadores comerciales (Fernández Valverde, 2010).

### **2.3 Heterouniones**

Una heterounión se forma cuando dos capas de láminas semiconductoras, una de tipo p y otra de tipo n, son colocadas en conjunción con espacios de banda alternados o diferentes (Dimitrijević, 2012; Kittel, 2012). En el momento en que entran en contacto los materiales, el semiconductor tipo n comienza a perder electrones que pasan al material tipo p. Por lo tanto, la lámina tipo p queda cargada negativamente y la lámina tipo n positivamente. Debido a esto, aparece una diferencia de potencial permanente en la zona de unión que tiende a dirigir los electrones liberados hacia la parte positiva (material tipo n) y los huecos hacia la parte negativa (material tipo p) (Mercedes Muñiz, 2011; Streetman & Banerjee, 2016).

Igualmente, no todos los fotones que incidan sobre la unión p-n lograrán tener la energía suficiente para romper los enlaces del cristal. Los que no lo hagan, atravesarán el cristal sin interactuar con los electrones o si son absorbidos, su energía será convertida en calor. Lo que elevará la temperatura del cristal y disminuirá la eficiencia de conversión. En contraparte, los fotones que tengan más energía de la necesaria no generarán una mayor eficiencia, esto debido a que el exceso de energía que poseían será absorbido por el retículo cristalino en forma de calor. Por lo cual, solo se aprovechará totalmente la energía de los fotones que tienen una energía igual a la energía de banda prohibida de los semiconductores (González Velasco, Energías renovables, 2012).

### 3. Metodología

El presente trabajo teórico se dividió en cuatro etapas principales, las cuales se describen a continuación.

**3.1 Etapa 1. Marco de Referencia:** Esta primera etapa consistió en el acopio y análisis de información científica relacionada con la modificación de fotocátodos con películas delgadas de óxidos metálicos, con miras a seleccionar los más adecuados para recubrir los fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y mejorar así su desempeño en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de agua. Para ello, se emplearon los recursos electrónicos de la Universidad Industrial de Santander, donde se utilizaron principalmente los eBooks de Digitalia y las bases de datos ScienceDirect y Springer para consultar temáticas relacionadas con la fotoelectroquímica, las energías renovables, la fabricación de fotocátodos, la realización de recubrimientos de óxidos metálicos y la caracterización de materiales. De cada artículo y libro analizado se extrajo la información necesaria para el desarrollo de las siguientes etapas, tal como tipo de óxido metálico utilizado, precursores y procedimiento de síntesis, características fisicoquímicas y electroquímicas.

**3.2 Etapa 2. Selección de Óxidos Metálicos:** En la segunda etapa se compararon los resultados obtenidos en la primera etapa y se seleccionaron tres óxidos metálicos con potencialidad para ser depositados sobre fotocátodos de FTO- $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con el fin de mejorar la separación de los portadores de carga y proteger el material frente a la fotocorrosión.

**3.3 Etapa 3. Planteamiento del procedimiento experimental:** Una vez seleccionados los óxidos metálicos que presentaron mejores resultados en sus propiedades, se procedió a realizar la tercera etapa, la cual consistió en proponer el proceso experimental para la síntesis de los fotocátodos de

FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> modificados con películas de los óxidos metálicos seleccionados. Para tal fin, se tuvo en cuenta la infraestructura con la que cuenta el Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT).

**3.4 Etapa 4. Propuesta de Caracterización Físicoquímica y Electroquímica:** En esta última etapa se seleccionaron las técnicas de análisis físicoquímico y electroquímico apropiadas para evaluar el impacto de las modificaciones realizadas a los fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre su desempeño y estabilidad durante la reducción fotoelectroquímica de agua. Nuevamente para el desarrollo de esta actividad se tuvo en cuenta la infraestructura del grupo GIMAT y de la Universidad.

## 4. Análisis Bibliográfico

### 4.1 Películas de Óxidos Metálicos

#### 4.1.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

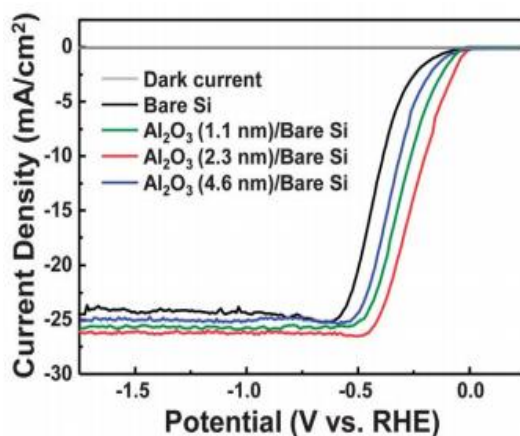
En diversos estudios se ha observado que depositar una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la superficie de un fotocátodo de Si inhibe la recombinación de carga en la superficie del semiconductor mientras protege al fotocátodo de la oxidación durante la reacción de evolución de hidrógeno (HER) (Park, y otros, 2016).

Al comparar el fotoelectrodo de Si desnudo con el material recubierto con una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los autores observaron un aumento en la densidad de fotocorriente y una disminución significativa de las sobretensiones. Obteniendo valores de 15 mA/cm<sup>2</sup> y 26.2 mA/cm<sup>2</sup> a 0 V vs RHE para los fotocátodos de Si y Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, y valores de desplazamiento anódico

de hasta 0.17 V cuando se utilizaba el recubrimiento (Choi, y otros, 2014). Dichos resultados se pueden observar en la figura 1. Igualmente, el aumento de la densidad de fotocorriente también fue observado en el de trabajo Ha, Ryu, Leeb, & Baec (2017) al utilizar fotocátodos de CuO recubiertos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde se logró obtener valores de fotocorriente de hasta  $2.26 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0.55 \text{ V vs. SCE}$ , mientras que el electrodo desnudo obtuvo una fotocorriente máxima de  $1.39 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0.55 \text{ V vs. SCE}$ . Además, para el fotocátodo revestido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se logró obtener una eficiencia en la conversión de energía a hidrógeno de 1.61%.

### Figura 1

*Curvas fotoelectroquímicas J-V de fotoelectrodos  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  con espesores variables de  $\text{Al}_2\text{O}_3$*



Nota. Tomado de “Long-term durable silicon photocathode protected by a thin  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  layer for photoelectrochemical hydrogen evolution”, de Choi, M. J., Jung, J.-Y., Park, M.-J., Song, J.-W., Lee, J.-H., & Bang, J. H. (2014). *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9), p. 2930.

En el trabajo realizado por Park, y otros (2016) se estudió la fotorespuesta de fotocorriente transitoria de los fotocátodos p-Si y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$ , donde se observó que la corriente eléctrica que circula a través de ambas muestras disminuye cuando se corta la luz, lo que indica que están

ocurriendo procesos de recombinación de carga, en el apéndice B se evidencia como esta recombinación de carga en el fotoelectrodo de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}$  tiene una menor influencia negativa en comparación con el fotocátodo de p-Sí. De igual forma, en esta investigación también se obtuvieron resultados donde se evidencia una mayor estabilidad del fotocátodo de Si durante la reacción de evolución de hidrógeno (HER), reportando una densidad de corriente estable de  $25 \text{ mA/cm}^2$  a  $0.53 \text{ V vs RHE}$  durante 20 h de operación.

#### **4.1.2 NiO**

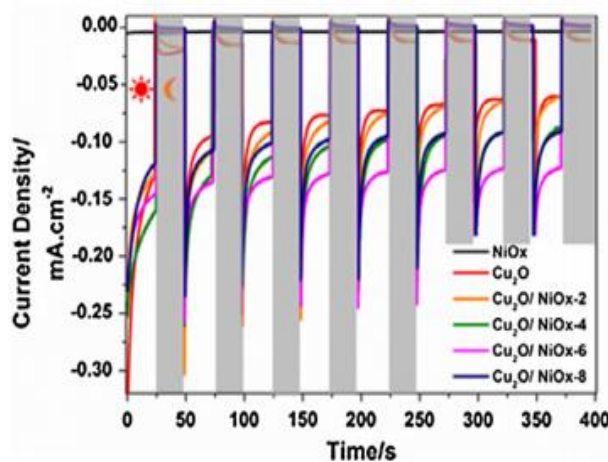
El óxido de níquel (NiO) es un material semiconductor de banda prohibida directa con conductividad de tipo p que es comúnmente empleado en procesos fotocatalíticos (da Silva, Scalvi, Dall'Antonia, & dos Santos, 2013). Su banda prohibida directa permite que los electrones solo necesiten ganar energía igual al ancho de la banda prohibida para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. En cambio, en los semiconductores de banda prohibida indirecta además del proceso anterior, requieren cambiar el vector de onda del electrón (González Velasco, Energías renovables, 2012). Igualmente es uno de los semiconductores en los que se ha centrado la investigación y el desarrollo de películas delgadas, debido a que es un material de almacenamiento de iones prometedor, de bajo costo con una excelente durabilidad y estabilidad electroquímica que permite obtener un recubrimiento superficial antirreflectante de buena conductividad (Hakim, Hossain, & Khan, 2009; Jlassi, Sta, Hajji, & Ezzaouia, 2017).

En la investigación hecha por Liang y otros (2016), realizaron pruebas de voltamperometría de barrido lineal para fotocátodos de  $\text{Cu}_2\text{O/NiO}$ , donde se encontraron con una densidad de corriente de  $0.128, 0.130, 0.16, 0.145$  y  $0.118 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0,1 \text{ V vs NHE}$  para 2, 4, 6, 8 y 10 capas de recubrimiento respectivamente (cada capa tenía 40 nm de espesor), frente a un valor de  $0.084 \text{ mA/cm}^2$  a  $-0,1 \text{ V vs NHE}$  para el electrodo desnudo (ver apéndice C). Lo que indica que la capa

de NiO tuvo un efecto positivo en el rendimiento fotoelectroquímico del  $\text{Cu}_2\text{O}$  hasta un punto de numero de capas donde comienza a disminuir la densidad de corriente. Asimismo, este recubrimiento aumento la estabilidad del fotocátodo y disminuyo la fotocorrosión, ya que como se puede ver en la figura 2, los electrodos recubiertos presentan una menor variación de corriente después de la exposición a la luz, obteniendo los mejores resultados el que está revestido por 6 capas. Igualmente, la capa de NiO mejoro la transferencia de carga interfásial para la reacción de HER. Esta reacción presento una aceleración gracias a que la energía de activación se redujo y, por lo tanto, se facilitó la extracción de carga para la producción de  $\text{H}_2$ .

### Figura 2

*Densidad de corriente del fotocátodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$  para diferentes capas de NiO*



Nota. Tomado de “*Efficient  $\text{H}_2$  production in a microbial photoelectrochemical cell with a composite  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}_x$  photocathode under visible light*”, de Liang, D., Han, G., Zhang, Y., Rao, S., Lu, S., Wang, H., & Xiang, Y. (2016). *Applied Energy*, 168, p. 547.

Por otro lado, en el trabajo hecho por Lee y otros (2019) con fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  hallaron que el recubrimiento utilizado funcionaba como una capa de bloqueo de electrones

fotogenerados en la capa de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Esto se debe a que la posición del borde de la banda de conducción de la capa de NiO es negativamente más alta que la capa de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . De la misma manera, la posición del borde de la banda de valencia del recubrimiento también es negativamente más alta, por lo que se genera una separación de carga eficiente y una disminución de la tasa de recombinación de carga en la capa de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ . Esto se puede observar en el apéndice D. Adicionalmente, el revestimiento provocó una mejora en la densidad de corriente, obteniendo valores de densidad de corriente de 0.25 y 0.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 0.4 V vs RHE para el electrodo desnudo y el fotocátodo de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  respectivamente (ver apéndice E). Igualmente, esta mejora en la densidad de corriente aumentaba con el espesor hasta un punto donde comenzaba a disminuir, como se puede apreciar en el apéndice F. En cuanto a los espesores, los investigadores realizaron su elección con base a la mayor densidad de corriente obtenida, donde emplearon unos espesores de 800 nm y 50 nm para las capas de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y NiO respectivamente (ver apéndice G). De igual modo, la capa de NiO generó un aumento en la eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente, lo cual se puede observar en el apéndice H, donde al mismo tiempo se observa que posee un gran rango de absorción en el espectro visible, con longitudes de onda entre 400 y 800 nm.

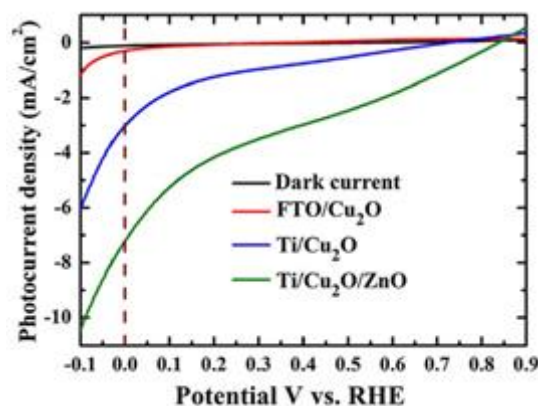
En contraste con estas propiedades favorables, la conductividad de este material no es alta, por lo que una capa gruesa generará un efecto de compensación que aumentará la resistencia y reducirá la corriente. Esto producirá un crecimiento en la ocurrencia de recombinación de electrones y huecos fotogenerados, lo que conducirá a una vida útil corta de los fotoelectrones y a la disminución de la eficiencia de la fotocorriente (Liang, y otros, 2016). Por lo que el espesor resulta un factor crítico al emplear el NiO como película protectora de un fotoelectrodo.

### 4.1.3 ZnO

En un estudio reciente realizado por Tawfik, Hassan, Johar, Ryu, & Lee (2019) se evidenció como en fotocátodos de  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ti}$  una delgada capa de ZnO puede incrementar tanto la densidad de corriente como la eficiencia de separación y extracción de portadores de carga fotogenerados, con lo cual se evita la recombinación de electrón-hueco en la interfase electrolito-electrodo durante la división del agua. El experimento se desarrolló en un electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M y los valores obtenidos de densidad de fotocorriente fueron  $7.23 \text{ mA}/\text{cm}^2$  a 0 V vs RHE para el electrodo recubierto con ZnO y  $0.29 \text{ mA}/\text{cm}^2$  a 0 V vs RHE para el fotocátodo desnudo, lo cual indica una mejoría en la movilidad de los fotoelectrones generados a través del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y el ZnO hasta la interfase electrodo-electrolito. Esta comparación se puede observar en la figura 3. Adicionalmente, en este estudio se demostró que existía una mejora en la conductividad electrónica del electrodo al aplicar dicha capa, ya que se registró una resistencia de  $157.4 \Omega/\text{cm}^2$  para los electrodos desnudos y una resistencia de  $20.5\text{-}46.8 \Omega/\text{cm}^2$  para los electrodos recubiertos de ZnO.

### Figura 3

*Curvas fotoelectroquímicas J-V de fotoelectrodos compuestos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$*



Nota. Tomado de “*Highly conversion efficiency of solar water splitting over p-Cu<sub>2</sub>O/ZnO photocatalyst grown on a metallic substrate*”, de Tawfik, W. Z., Hassan, M. A., Johar, M. A., Ryu, S.-W., & Lee, J. K. (2019). *Journal of Catalysis*, 374, p.281.

Igualmente, en la investigación de Wang, Chou, Yi, & Chen (2019) se aplicó una delgada capa de ZnO sobre nanotubos de TiO<sub>2</sub> hidrogenado, donde se observó un aumento en la eficiencia de conversión de fotones a energía, obteniendo una eficiencia de 0.22% para el electrodo con recubrimiento y una eficiencia de 0.06% para el electrodo desnudo. Lo cual se puede observar en el apéndice I. De la misma manera, al evaluar la fotorespuesta se apreció cómo la densidad de fotocorriente alcanzaba rápidamente un valor estable de 0.69 mA/cm<sup>2</sup> a 1.23 V con un espesor de 42 nm de ZnO, tal y como se muestra en el apéndice J.

Por otra parte, Shaislamov y otros (2016) cuantificaron la estabilidad de fotocátodos de CuO y CuO/ZnO relacionando la medición final de fotocorriente y la medición del inicio. Mediante este análisis, encontraron que el electrodo desnudo presentaba una estabilidad del 20%, mientras que el electrodo que tenía el recubrimiento demostró una estabilidad del 90%. Con base en esto, se puede concluir que depositar una capa de ZnO sobre el fotocátodo de CuO aumenta la estabilidad del electrodo.

#### **4.1.4 TiO<sub>2</sub>**

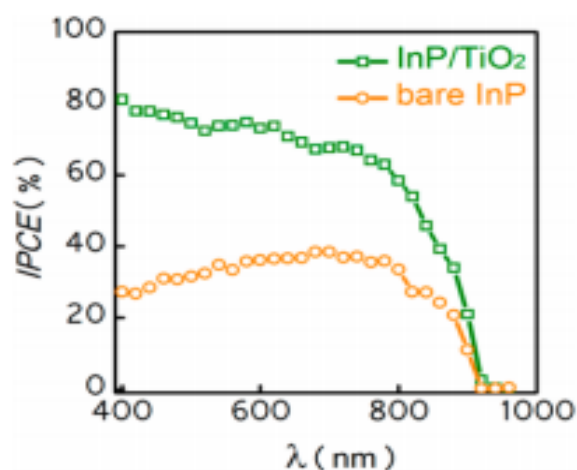
Liu y otros (2018) encontraron que una capa de TiO<sub>2</sub> depositada en fotocátodos p-Si/n-CdS ayuda a prevenir la corrosión y mejorar la estabilidad en la producción de H<sub>2</sub>. Además, la deposición de esta capa puede pasivar eficazmente los defectos superficiales del CdS y reducir la recombinación de carga en la interfaz electrodo-electrolito, ya que el electrón fotogenerado se transfiere al electrolito a través de la banda de conducción de TiO<sub>2</sub>. En cuanto a la eficiencia de

conversión solar a hidrógeno, esta alcanzó un valor de 2.07% para el electrodo con recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  y de 0.85% para el electrodo desnudo.

Asimismo, en el trabajo de Lin, y otros (2015) se observó que al depositar una capa de  $\text{TiO}_2$  sobre un fotoelectrodo de p-InP se obtenían valores más positivos de voltaje para reducir el agua. Esta mejora en la reducción del agua también se evidencio en el trabajo de Liu, y otros (2018) para fotoelectrodos de Si/CdS/ $\text{TiO}_2$ , donde se registró una densidad de fotocorriente mejorada de  $21.9 \text{ mA/cm}^2$  a 0 V vs RHE en comparación con el fotoelectrodo desnudo que presento una densidad de corriente de  $12.5 \text{ mA/cm}^2$  a 0 V vs RHE. Además, el equipo de Lin, y otros (2015) demostró que los fotoelectrodos de p-InP recubiertos generaron una mayor eficiencia en la absorción de luz, alcanzando aproximadamente 65% de eficiencia en longitudes de onda más larga (700-900 nm), tal y como se muestra en la figura 4. Otro resultado interesante en el trabajo de Liu, y otros (2018) es el efecto de la capa de  $\text{TiO}_2$  para suprimir los efectos de la degradación del Si y CdS debido a la fotocorrosión. En el apéndice K se muestra la durabilidad de cada fotoelectrodo, la cual se obtuvo a 0 V vs RHE bajo iluminación constante en una solución de fosfato 1 M (pH 6.8), este experimento mostro una densidad de corriente estable de  $22.5 \text{ mA/cm}^2$  durante una hora para el fotoelectrodo con recubrimiento y una densidad de corriente de  $12 \text{ mA/cm}^2$  para el fotoelectrodo desnudo.

#### **Figura 4**

*Eficiencia de conversión de fotón incidente a carga (IPCE) para electrodo InP desnudo y electrodo InP/ $\text{TiO}_2$*



Nota. Tomado de “*Role of TiO<sub>2</sub> Surface Passivation on Improving the Performance of p-InP Photocathodes*”, de Lin, Y., Kapadia, R., Yang, J., Zheng, M., Chen, K., Hettick, M., . . . Javey, A. (2015). *Journal of Physical Chemistry C*, 119, p. 2311.

Por otra parte, la respuesta de la fotocorriente en los fotoelectrodos de p-InP recubiertos con TiO<sub>2</sub> fue evaluada en el trabajo de Lin y otros (2015), en el cual se evidenció una mayor densidad de corriente en los fotoelectrodos recubiertos al ser irradiados con luz. Este aumento se da gracias a que el TiO<sub>2</sub> proporciona la banda de flexión adecuada en la superficie para recolectar selectivamente electrones minoritarios mientras repele los agujeros, evitando así la recombinación de electrón-hueco de p-InP/TiO<sub>2</sub>.

#### 4.1.5 CuO

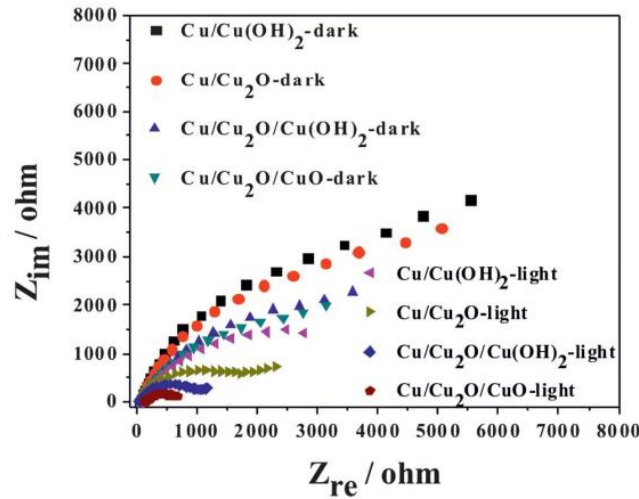
En el estudio realizado por Zhang y otros (2019) se encontró que al permitir la formación de una delgada capa de CuO en los fotocátodos de CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se obtenía una mejora del 25% en la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente. Con lo que se conseguía un aumento en la densidad de corriente, la cual pasaba de 0.82 mA/cm<sup>2</sup> a 0.58 V vs RHE en el electrodo desnudo a 1.17 mA/cm<sup>2</sup> a 0.58 V vs RHE para el fotocátodo con una delgada capa de CuO. Esto se puede

apreciar en el apéndice L. Este aumento se debe a que la capa de CuO permite una mayor captación de luz y un mejor transporte de electrones a través de la capa  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  a la interfase semiconductor/electrolito. De la misma manera, en el trabajo de Seo, Kim, Hwang, Shin, & Cho (2021) también se observó una mejora en la captación de luz al utilizar un recubrimiento de CuO sobre los fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , donde obtuvieron un porcentaje de absorbancia de 80.5% para el fotocátodo revestido frente a 52.9% del fotocátodo desnudo. Además, se consiguió un aumento en la densidad de corriente al trabajar con este recubrimiento, ya que paso de  $-1.16 \text{ mA/cm}^2$  a  $0.4 \text{ V vs RHE}$  en el electrodo desnudo a  $3.49 \text{ mA/cm}^2$  a  $0.4 \text{ V vs RHE}$  en el electrodo recubierto con la capa de CuO.

Por otro lado, en el trabajo de Zhang & Wang (2012) se observó como una capa de CuO sobre fotocátodos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sirvió como protector para minimizar la fotocorrosión del fotoelectrodo, debido a que se obtuvo una estabilidad de 74.4% para el fotoelectrodo recubierto y una estabilidad del 30.1% para el electrodo desnudo. Igualmente, esta capa logro aumentar la densidad de corriente, donde el electrodo recubierto presento un valor de  $1.54 \text{ mA/cm}^2$  a  $0 \text{ V vs RHE}$  frente a  $0.65 \text{ mA/cm}^2$  a  $0 \text{ V vs RHE}$  del electrodo desnudo. Los investigadores utilizaron el diagrama de Nyquist (ver figura 5) para explicar el aumento en la densidad de corriente generado por la capa de CuO, el cual se debe a que existe una menor resistencia al paso de electrones en el fotoelectrodo recubierto. De igual modo, el fotocátodo  $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$  minimiza la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados debido a que posee una estructura de energía de banda apropiada, en la cual los electrones fotogenerados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se transfieren fácilmente a la banda de conducción del CuO, donde la recombinación de los electrones y huecos se dificultan considerablemente.

**Figura 5**

Gráficos de Nyquist ( $Z_{re}$  vs.  $Z_{im}$ ) para diferentes fotoelectrodos: Cu-1.0/ Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu-1.0/Cu<sub>2</sub>O, Cu-1.0/Cu<sub>2</sub>O/Cu(OH)<sub>2</sub> y Cu-1.0/Cu<sub>2</sub>O/CuO en la oscuridad y bajo iluminación



Nota. Tomado de “Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy” de Zhang, Z., & Wang, P. (2012). Journal of Materials Chemistry, 22(6), p.2462.

#### 4.2 Selección de Óxidos Metálicos

En la tabla 1 se recopila la información más importante obtenida de los diferentes trabajos analizados para la selección de los óxidos protectores de los fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Con base en tal información se eligieron los óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y TiO<sub>2</sub> como los candidatos adecuados para ser utilizados como recubrimientos en los fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A continuación se explican los criterios tenidos en cuenta para dicha selección.

**Tabla 1**

Comparación de características de los óxidos metálicos analizados

Óxidos metálicos	Características	Observaciones
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aumenta la densidad de corriente, logrando una disminución significativa de las sobretensiones.	Presento un aumento en la densidad de fotocorriente, alcanzando 26.2 mA/cm <sup>2</sup> a 0 V vs RHE y 2.26 mA/cm <sup>2</sup> a -0.55 V vs SCE al trabajar con electrodos de Si y CuO respectivamente.
	Incrementa la eficiencia en la conversión de energía solar a hidrogeno.	Obtuvo la mayor estabilidad, mostrando una fotocorriente de 25 mA/cm <sup>2</sup> a 0.53 V vs RHE durante 20 h de operación con un fotocátodo de p-Si.
	Minimiza los efectos de recombinación de carga.	Alcanzo una eficiencia de conversión de energía solar a hidrogeno de 1.61% con un fotoelectrodo de CuO.
	Mejora la estabilidad del electrodo.	
NiO	Mejora la transferencia de carga interfasial para la reacción de HER y la eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente.	Consiguió aumentar la densidad de corriente, alcanzando 0.145 mA/cm <sup>2</sup> a -0.1 V vs NHE y 0.5 mA/cm <sup>2</sup> a 0.4 V vs RHE al trabajar con electrodos de Cu <sub>2</sub> O y CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> respectivamente.
	Disminuye la fotocorrosión y la recombinación de carga.	Tiene un gran rango de absorción en el espectro visible, con longitudes de onda entre 400 y 800 nm.
	Posee excelente durabilidad y estabilidad electroquímica.	
ZnO	Aumenta la estabilidad y densidad de corriente en los fotocátodos.	
	Actúa como una capa de bloqueo de electrones fotogenerados.	
	Incrementa tanto la densidad de corriente como la eficiencia de separación y extracción de portadores de carga fotogenerados.	Presento un aumento en la densidad de fotocorriente, alcanzando 7.23 mA/cm <sup>2</sup> a 0 V vs RHE al trabajar con un electrodo de Cu <sub>2</sub> O/Ti.
	Evita la recombinación de electrón-hueco en la interfase	Alcanzo una eficiencia de conversión de fotones a energía de

Óxidos metálicos	Características	Observaciones
TiO <sub>2</sub>	<p>electrolito-electrodo durante el proceso de división de agua.</p> <p>Mejora la conductividad electrónica y la estabilidad de los fotoelectrodos.</p> <p>Reduce la recombinación de carga.</p> <p>Mejora la separación de carga, adicionando protección contra la fotocorrosión y buena estabilidad en la producción de H<sub>2</sub>.</p> <p>Aumenta la eficiencia en la conversión de carga.</p> <p>Reduce el agua con valores de voltaje más positivos.</p>	<p>0.22% trabajando con un nanotubo de TiO<sub>2</sub> hidrogenado.</p> <p>A pesar de que aumenta la estabilidad de los fotoelectrodos, se observa que existe una disminución en el rendimiento PEC.</p> <p>El aumento de la densidad de corriente en los fotocátodos no es significativo en comparación con los óxidos TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p> <p>La recombinación de carga es completa al dejar de incidir luz sobre el fotocátodo, haciendo que tenga la mayor recombinación de carga en comparación con los otros óxidos metálicos.</p> <p>Posee un gran rango de absorción en el espectro visible, con longitudes de onda entre 400 y 800 nm.</p> <p>Consiguió un aumento en la densidad de corriente, alcanzando 21.9 mA/cm<sup>2</sup> a 0 V vs RHE al trabajar con un electrodo de p-InP.</p> <p>Alcanzo una eficiencia de conversión de energía solar a hidrogeno de 2.07% trabajando con un fotocátodo de p-Si/n-CdS.</p> <p>Obtuvo una eficiencia de absorción de luz de 65% trabajando con un electrodo de Si/CdS/TiO<sub>2</sub>.</p> <p>Presenta la menor recombinación de carga entre los óxidos analizados.</p>

Óxidos metálicos	Características	Observaciones
CuO	Aumenta la fotocorriente significativamente.	Presento un aumento en la densidad de corriente, alcanzando 1.17 mA/cm <sup>2</sup> a 0.58 V vs RHE al trabajar con un electrodo de CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
	Mejora la estabilidad de los fotocátodos.	Obtuvo una eficiencia de absorción de luz de 80.5% trabajando con un electrodo de CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
	Reduce la recombinación de carga.	El aumento de la densidad de corriente en los fotocátodos no es significativo en comparación con los óxidos TiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
	Aumenta la absorción de luz	

Con base en la información de la tabla 1, el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se seleccionó debido a que ofrece la mejor estabilidad durante la reacción de evolución de hidrógeno, además, aumenta notablemente la densidad de corriente a la vez que disminuye las sobretensiones en los fotocátodos. Adicionalmente, inhibe la recombinación de carga en la superficie del semiconductor, lo que ocasiona que se incremente así eficiencia en la conversión de energía solar a hidrogeno.

Por otra parte, el TiO<sub>2</sub> se escogió gracias a sus atributos que le permiten reducir la recombinación de carga, mejorar el fotovoltaje y la estabilidad del fotoelectrodo, a la vez que proporciona una mayor densidad de corriente y protección contra la fotocorrosión. Lo anterior, finalmente se refleja en el aumento de la conversión de fotones a energía y la eficiencia en la reacción de reducción de agua.

Asimismo, el NiO fue elegido por su excelente durabilidad y estabilidad electroquímica. Del mismo modo que por sus características que le permiten mejorar la transferencia de carga interfásial para la reacción de evolución de hidrógeno y la eficiencia de conversión de fotón

incidente a corriente, actuar como una capa de bloqueo de electrones fotogenerados para evitar la recombinación de carga, proteger el fotoelectrodo contra la fotocorrosión y aumentar notablemente la estabilidad y densidad en los fotocátodos.

En cuanto al recubrimiento de ZnO se descarta debió a que afecta de manera negativa el rendimiento PEC, en adición, el aumento de la densidad de fotocorriente en los fotocátodos no es significativo en comparación con los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tiene un menor rango de absorción en el espectro visible al compararlo con el NiO y  $\text{TiO}_2$  y minimiza levemente la recombinación de carga.

El recubrimiento de CuO no se tendrá en cuenta ya que presenta un aumento de la densidad de corriente bajo en comparación con los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el aumento en la absorción de luz no es significativo en comparación con los óxidos NiO y  $\text{TiO}_2$ . Además, de que no mejora la reacción de evolución de hidrógeno ni ofrece protección contra la fotocorrosión.

### **4.3 Síntesis del Fotocátodo de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y sus Recubrimientos**

#### ***4.3.1 Fotocátodo de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***

Tomando como base los protocolos desarrollados en los trabajos de Li y otros (2020) y Yang y otros (2018) para la fabricación de fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , se propone un método simple de fabricación utilizando el proceso sol-gel y la técnica spin coating (recubrimiento por rotación) para la deposición del semiconductor sobre el sustrato. Para ello se prepara un sol en el que se utilizan como precursores nitrato de cobre (II) trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , 99-100%) y nitrato de bismuto (III) pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , 99%), también se adiciona ácido láctico ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , 85.0%) como solvente del nitrato de bismuto (III) y etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 99.7%) como solvente del nitrato de cobre (II). El sustrato corresponde a un vidrio conductor FTO (recubierto

con óxido de estaño dopado con flúor y con resistencia superficial  $< 15 \text{ Ohm/sq}$ ), de dimensiones  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 1.6 \text{ mm}$ . Primeramente, se realiza un lavado al vidrio FTO con un equipo de limpieza ultrasónico con acetona, etanol, isopropanol y agua destilada durante 10 min cada uno en el orden especificado. Para el proceso de síntesis se disuelven 9.6 g de nitrato de bismuto (III) pentahidratado en 6.4 mL de ácido láctico y, por otra parte, se toman 1.51 g de nitrato de cobre (II) trihidratado y se diluyen en etanol hasta formar una solución de 25 mL. Posteriormente se mezclan las dos soluciones obtenidas previamente de forma uniforme para producir la solución precursora con una proporción volumétrica de 1:4. Luego se toma una cantidad apropiada de esta ( $50 \mu\text{L}$ ), la cual se deposita sobre el vidrio FTO y se procede a obtener el recubrimiento por rotación a 2000 rpm durante 60 s. Por último, se seca la película en una placa caliente, primero a  $60^\circ\text{C}$  durante 10 minutos y posteriormente a  $120^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. Para fabricar un fotocátodo multicapa, el proceso del recubrimiento se realiza las veces necesarias. Finalmente, se lleva el vidrio recubierto a un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  en un horno tipo mufla, utilizando una rampa de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  y con tiempo de sostenimiento a la máxima temperatura de 2 h, seguido de un enfriamiento natural hasta temperatura ambiente.

En este proceso existen muchas variables que pueden afectar la respuesta fotoelectroquímica del semiconductor, tal como la viscosidad del sol, la velocidad y el tiempo de rotación, el número de capas en la película, el tipo de atmósfera dentro del horno, la temperatura, el tiempo y la velocidad de recocido, las cuales pueden tener influencia en la microestructura, las vacancias de oxígeno, la cristalinidad, la banda prohibida del semiconductor, los electrones libres de la superficie y otras características del material que afectaran la eficiencia de la conversión solar (Li, y otros, 2020).

Por otra parte, Yang y otros (2018) recomiendan preparar el fotocátodo de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  con una cantidad limitada de oxígeno durante el tratamiento térmico, los resultados de estos investigadores indican un aumento del 67% de la fotocorriente en relación con la obtenida con los fotocátodos recocidos en presencia de aire. Según los autores este recocido en ambiente semisellado conlleva a una mayor concentración de portadores de carga y una mayor proporción de especies de  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  en la superficie del fotocátodo. En cuanto a la velocidad de recocido, se sugiere una velocidad de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Debido a que proporciona la fotocorriente más alta ( $0.68\text{ mA}/\text{cm}^2$  a  $0.25\text{ vs RHE}$ ) y representa una mejora del 38-83% en comparación con otras velocidades. Igualmente, se debe tener en cuenta que al variar la velocidad de recocido pueden cambiar levemente las microestructuras y los defectos superficiales de las películas (Li, y otros, 2020).

#### ***4.3.2 Recubrimientos de Óxidos Metálicos***

La obtención de este tipo de películas se suele hacer mediante una gran variedad de técnicas, tales como evaporación al vacío, evaporación por haz de electrones, pulverización catódica, pirolisis por pulverización, deposición química y sol-gel (Hakim, Hossain, & Khan, 2009; Hu, Jia, Du, & Yin, 2016; Pala, Uday, Gogoi, & Peela, 2020). En este caso nuevamente se propone el uso de las técnicas sol-gel y spin coating. Estos métodos son relativamente simples, de bajo costo, ofrecen una gran área de deposición, uniformidad en el espesor de las películas, excelente control de la estequiometría y fácil modificación de la composición de la película (Jlassi, Sta, Hajji, & Ezzaouia, 2017; Zhang, y otros, 2003). No obstante, la utilización del método sol-gel en este tipo de películas tiene importantes limitaciones por escasez de precursores adecuados, que tengan suficiente solubilidad y estabilidad en solventes alcohólicos (Zhang, y otros, 2003).

**4.3.2.1 Recubrimiento de NiO.** Para la preparación del recubrimiento de NiO se propone seguir el procedimiento planteado por Jlassi, Sta, Hajji, & Ezzaouia (2017), el cual inicia con la

disolución de acetato de níquel tetrahidratado ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.5 M en una solución compuesta de 2-metoxietanol y monoetanolamina (MEA), donde la relación molar de MEA a acetato de níquel es de 1.0. La mezcla obtenida se agita a 60 °C durante 2 h con la finalidad de conseguir una solución transparente y homogénea. Estas películas se depositan a través del método de recubrimiento por rotación a temperatura ambiente con una velocidad de 3000 rpm durante 30 s. Al terminar cada recubrimiento las capas depositadas se deben secar a 300 °C en aire durante 15 min para evaporar los orgánicos. Para finalizar, luego de obtener el espesor deseado se procede a recocer las películas a 600 °C en atmosfera de aire durante 1 h. Un procedimiento similar, en el que también se utiliza acetato de níquel como precursor, fue empleado exitosamente por Zhang, y otros (2003) para obtener películas de NiO.

**4.3.2.2 Recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ .** A través de los procedimientos planteados por Castellanos y otros (2017) y Zhu y otros (2018) es posible fabricar películas de  $\text{TiO}_2$  que pueden emplearse como recubrimiento de un fotocátodo. Para ello, se inicia con la preparación de dos soluciones, la primera está compuesta por 5 mL de isopropóxido de titanio y 5 mL de isopropanol, mientras que la segunda se compone de 30 mL de  $\text{HNO}_3$  (0.2 M) y 4 mL de acetilacetona. Una vez obtenidas las soluciones se procede a mezclarlas bajo agitación por un tiempo de 12 h a temperatura ambiente. Estas películas se depositan sobre los sustratos ( $\text{FTO-CuBi}_2\text{O}_4$ ) a través del método de recubrimiento por rotación a temperatura ambiente con una velocidad de 3000 rpm durante 60 s. Por último, las películas revestidas se someten a tratamiento térmico a 450 °C durante 1 h para descomponer los precursores y favorecer la cristalización de la fase anatasa.

**4.3.2.3 Recubrimiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** La fabricación de las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante el método sol-gel es posible utilizando el método planteado por Hu, Jia, Du, & Yin (2016). En él, inicialmente se disuelve isopropóxido de aluminio 0.02 M en 50 mL de 2-Etoxietanol y se agita

por 30 min. En seguida, se adiciona acetilacetona (AcAc) a la solución, con una relación molar de AcAc a isopropóxido de Aluminio de 1:1 y se agita por 30 min. Por último, se añaden 10 mL de ácido acético glacial a la mezcla y se agita por 2 h para obtener una solución clara de color amarillo pálido. Todo el proceso de síntesis se debe realizar en un baño de agua salina a 105 °C y las soluciones precursoras se ajustan a 0.4 mol/L adicionando una cantidad apropiada de ácido acético glacial. En cuanto al recubrimiento sobre los sustratos, se puede realizar a través de un recubrimiento por rotación a 3000 rpm durante 20 s. Posteriormente la película obtenida se lleva a una temperatura de 200 °C durante 10 min y luego a una temperatura de 400 °C durante 10 min. Para finalizar, se le realiza al recubrimiento un tratamiento térmico a 500 °C durante 3 horas con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

#### **4.4 Técnicas de Caracterización**

##### ***4.4.1 Técnicas Electroquímicas***

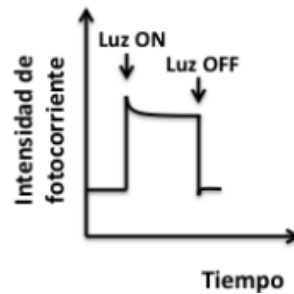
Una gran ayuda para la caracterización de los recubrimientos de óxidos metálicos son las técnicas de caracterización electroquímicas. Estas técnicas permiten medir parámetros eléctricos que pueden ser relacionados posteriormente con parámetros químicos. Además, su principal ventaja es que facilitan el estudio independiente de semirreacciones de oxidación y reducción. Para realizar la caracterización electroquímica es necesario emplear un potenciostato-galvanostato y una celda electroquímica que está conectada a este, la cual consiste en un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo. Igualmente, es necesario que el potenciostato-galvanostato este acoplado a un ordenador, desde el cual se controlara la variación de la magnitud electroquímica. Por lo cual, también controlará la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Al mismo tiempo que registra la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (Díaz García, 2017; Monllor Satoca, 2010). A

continuación, se presentan las técnicas de caracterización electroquímicas propuestas para el estudio de los recubrimientos de oxidados metálicos.

**4.4.1.1 Cronoamperometría Fotoelectroquímica Potenciostática.** En esta técnica, se registra la intensidad de fotocorriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en función del tiempo, mientras mantiene el potencial constante, a su vez se ilumina el fotoelectrodo de trabajo de manera intermitente. Por otra parte, al utilizarla se observa un pico de corriente al iluminar el electrodo de trabajo, tal y como se observa en la figura 6. Esto se debe a la fotogeneración y separación inicial de los pares electrón-hueco. Una vez es retirada la iluminación, la fotocorriente disminuye debido a la recombinación de los pares electrón-hueco. De esta manera, es posible determinar que óxido metálico presenta una menor recombinación de carga, lo cual indica una menor limitación en el transporte de cargas. Además, mediante esta técnica es posible calcular la eficiencia de conversión de los fotones incidentes en corriente (IPEC). Esta medida refleja la carga que circula por el circuito por cada fotón que incide en la superficie del electrodo de trabajo. Para calcular el IPEC es necesario implementar un monocromador, el cual mide la composición del haz de luz; y un fotodiodo de silicio, que facilita la medición de la intensidad de la luz monocromática. Igualmente, ambos deben estar conectados a un medidor de potencial óptico (Díaz García, 2017; Monllor Satoca, 2010).

### **Figura 6**

*Esquema de un transitorio de fotocorriente típico para un fotocátodo cuando se aplica un potencial constante suficientemente positivo*



Nota. Tomado de “*células tandem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares (Tesis doctoral)*”, de Díaz García, A. K. (2017). Universidad de Alicante, p. 99.

**4.4.1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).** Mediante esta técnica es posible obtener una medida de la habilidad de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica, la medida de esta técnica se obtiene sumando una perturbación cíclica de forma sinusoidal en el potencial aplicado al electrodo de trabajo y midiendo una perturbación cíclica de corriente resultante, comúnmente se representa gráficamente la impedancia mediante los diagramas de Nyquist (ver apéndice M), las medidas de EIS son de gran utilidad para entender los procesos que ocurren en la interfase electrolito-semiconductor debido a que proveen información de la cinética de las diferentes etapas en las que se puede descomponer el proceso electroquímico, además se puede obtener información acerca de la naturaleza y valores de la capacidad electroquímica (Díaz García, 2017; Vázquez Gutiérrez, 2007).

**4.4.1.3 Impedancia Mott-Schottky.** La técnica de impedancia Mott-Schottky se emplea para determinar si existe un empobrecimiento de los portadores de carga en la interfase entre el electrodo y la disolución, también permite conocer el carácter del semiconductor, así como el flatband del mismo. Para realizar un diagrama de Mott-Schottky (ver apéndice N), es indispensable barrer un espectro de impedancia sobre el electrodo de trabajo, este proceso debe llevarse a cabo en una ventana de potencial en la cual el sistema se encuentra en equilibrio y no están ocurriendo

reacciones adicionales. Para ello, se registran valores de la impedancia imaginaria a un determinado potencial de trabajo, sobre el que se superpone un pequeño potencial alterno que oscila con determinada frecuencia y de esta manera se obtienen valores de impedancia imaginaria para distintas frecuencias a un determinado potencial (Díaz García, 2017; Pedemonte, 2011).

**4.4.1.4 Voltametría Lineal on-off.** A través de la voltametría lineal on-off se puede llegar a una localización rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas en disolución o en la superficie del electrodo. De la misma forma, permite hacer una evaluación del efecto del medio en los procesos redox. Esta técnica consiste en obtener voltagramas, los cuales son representaciones gráficas de la densidad de corriente vs potencial. Estas gráficas se obtienen iluminando el electrodo de trabajo de manera transitoria en intervalos de tiempo pequeños (ver apéndice O). Gracias a ello, se puede encontrar el potencial de inicio de la fotocorriente, así como su magnitud (Díaz García, 2017; Skoog, 2018).

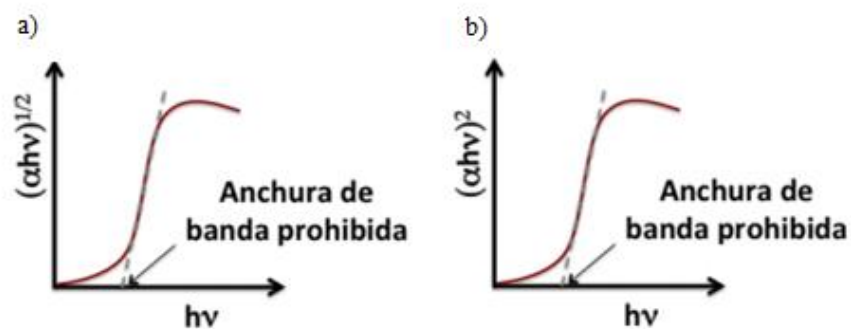
#### **4.4.2 Técnicas Fisicoquímicas**

Las técnicas de caracterización fisicoquímicas son de gran importancia, debido a que otorgan información acerca de las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas de los materiales. Para ello, se suelen emplear varios tipos de radiación electromagnética como luz, calor, rayos gama, rayos X, radiación ultravioleta, microondas y radio frecuencia. Asimismo, este tipo de técnicas son empleadas para obtener información sobre el tamaño y la forma de las partículas; igualmente que de su composición química y cristalográfica (Díaz García, 2017; Monllor Satoca, 2010). A continuación, se presentan las técnicas de caracterización fisicoquímicas propuestas para el estudio de los recubrimientos de óxidos metálicos.

**4.4.2.1 Espectroscopia UV-visible.** Esta técnica de caracterización mide la respuesta de una muestra ante la radiación ultravioleta y visible, representando gráficamente la cantidad de luz absorbida, transmitida o reflejada por la muestra en función de la longitud de onda. Por ello, mediante esta técnica se plantea determinar la anchura de banda prohibida directa e indirecta de los óxidos a ensayar a través de la construcción de grafica de Tauc (ver figura 7). El principio de esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz a la muestra, una parte de este será absorbida y la otra será reflejada o dispersada, siendo esta parte la que es detectada y medida por el detector del espectrofotómetro. El cual está compuesto por una fuente de luz, un monocromador, una rendija para generar el haz de luz, un compartimiento tanto para la muestra como para el blanco y un detector (Díaz García, 2017; Monllor Satoca, 2010; Olsen, 2016).

**Figura 7**

*Grafica de Tauc para la anchura de banda prohibida*



Nota. a) banda prohibida directa. b) banda prohibida indirecta. Tomado de “*Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el  $TiO_2$  relacionados con la foto-descomposición de agua y el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas (Tesis doctoral)*”, de Pedemonte, M.-M. (2011). Universidad Nacional de La Plata, p. 14.

**4.4.2.2 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS).** Mediante esta técnica es posible determinar el estado de oxidación de los óxidos metálicos y el tipo de especie a la que se

encuentra unido (ver apéndice P). Para ello, se provoca la emisión de electrones de niveles energéticos internos de los átomos mediante la irradiación de un haz monocromático de rayos X. La energía del electrón es medida en un espectrómetro de electrones, el cual está constituido por una fuente, un portamuestra, un analizador que tiene la misma función que un monocromador, un detector, un procesador de señales y un dispositivo de lectura (Díaz García, 2017; Monllor Satoca, 2010).

**4.4.2.3 Difracción de Rayos X.** A través de esta técnica se puede realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de todas las fases sólidas cristalinas de una muestra (ver apéndice Q), por lo que se puede saber si se realizó una correcta deposición de los óxidos metálicos y determinar si se presentan fases cristalinas diferentes a las deseadas. La manera en que funciona esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la superficie de la muestra con un ángulo determinado. Una porción de este haz es difractada por la capa de átomos de la superficie, seguidamente la cantidad no dispersada del mismo penetra hasta la segunda capa de átomos y nuevamente una fracción es dispersada, la porción restante penetra hasta la tercera capa y se sigue repitiendo el mismo ciclo. Existen diversos métodos para la medición de la difracción de rayos X, sin embargo, el más utilizado es donde se mide la intensidad de los rayos X como función del ángulo de dispersión a través del uso del difractómetro. Este instrumento está compuesto de dos ejes de rotación  $\omega$  y  $2\theta$ , sobre el eje  $2\theta$  se encuentra el detector, mientras que en el eje  $\omega$  está la muestra; una fuente conocida como tubo Coolidge, un dispositivo encargado de limitar la longitud de onda de la radiación incidente, un portamuestra, un detector de radiación, un procesador de la señal y un sistema de lectura. En algunos casos se suele insertar algunos sistemas de apertura dentro de la trayectoria del haz de rayos X con el objetivo de disminuir la dispersión angular y mejorar la resolución (Díaz García, 2017; Olsen, 2016).

**4.4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).** Esta técnica de caracterización proporciona micrografías de la morfología externa de la muestra, de esta manera también se puede determinar el espesor de cada recubrimiento (ver apéndice R). Su principio se basa en un haz de electrones muy fino, el cual es enfocado sobre la superficie de la muestra, esto genera que los electrones retrodispersados y secundarios sean detectados, y mediante ellos se realiza la construcción de la imagen. Un microscopio electrónico de barrido consiste en una columna, una cámara para la muestra, una pantalla y una sección de operación. El interior de la columna se mantiene al vacío, mientras que el haz de electrones recorre la superficie de la muestra mediante una bobina de barrido y el patrón de barrido resultante se muestra en la pantalla del tubo de rayos catódicos. Por otra parte, la cámara de la muestra está equipada con un goniómetro, un detector de electrones y un detector de rayos X dependiendo del modelo del instrumento. Igualmente, conectado por debajo de la cámara de la muestra está la bomba de vacío para mantener un vacío alto tanto en el interior de la columna como en la cámara de la muestra (Díaz García, 2017; Monllor Satoca, 2010).

## 5. Conclusiones

Los óxidos metálicos propuestos para utilizarse como recubrimientos en los fotocátodos de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y TiO<sub>2</sub>. En general, todos poseen características que les permiten disminuir los efectos de los procesos de recombinación de carga, proporcionar una mayor estabilidad al fotocátodo, proteger el fotoelectrodo contra la fotocorrosión, obtener densidades de corrientes mayores y producir una amplia mejora de la absorción en todo el espectro solar.

El método de síntesis planteado para la fabricación del fotocátodo de FTO-CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y sus recubrimientos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y TiO<sub>2</sub> involucra el proceso sol-gel y la técnica spin coating, debido a que son procedimientos sencillos y de bajo costo, que, además proporcionan una gran área de deposición, excelente control de la estequiometría, uniformidad en el espesor de las películas y fácil modificación de la composición de las mismas.

Las técnicas de caracterización electroquímica propuestas para el análisis de los recubrimientos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO y TiO<sub>2</sub> son cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática, EIS, impedancia Mott-Schottky y voltametría lineal. Puesto que permiten calcular el IPEC, obtener valores de la capacidad electroquímica, determinar si existe un empobrecimiento de los portadores de carga en la interfase electrodo-disolución y obtener una localización rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas en disolución o en la superficie del electrodo. Por otra parte, las técnicas de caracterización fisicoquímica planteadas son espectroscopia UV-visible, XPS, difracción de rayos X y SEM. Ya que mediante ellas se puede obtener la cantidad de luz absorbida, transmitida o reflejada por la muestra en función de la longitud de onda, conocer el ancho de banda prohibida de los semiconductores, determinar el estado de oxidación de un elemento y el tipo de especie a la que se encuentra unido, proporcionar micrografías de la morfología externa de la muestra y realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de todas las fases sólidas cristalinas de la muestra.

### 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*, 602-627.
- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage.
- Becherif, M., Ramadan, H. S., Cabaret, K., Picard, F., Simoncini, N., & Bethoux, O. (2015). Hydrogen Energy Storage: New Techno-Economic Emergence Solution Analysis. *Energy Procedia*, *74*, 371-380.
- Berglund, S. P., Abdi, F. F., Bogdanoff, P., Chemseddine, A., Friedrich, D., & Van de krol, R. (2016). Comprehensive Evaluation of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chemistry of Materials*, *28*, 4231-4242.
- Callister, W. D. (2019). *Ciencia e ingeniería de los materiales (2a ed.)*. Barcelona: Editorial Reverte.
- Castellanos-Leal, E., Acevedo-Peña, P., Güiza-Argüello, V., & Córdoba-Tuta, E. (2017). N and F Codoped  $\text{TiO}_2$  Thin Films on Stainless Steel for Photoelectrocatalytic Removal of Cyanide Ions in Aqueous Solutions. *Materials Research*, *20(2)*, 487-495.
- Choi, M. J., Jung, J.-Y., Park, M.-J., Song, J.-W., Lee, J.-H., & Bang, J. H. (2014). Long-term durable silicon photocathode protected by a thin  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  layer for photoelectrochemical hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, *2(9)*, 2928-2933.

Chu, S., Li, W., Yan, Y., Hamann, T., Shih, I., Wang, D., & Mi, Z. (2017). Roadmap on solar water splitting: current status and future prospects. *Nano Futures*.

da Silva, M. R., Scalvi, L. A., Dall'Antonia, L. H., & dos Santos, D. I. (2013). Deposition and photo-induced electrical resistivity of dip-coated NiO thin films from a precipitation process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(6), 1823-1831.

Díaz García, A. K. (2017). *Células tándem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares* (Tesis doctoral). Universidad de Alicante, Alicante, España.

Dimitrijević, S. (2012). *Principles of semiconductor devices*. Oxford: Oxford University Press.

Farrera Gamboa, L. F. (2008). *Física Moderna*. Ciudad de México, México: Universidad Nacional Autónoma de México.

Fernández Valverde, S. M. (2010). Hidrógeno como energético y materiales para celdas de combustible. En G. Duque Mojica (Ed.), M. Jiménez Reyes (Ed.), F. Monroy Guzmán (Ed.), S. Romero Hernández (Ed.), & J. Serment Guerrero (Ed.), *Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al Avance de la Ciencia y la Tecnología en México* (págs. 465-478). La Marquesa Ocoyoacac: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

García Baldoví, H. (2013). *Generación fotocatalítica de Hidrógeno a partir de mezclas agua/metanol usando como sensibilizador grafenos halogenados* (Tesina de master). Universitat Politècnica de València, València, España.

González Velasco, J. (2012). *Energías renovables*. Barcelona: Editorial Reverte.

- González Velasco, J. (2012). *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Barcelona: Editorial Reverte.
- Ha, J.-w., Ryu, H., Lee, W.-J., & Bae, J.-S. (2017). Efficient photoelectrochemical water splitting using CuO nanorod/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructure photoelectrodes with different Al layer thicknesses. *Physica B: Condensed Matter*, 519, 95-101.
- Hakim, A., Hossain, J., & Khan, K. A. (2009). Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films. *Renewable Energy*, 34(12), 2625-2629.
- Hernández Majalca, B. C. (2018). *Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de Óxido de Grafeno/Dióxido de Titanio para la Evolución Fotocatalítica de Hidrógeno a partir de la Molécula del Agua* (Tesis de maestría). Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua, México.
- Hu, B., Jia, E., Du, B., & Yin, Y. (2016). A new sol-gel route to prepare dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Ceramics International*, 42(15), 16867-16871.
- Huang, Q., Kang, F., Liu, H., Li, Q., & Xiao, X. (2013). Highly aligned Cu<sub>2</sub>O/CuO/TiO<sub>2</sub> core/shell nanowire arrays as photocathodes for water photoelectrolysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(7), 2418-2425.
- Jeong, S. S., Mittiga, A., Salza, E., Masci, A., & Passerini, S. (2008). Electrodeposited ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2226-2231.
- Jlassi, M., Sta, I., Hajji, M., & Ezzaouia, H. (2017). NiO thin films synthesized by sol-gel: Potentiality for the realization of antireflection layer for silicon based solar cell applications. *Surfaces and Interfaces*, 6, 218-222.

- 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.
- Kittel, C. (2012). *Introducción a la física del estado sólido (3a ed.)*. Barcelona: Editorial Reverte.
- Lee, J., Yoon, H., Kim, S., Seo, S., Song, J., Choi, B.-U., . . . Lee, S. (2019). Long-term stabilized high-density  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition. *Chemical Communications*, 55(83), 12447-12450.
- 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.
- Liang, D., Han, G., Zhang, Y., Rao, S., Lu, S., Wang, H., & Xiang, Y. (2016). Efficient  $\text{H}_2$  production in a microbial photoelectrochemical cell with a composite  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}_x$  photocathode under visible light. *Applied Energy*, 168, 544-549.
- Lin, Y., Kapadia, R., Yang, J., Zheng, M., Chen, K., Hettick, M., . . . Javey, A. (2015). Role of  $\text{TiO}_2$  Surface Passivation on Improving the Performance of p-InP Photocathodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 2308-2313.
- Liu, S., Luo, Z., Li, L., Li, H., Chen, M., Wang, T., & Gong, J. (2018). Multifunctional  $\text{TiO}_2$  overlayer for p-Si/n-CdS heterojunction photocathode with improved efficiency and stability. *Nano Energy*, 53, 125-129.

- Liu, S., Zhou, J., Lu, Y., & Su, J. (2018). Pulsed laser/ electrodeposited  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  p-n heterojunction for solar water splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 180, 123-129.
- Mercedes Muñiz, J. M. (2011). *Energía solar fotovoltaica (7ª ed.)*. Madrid: FC Editorial.
- Monllor Satoca, D. (2010). *Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad* (Tesis doctoral). Universidad de Alicante, Alicante, España.
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611.
- Olsen, E. D. (2016). *Métodos ópticos de análisis*. Barcelona: Editorial Reverte.
- Pala, L. P., Uday, V., Gogoi, D., & Peela, N. R. (2020). Surface and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by non-aqueous surfactant assisted sol-gel method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104267.
- Park, H. S., Lee, C.-Y., & Reisner, E. (2014). Photoelectrochemical reduction of aqueous protons with a  $\text{CuO}|\text{CuBi}_2\text{O}_4$  heterojunction under visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(41), 22462-22465.
- Park, M.-J., Jung, J.-Y., Nam, Y.-H., Song, J.-W., Jeong, C., & Lee, J.-H. (2016). Improved photoelectrochemical hydrogen evolution using a defect-passivated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin film on p-Si. *Thin Solid Films*, 616, 550-554.

- Pedemonte, M. M. (2011). *Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el TiO<sub>2</sub> relacionados con la foto-descomposición de agua y el desarrollo de celdas solares foto-electroquímicas* (Tesis doctoral). Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.
- Pulipaka, S., Bani, N., Ummethala, G., & Meduri, P. (2020). CuO/CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterojunction photocathode: High stability and current densities for solar water splitting. *Journal of Catalysis*, 387, 17-27.
- Puzikova, D., Dergacheva, M., & Khussurova, G. (2020). Thin semiconductor films CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for photoelectrochemical solar cells. *Materials Today: Proceedings*, 25, 1-5.
- Radmehr, R., Henneberry, S. R., & Shayanmehr, S. (2021). Renewable Energy Consumption, CO<sub>2</sub> Emissions, and Economic Growth Nexus: A Simultaneity Spatial Modeling Analysis of EU Countries. *Structural Change and Economic Dynamics*.
- Riba Romeva, C. (2012). *Recursos energéticos y crisis : el fin de 200 años irrepetibles*. Barcelona: Octaedro.
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 135-152.
- Rodríguez Martínez, J. A. (2018). *Fundamentos de física para semiconductores*. Bogotá: Ediciones USTA.
- Sapiña Navarro, F. (2006). *El reto energético*. Valencia: Publicaciones de la Universidad de Valencia (PUV).

- Seo, G., Kim, B., Hwang, S. W., Shin, S. S., & Cho, I. S. (2021). High-performance bulky crystalline copper bismuthate photocathode for enhanced solar water splitting. *Nano Energy*, 80.
- Shaislamov, U., Krishnamoorthy, K., Him, S., Abidov, A., Allabergenov, B., Kim, S., . . . Lee, H.-J. (2016). Highly stable hierarchical p-CuO/ZnO nanorod/nanobranched photoelectrode for efficient solar energy conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2253-2262.
- Sharma, P. K., Fantini, M. C., & Gorenstein, A. (1998). Synthesis, characterization and electrochromic properties of NiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> thin film prepared by a sol-gel method. *Solid State Ionics*, 113-115, 457-463.
- Singh, R., Singh, M., & Gautam, S. (2020). Hydrogen economy, energy, and liquid organic carriers for its mobility. *Materials Today: Proceedings*.
- Skoog, D. A. (2018). *Fundamentos de química analítica. Vol. 2 (4a ed.)*. Barcelona: Editorial Reverte.
- Streetman, B. G., & Kumar Banerjee, S. (2016). *Solid state electronic devices*. Pearson .
- Sun, K., Madsen, K., Andersen, P., Bao, W., Sun, Z., & Wang, D. (2012). Metal on metal oxide nanowire Co-catalyzed Si photocathode for solar water splitting. *Nanotechnology*, 23(19).
- Tawfik, W. Z., Hassan, M. A., Johar, M. A., Ryu, S.-W., & Lee, J. K. (2019). Highly conversion efficiency of solar water splitting over p-Cu<sub>2</sub>O/ZnO photocatalyst grown on a metallic substrate. *Journal of Catalysis*, 374, 276–283.

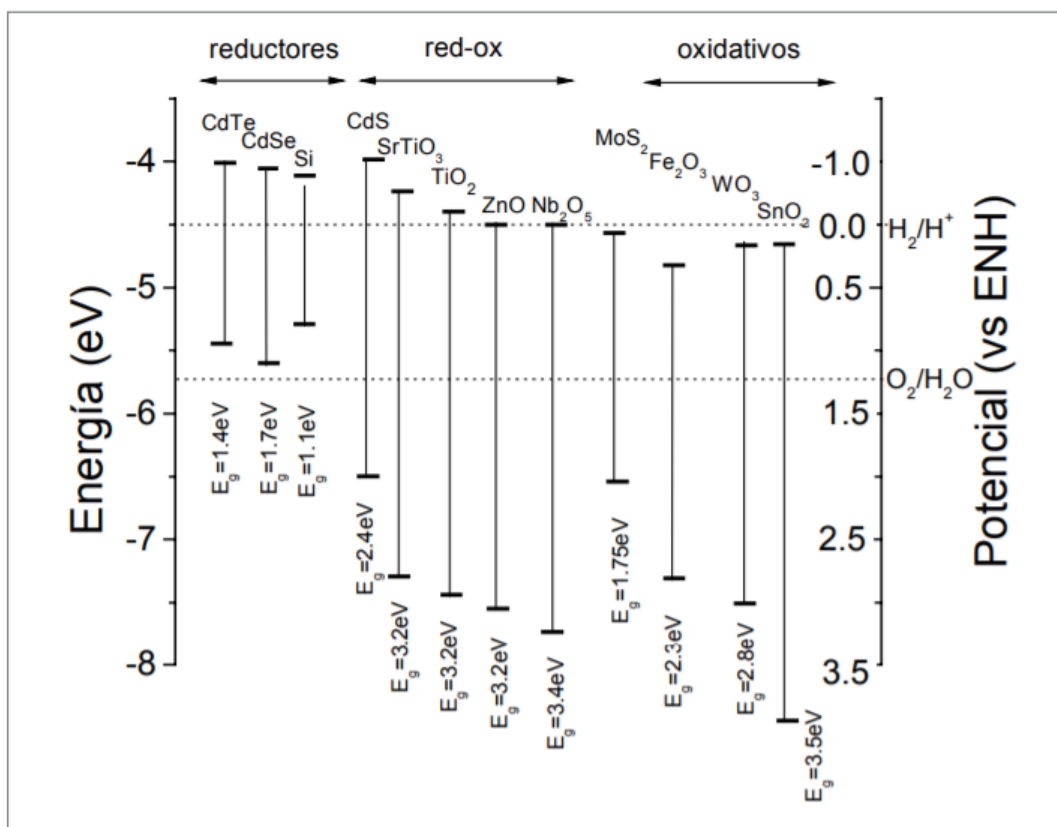
- Varunkumar, K., & Sellappan, R. (2021). Photoelectrochemical behaviour of  $\text{CuBi}_2\text{O}_4@\text{MoS}_2$  photocathode for solar water splitting. *Materials Chemistry and Physics*, 261.
- Vázquez Gutiérrez, J. L. (2007). *Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales* (Tesis de posgrado). Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Wang, C.-C., Chou, C.-Y., Yi, S.-R., & Chen, H.-D. (2019). Deposition of heterojunction of ZnO on hydrogenated  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays by atomic layer deposition for enhanced photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), 28685-28697.
- Yang, C., Tran, P. D., Boix, P. P., Bassi, P. S., Yantara, N., Wong, L. H., & Barber, J. (2014). Engineering a  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{MoS}_4$  hybrid photocathode for  $\text{H}_2$  generation in water. *Nanoscale*, 6, 6506-6510.
- 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.
- Zhao, Y., Xu, Y., Yüksel, S., Dinçer, H., & Ubay, G. G. (2021). Hybrid IT2 fuzzy modelling with alpha cuts for hydrogen energy investments. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Zhang, Q., Allen, S. J., Rougier, A., Blyr, A., Davies, H. O., Jones, A. C., . . . Impey, S. A. (2003). Nickel oxide sol-gel films from nickel diacetate for electrochromic applications. *Thin Solid Films*, 424(2), 165-170.

- Zhang, Z., & Wang, P. (2012). Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. *Journal of Materials Chemistry*, 22(6), 2456-2464.
- 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 CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *ACS Applied Energy Materials*, 2(6), 4111-4117.
- Zhu, X., Guan, Z., Wang, P., Zhang, Q., Dai, Y., & Huang, B. (2018). Amorphous TiO<sub>2</sub>-modified CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Photocathode with enhanced photoelectrochemical hydrogen production activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(10), 1704–1710.

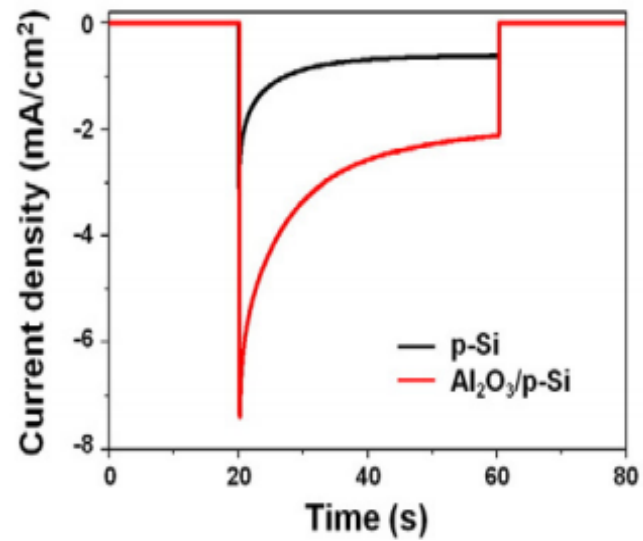
Apéndices

Apéndice A

Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de los principales semiconductores



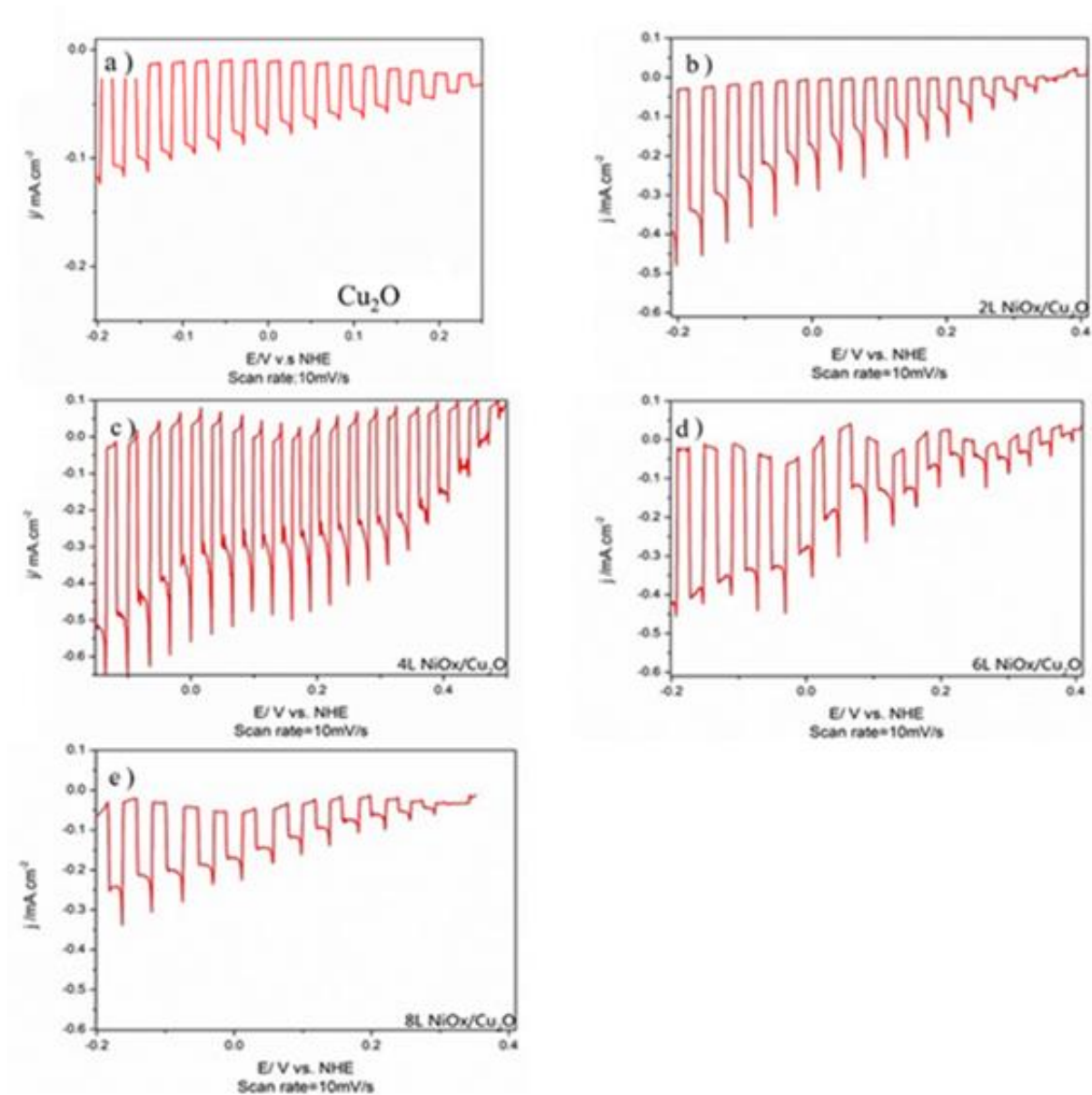
Nota. De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en reductores, redox u oxidativos. Tomado de "El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones", de Rodriguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). Solar Safe Water, 9, p.136.

**Apéndice B***Fotocorriente transitoria de fotocátodos p-Si y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-Si*

Nota. La luz fue encendida a los 20 s y apagada a los 60 s para los dos casos presentados. Tomado de *“Improved photoelectrochemical hydrogen evolution using a defect-passivated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on p-Si”*, de Park, M.-J., Jung, J.-Y., Nam, Y.-H., Song, J.-W., Jeong, C., & Lee, J.-H. (2016). *Thin Solid Films*, 616, p. 553.

## Apéndice C

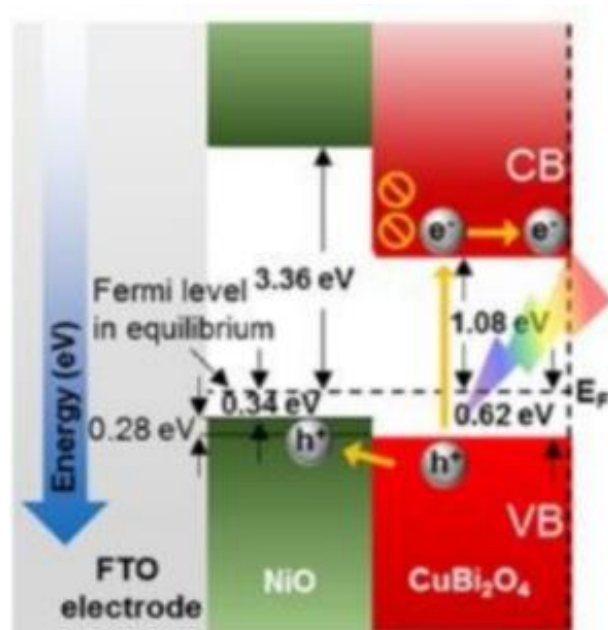
Voltamperometría de barrido lineal para fotocátodos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  con recubrimientos de  $\text{NiO}$  de diferente espesor



Nota. Tomado de "Efficient  $\text{H}_2$  production in a microbial photoelectrochemical cell with a composite  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}_x$  photocathode under visible light", de Liang, D., Han, G., Zhang, Y., Rao, S., Lu, S., Wang, H., & Xiang, Y. (2016). Applied Energy, 168, Apéndice A, fig. S2 y S5.

**Apéndice D**

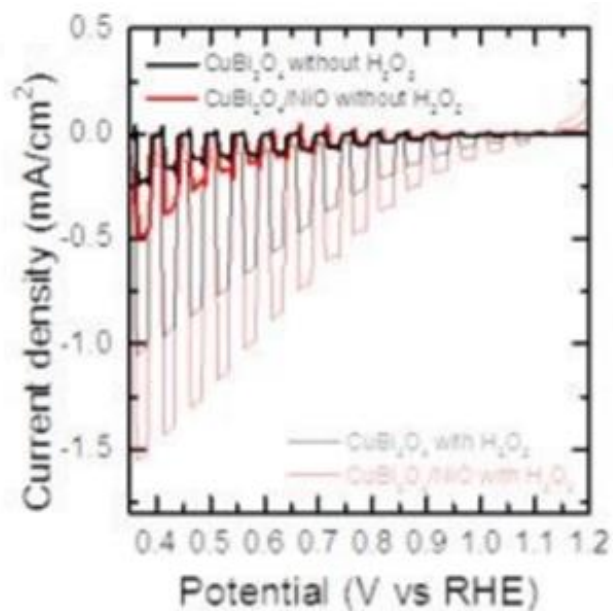
Esquema de diagramas de bandas de energía en equilibrio para el NiO y el CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Nota. CB y VB indican la banda de conducción y la banda de valencia, respectivamente. Tomado de “*Long-term stabilized high-density CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition*” de Lee, J., Yoon, H., Kim, S., Seo, S., Song, J., Choi, B.-U., . . . Lee, S. (2019). *Chemical Communications*, 55(83), p. 12449.

**Apéndice E**

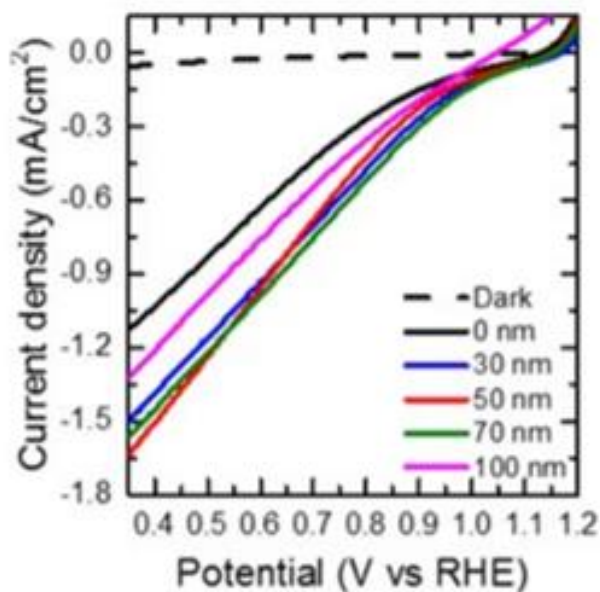
*Voltamperometría de barrido lineal para los fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$*



Nota. La utilización del  $\text{H}_2\text{O}_2$  como captador de electrones dio lugar a un efecto de duplicación de la corriente debido a la inyección del portador  $\text{H}^+$ . Tomado de “*Long-term stabilized high-density  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition*” de Lee, J., Yoon, H., Kim, S., Seo, S., Song, J., Choi, B.-U., . . . Lee, S. (2019). *Chemical Communications*, 55(83), p. 12449.

**Apéndice F**

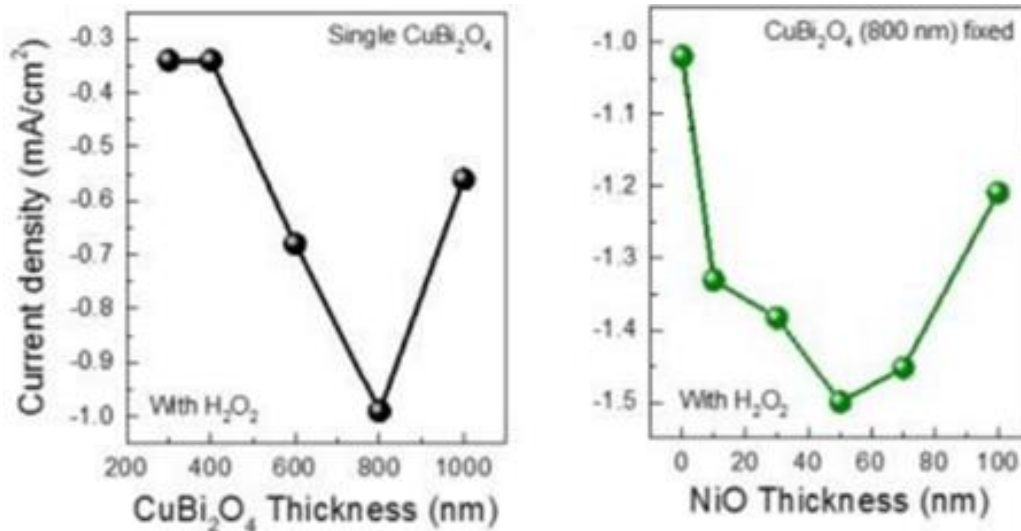
Curva LSV para fotocátodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  dependiendo del espesor de  $\text{NiO}$



Nota. Se utilizó el  $\text{H}_2\text{O}_2$  como captador de electrones, lo que dio lugar a un efecto de duplicación de la corriente debido a la inyección del portador  $\text{H}^+$ . Tomado de “*Long-term stabilized high-density  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition*” de Lee, J., Yoon, H., Kim, S., Seo, S., Song, J., Choi, B.-U., . . . Lee, S. (2019). *Chemical Communications*, 55(83), Supporting Information, fig S6.

**Apéndice G**

Densidad de corriente obtenida para diferentes espesores de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiO}$

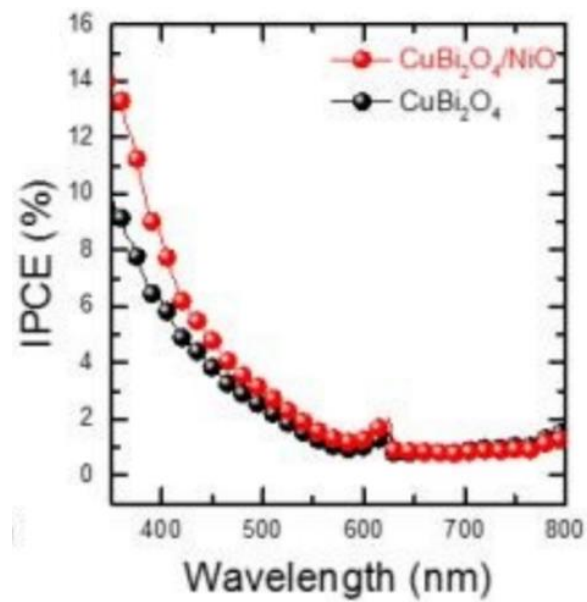


Nota. La prueba para el recubrimiento de  $\text{NiO}$  se realizó con una capa de 800 nm de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ , que fue la que obtuvo la mayor densidad de corriente. Tomado de “*Long-term stabilized high-density  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition*” de Lee, J., Yoon, H., Kim, S., Seo, S., Song, J., Choi, B.-U., . . . Lee, S. (2019). *Chemical Communications*, 55(83), p. 12449.

## Apéndice H

*Espectros de eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente (IPCE) de los fotocátodos*

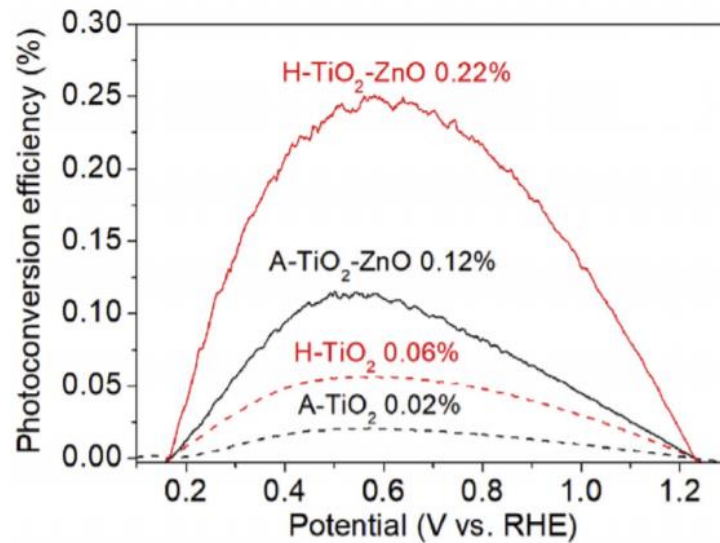
*$\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (800 nm) y  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (800 nm) /  $\text{NiO}$  (50 nm)*



Nota. Tomado de “*Long-term stabilized high-density  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  heterostructure thin film photocathode grown by pulsed laser deposition*” de Lee, J., Yoon, H., Kim, S., Seo, S., Song, J., Choi, B.-U., . . . Lee, S. (2019). *Chemical Communications*, 55(83), p. 12449.

**Apéndice I**

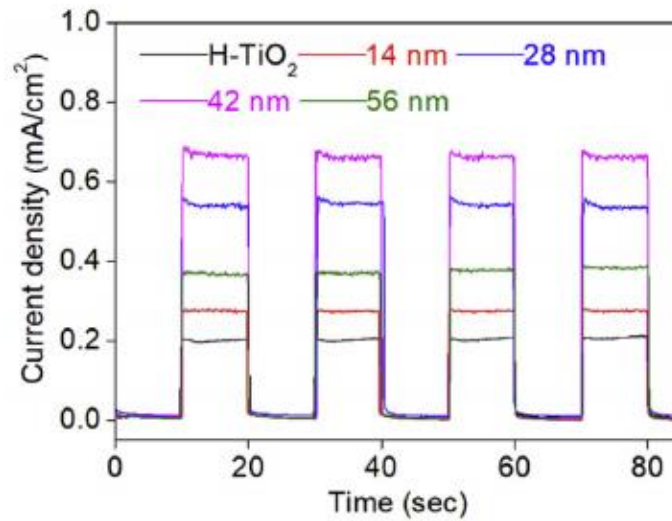
*Eficiencia de conversión obtenida en las muestras A-TiO<sub>2</sub>, H-TiO<sub>2</sub>, A-TiO<sub>2</sub>-ZnO y H-TiO<sub>2</sub>-ZnO*



Nota. Tomado de “*Deposition of heterojunction of ZnO on hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by atomic layer deposition for enhanced photoelectrochemical water splitting*” de Wang, C.-C., Chou, C.-Y., Yi, S.-R., & Chen, H.-D. (2019). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(54), p.28691.

**Apéndice J**

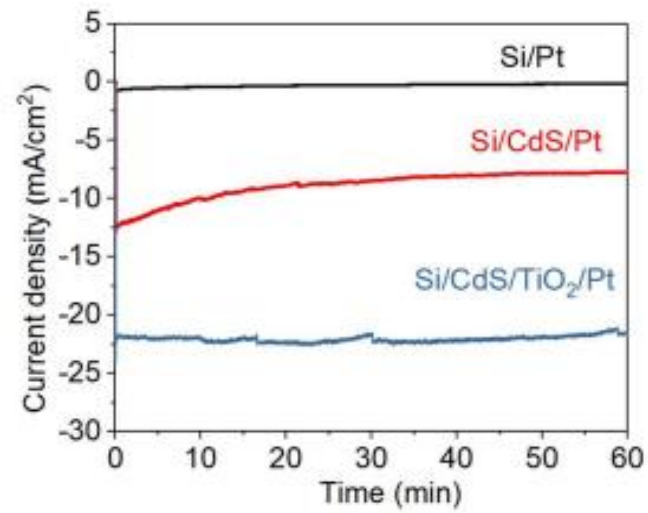
*Fotocorriente transitoria de fotocátodo H-TiO<sub>2</sub> con espesores variables de ZnO*



Nota. La luz fue encendida a los 10 s y apagada a los 20 s, realizando varios ciclos cada 10 s. Tomado de “*Deposition of heterojunction of ZnO on hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays by atomic layer deposition for enhanced photoelectrochemical water splitting*” de Wang, C.-C., Chou, C.-Y., Yi, S.-R., & Chen, H.-D. (2019). International Journal of Hydrogen Energy, 44(54), p.28691.

**Apéndice K**

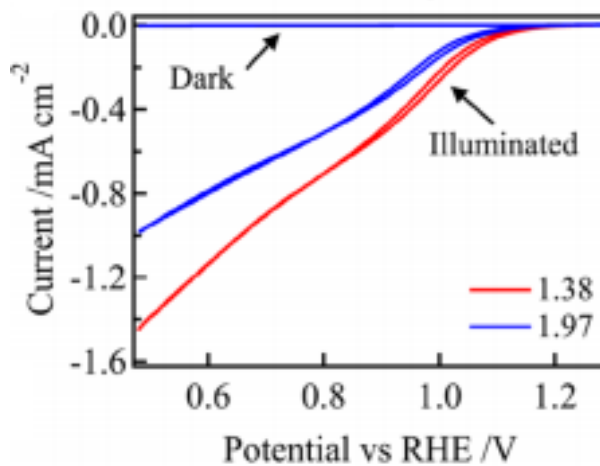
*Prueba de estabilidad para electrodos de Si/Pt, Si/CdS/Pt y Si/CdS/TiO<sub>2</sub>/Pt*



Nota. Tomado de “Multifunctional TiO<sub>2</sub> overlayer for p-Si/n-CdS heterojunction photocathode with improved efficiency and stability” de Liu, S., Luo, Z., Li, L., Li, H., Chen, M., Wang, T., & Gong, J. (2018). Nano Energy, 53, p.129.

## Apéndice L

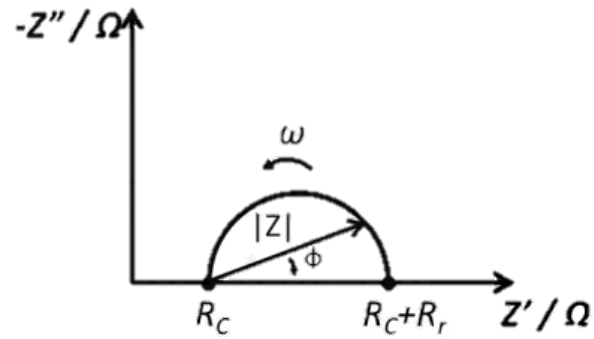
Curvas fotoelectroquímicas J-V de fotoelectrodos de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$



Nota. La línea azul corresponde al fotocátodo de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y la línea roja al fotocátodo de  $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ . Tomado de “Beneficial CuO Phase Segregation in the Ternary p-Type Oxide Photocathode  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ” de Zhang, Z., Lindley, S. A., Dhall, R., Bustillo, K., Han, W., Xie, E., & Cooper, J. K. (2019). ACS Applied Energy Materials, 2(6), p.4114.

**Apéndice M**

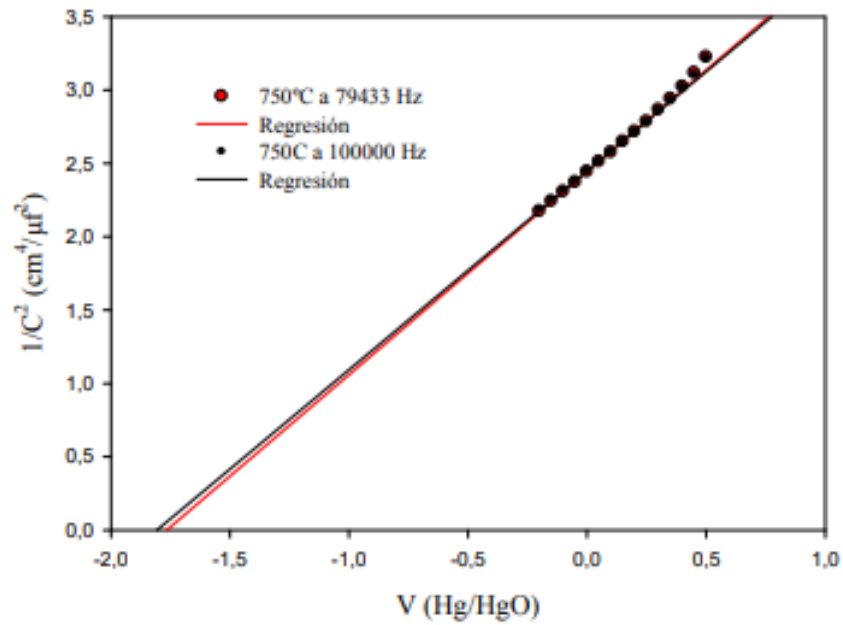
Diagrama de Nyquist, donde se muestra la impedancia como función de la frecuencia



Nota. Tomado de “*células tandem fotoelectroquímicas para la generación de hidrógeno y otros combustibles solares (Tesis doctoral)*”, de Díaz García, A. K. (2017). Universidad de Alicante, p.103.

**Apéndice N**

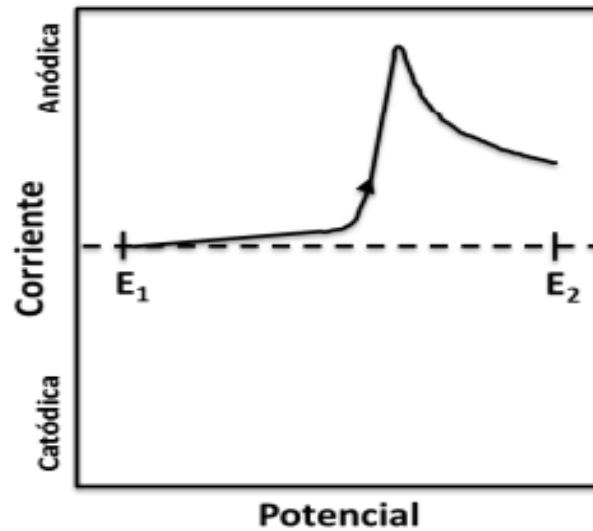
*Representación gráfica de un Diagrama de Mott-Schottky para un fotoelectrodo*



Nota. Tomado de “*Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el  $\text{TiO}_2$  relacionados con la fotodescomposición de agua y el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas (Tesis doctoral)*”, de Pedemonte, M.-M. (2011). Universidad Nacional de La Plata, p. 82.

**Apéndice O**

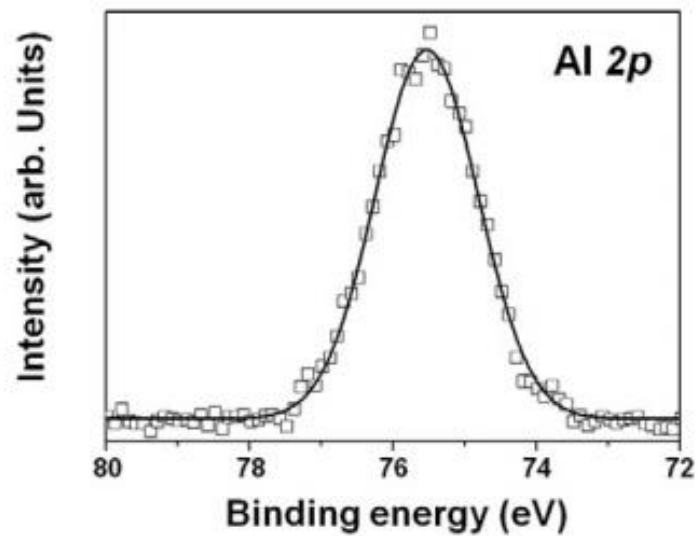
*Voltagrama lineal obtenido para la oxidación de una especie presente en disolución*



Nota. Tomado de “*Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el  $TiO_2$  relacionados con la foto-descomposición de agua y el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas (Tesis doctoral)*”, de Pedemonte, M.-M. (2011). Universidad Nacional de La Plata, p. 98.

## Apéndice P

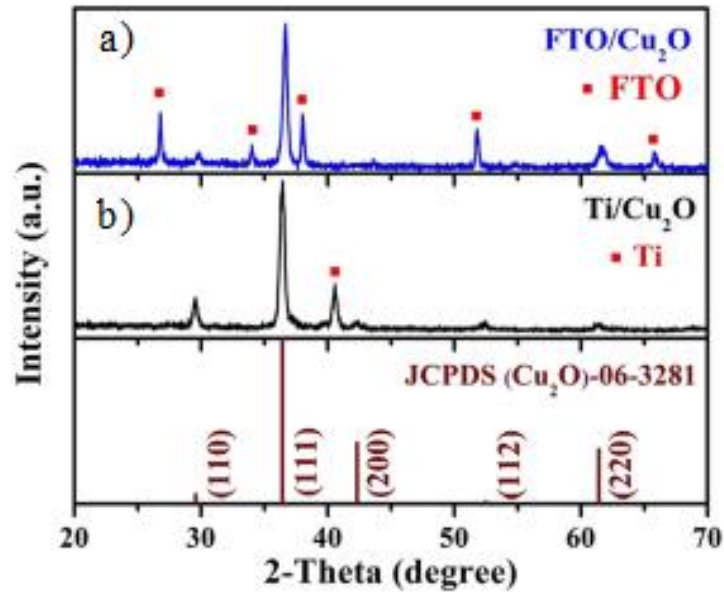
*Resultado de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) aplicada a una delgada lámina de  $Al_2O_3$*



Nota. Tomado de “*Improved photoelectrochemical hydrogen evolution using a defect-passivated  $Al_2O_3$  thin film on  $p$ -Si*”, de Park, M.-J., Jung, J.-Y., Nam, Y.-H., Song, J.-W., Jeong, C., Lee, J.-H. (2016). *Thin Solid Films*, 616, p. 551.

**Apéndice Q**

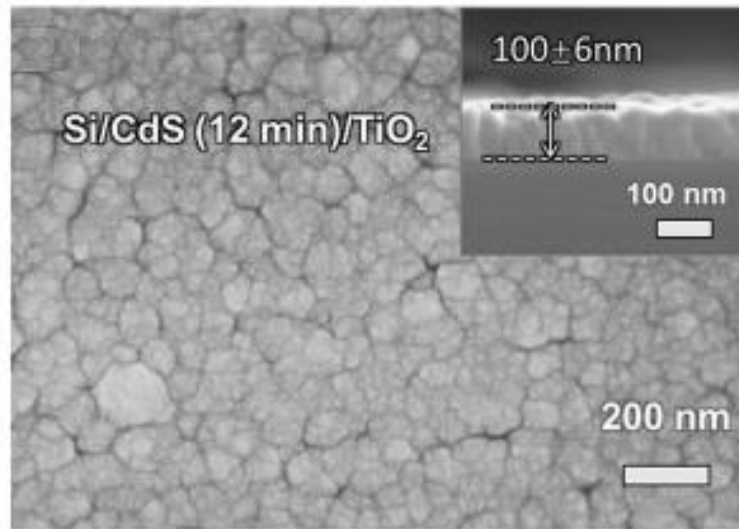
*Difracción de Rayos X aplicado a películas de FTO/Cu<sub>2</sub>O y Ti/Cu<sub>2</sub>O*



Nota. a) FTO/Cu<sub>2</sub>O. b) Ti/Cu<sub>2</sub>O. Tomado de “Highly conversion efficiency of solar water splitting over p-Cu<sub>2</sub>O/ZnO photocatalyst grown on a metallic substrate”, de Tawfik, W-Z., Hassan, M.-A., Johar, M.-A., Ryu, S.-W., Lee, J.-K. (2019). Journal of Catalysis 374, p. 279.

**Apéndice R**

*Imagen SEM fotocátodo de Si/CdS/TiO<sub>2</sub>*



Nota. Se observa el tamaño de las capas de CdS y TiO<sub>2</sub>; 100 y 10 nm respectivamente. Tomado de “*Multifunctional TiO<sub>2</sub> Overlayer for p-Si/n-CdS Heterojunction Photocathode with Improved Efficiency and Stability*” de Liu, S., Luo, Z., Li, L., Li, H., Chen, M., Wang, T., & Gong, J. (2018). *Nano Energy*, 53, p. 129.