



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS
RENOVABLES**

**“DESARROLLO DE UN FOTOÁNODO A BASE DE $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA
FOTOELECTRÓLISIS”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORA EN MATERIALES Y SISTEMAS
ENERGÉTICOS RENOVABLES**

PRESENTA

MER. ROCÍO MAGDALENA SÁNCHEZ ALBORES

DIRECTORES

**DRA. EDNA IRIS RÍOS VALDOVINOS
DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Febrero 2023.



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS
SECRETARÍA ACADÉMICA
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 17 de enero de 2023
Oficio No. SA/DIP/055/2023
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

C. Rocío Magdalena Sánchez Albores
CVU 715180
Candidata al Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables
Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables
UNICACH
Presente

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **Desarrollo de un fotoánodo a base de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$** , para la producción de hidrógeno vía fotoelectrólisis cuyos Directores de tesis son la Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos (CVU 167429) y Dr. Arturo Fernández Madrigal (CVU 6188) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo autoriza la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el Grado de Doctora en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

Atentamente
"Por la Cultura de mi Raza"

Dra. Carolina Orantes García
Directora



C.c.p. Dr. Pascual López de Paz, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.
Dr. Héber Vilchis Bravo, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento
Archivo/minutario.

RJAG/COG/eco/igp/gtr

2023 AÑO DE FRANCISCO VILLA
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO



Dirección de Investigación y Posgrado
Libramiento Norte Poniente No. 1150
Colonia Lajas Maciel C.P. 29039
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México
Tel: (961) 6170440 EXT. 4360
investigacionyposgrado@unicach.mx

¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor. El agua será el carbón del futuro.”

Julio Verne “La isla misteriosa” (1874)

Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada para realizar este proyecto de investigación.

A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por ser mi casa de estudios y por permitirme realizar la presente investigación en sus instalaciones.

Al Instituto de Innovación e Investigación en Energías Renovables (IIIER-UNICACH) y al Laboratorio de Materiales y Procesos Sustentables (LAMPSUS) por el uso de sus instalaciones y apoyo de reactivos y materiales para la correcta realización de este proyecto.

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por la estadía realizada durante la investigación.

A mi asesora la Dra. Edna Iris Ríos Valdovinos directora de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de este proyecto.

Al Dr. Francisco Pola Albores por ser parte de mi comité tutorial quien con sus observaciones puntuales enriqueció este trabajo y por todo su apoyo en el uso de equipos y de reactivos que se necesitaron en el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Arturo Fernández Madrigal por permitirme realizar estadías en el Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) por sus consejos y apoyo durante mi estancia de trabajo.

Al Dr. Odín Reyes Vallejo por su apoyo durante mi estadía en el Instituto de Energías Renovables, por enseñarme las técnicas necesarias para la evaluación del proyecto, y sobre todo por brindarme su amistad.

A los miembros del comité evaluador de tesis al Dr. Abumalé Cruz Salomón, a la Dra. Laura Vereá Valladares por su gran aporte en la correcta realización de este proyecto, por sus críticas constructivas y sugerencias.

En la parte técnica quiero agradecer al M. en C. José Campos Álvarez por permitirme utilizar el EDS. A la Dra. Patricia Altuzar Coello y la Dra. María Luisa Ramón García por la realización de difracción de rayos X. Al ingeniero Rogelio Moran Elvira por apoyarme en la caracterización de Microscopía electrónica de barrido.

Dedicatoria

Al ingeniero por excelencia Dios, porque ha llenado mi corazón con la luz de su espíritu dejando que cumpla esta meta.

A mi madre Elvia Albores León por ser un gran apoyo en este camino, por ser madre para mi hijo cuando me ausentaba por dar seguimientos a las actividades del proyecto.

A mi padre Roberto Sánchez Álvarez porque siempre ha creído en mí.

A mi Hijo porque es mi motivo e inspiración.

A mis hermanos, que han estado conmigo en momentos difíciles.

También me gustaría agradecer los consejos recibidos a lo largo de los últimos años por otros profesores destacando al Dr. Carlos Meza Avendaño, que de una manera u otra han aportado su granito de arena a mi formación.

A mis compañeros del Posgrado por brindarme su amistad, por los buenos ratos y la convivencia inolvidables gracias, Johana, Karla, Kervin, Mary, Javier, Alejandro, Andrés, Paula, Ángel, Joseph, Juan Carlos, Domingo, Israel, Jesús y Manuel.

Abstract

In this work, the deposit of bismuth thin films was carried out by the electrodeposition method to later perform a vacuum heat treatment, once these films were deposited they were oxidized with a vanadium precursor to form BiVO_4 . All samples were characterized using the grazing beam X-ray diffraction method, scanning electron microscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, and atomic force microscopy. Photocurrent and electrochemical impedance were performed to determine flat band potentials and charge carriers. It was shown that the film treated at $200\text{ }^\circ\text{C}$ was the one that presented a better response to photocurrent, for which it was decided to take that deposit condition to form a heterostructure with Fe-based materials. To carry out the deposit of the second material, deposited FeOOH as a precursor to later form Fe_2O_3 (Hematite) and ZnFe_2O_4 (Zinc Ferrite).

It was shown that the FeOOH materials do not present a generation of photocurrent, Fe_2O_3 and ZnFe_2O_4 appeared generation of photocurrent, however, they are very unstable in the electrolytic medium, presenting a high recombination of the photogenerated carriers, when each of these is assembled. structures with BiVO_4 an improvement in the photocurrent is observed even tmore han that of the pristine BiVO_4 . This improvement is due to various phenomena or processes that were analyzed in this research work.

Resumen

En este trabajo se realizó el depósito de películas delgadas de bismuto por el método de electrodeposición para posteriormente realizar un tratamiento térmico a vacío, una vez depositadas estas películas se oxidaron con un precursor de vanadio para formar BiVO_4 . Todas las muestras se caracterizaron mediante el método de haz rasante por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía ultravioleta-visible y microscopía de fuerza atómica. Se realizaron mediciones de fotocorriente y de impedancia electroquímica para determinar los potenciales de banda plana y los portadores de carga. Se demostró que la película tratada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ fue la que presentó una mejor respuesta a la fotocorriente por lo cual se decidió tomar esa condición de depósito para formar una heteroestructura con materiales basados en Fe. Para realizar el depósito del segundo material se hizo un depósito de FeOOH como precursor para posteriormente formar Fe_2O_3 (Hematita) y ZnFe_2O_4 (Ferrita de Zinc).

Se observó que los materiales de FeOOH no presentan una generación de fotocorriente, el Fe_2O_3 y el ZnFe_2O_4 presentaron generación de fotocorriente, sin embargo, son muy inestables en el medio electrolítico presentando una alta recombinación de los portadores fotogenerados, cuando se ensamblan cada una de estas estructuras con el BiVO_4 se observa una mejoría en la fotocorriente inclusive que la del BiVO_4 prístino. Esta mejora se debió a diversos fenómenos o procesos que fueron analizados en este trabajo de investigación.

Contenido

Agradecimientos.....	4
Dedicatoria	5
Abstract	6
Resumen	7
Índice de figuras	11
Índice de tablas.....	15
Nomenclatura y Acrónimos.....	16
1. Capítulo 1	17
1.1 Introducción general.....	17
1.2 Antecedentes.....	18
1.2.1 BiVO ₄ en celdas tipo PEC.....	20
1.3 Planteamiento del Problema.....	23
1.4 Justificación.....	23
1.5 Preguntas de investigación.....	24
1.6 Objetivo General.....	24
1.6.1 Objetivos específicos	25
1.7 Hipótesis.....	25
2. Capítulo 2	26
2.1 Fotoelectrólisis.....	26
2.2 Producción de hidrógeno a partir de radiación solar: División fotoelectroquímica (PEC) del agua.....	28
2.3 Celdas tipo PEC.....	29
2.4 Interface semiconductor-electrolito.....	32
2.5 Potencial de banda plana en un foto-electrodo.....	35
2.6 Requerimientos para el desarrollo de un foto-electrodo.....	37
2.7 Semiconductores utilizados en la foto división del agua.....	37
2.8 BiVO ₄ como fotocatalizador.....	40
2.8.1 Estructura cristalina.....	41
2.9 ZnFe ₂ O ₄ como material fotocatalizador.....	43
2.9.1 Propiedades estructurales de las ferritas de espinela.....	43

2.9.2	Métodos de síntesis de las ferritas.	45
2.9.3	Arquitecturas de Unión.	46
2.10	Métodos de depósito.....	47
2.10.1	Electrodepósito.....	49
2.10.2	Celda electroquímica.....	49
2.11	Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	50
2.11.1	Difracción de rayos X (DRX).	51
2.11.2	Microscopía de fuerza atómica (MFA).	54
2.11.3	Perfilometría.....	54
2.11.4	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y energía de Urbach.	54
2.12	Caracterización fotoelectroquímica.	55
2.12.1	Descripción de la celda fotoelectroquímica (PEC).....	56
2.12.2	Potencial en circuito abierto.	56
2.12.3	Fotocorriente.....	56
2.12.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES).....	58
3.	Capítulo 3	59
3.1	Desarrollo experimental.	59
3.1.1	Electrodepósito de películas de Bi.	59
3.1.2	Oxidación de películas de Bi a BiVO ₄	60
3.1.3	Depósito de película FeOOH (Óxido-hidróxido de hierro III).	60
3.1.4	Depósito de Películas Fe ₂ O ₃	61
3.1.5	Películas de ZnFe ₂ O ₄	61
3.1.6	Depósito de películas de BiVO ₄ /FeOOH, BiVO ₄ /Fe ₂ O ₃ y BiVO ₄ /ZnFe ₂ O ₄	62
3.2	Caracterización de películas.	63
3.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).	63
3.2.2	Espectroscopía de UV-Vis.	63
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	64
3.2.4	Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).	64
3.2.5	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	64
3.3	Metodología experimental para las pruebas electroquímicas de las películas. ...	65
3.3.1	Elaboración de electrodos.....	65

3.4	Medición fotocorriente.....	66
3.5	Potencial de banda plana.....	68
4.	Capítulo 4	70
4.1	Resultados obtenidos.	70
4.1.1	Electrodepósito de películas de Bi.	70
4.1.2	Películas de BiVO_4	71
4.1.3	Análisis Mott-Schottky de películas de BiVO_4	85
4.1.4	Resultados películas FeOOH y $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$	88
4.1.5	Resultados de películas de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	99
4.1.6	Resultados de películas de ZnFe_2O_4 y $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	109
	Capítulo 5.....	121
5.1	Conclusiones.	121
5.2	Trabajos a futuro.....	122
	Referencias	124
	ANEXOS.....	136

Índice de figuras

Figura 2.1 Diagramas esquemáticos de energía de los sistemas fotocatalíticos de separación de agua: (a) un paso y b) dos pasos [36].	27
Figura 2.2 Posición de las bandas de diversos semiconductores que se encuentran en contacto con el agua [29].	27
Figura 2.3 Sistemas fotoquímicos de división de agua: a) Fotoánodos semiconductor tipo n, b) Fotocátodo semiconductor tipo p y c) Sistema tándem [38].	29
Figura 2.4. Estructura de bandas de un semiconductor tipo n para un fotoánodo en una celda fotoelectroquímica: a) Ilustración de los procesos de irradiación del fotón y b) Formación de los pares hueco-electrón, transporte de carga y reacciones interfaciales [39].	31
Figura 2.5 Eficiencia de conversión teórica máxima de solar a hidrógeno (STH) (eje izquierdo) y fotocorriente (eje derecho) en función del intervalo de banda del material [40].	32
Figura 2.6 Vista esquemática de las dobles capas eléctricas en la interfaz electrolito/semiconductor de tipo n [41].	33
Figura 2.7 Espacio de carga (SCL) y desdoblamiento de bandas producido al sumergir un foto-electrodo a base de un semiconductor de tipo-n en una determinada solución [41].	34
Figura 2.8 Niveles electrónicos de energía en la interfase de un semiconductor tipo “n” y un electrolito con un par redox: a) Situación de bandas planas donde no existe región de carga espacial en el semiconductor, b) Región de acumulación (exceso de electrones inyectados en el sólido, donde se observa un doblamiento hacia debajo de las bandas de energías del semiconductor en la interfaz y c) Región de agotamiento (exceso de cargas positivas, agotamientos de electrones porque han salido al electrolito [42].	34
Figura 2.9 esquema de funcionamiento de una celda PEC [35]	35
Figura 2.10 Desdoblamiento de las bandas según un determinado potencial aplicado (V_{ap}) mayor, igual o menor que el “potencial de banda plana” (V_{fb}) [35].	36
Figura 2.11 (a) Diseño de una celda fotoelectroquímica basada en un ánodo fotoeléctrico y un contraelectrodo. (b) Principio de operación de la celda fotoelectroquímica (con un semiconductor de tipo n) [48].	38
Figura 2.12 Espectro de luz solar que llega a la Tierra, medido a nivel del mar, dividido en los diferentes tipos de radiación que lo componen (Fuente: Lawrence Berkeley National laboratory) [48].	39
Figura 2.13 Transición de las fases de BiVO_4 [54].	41
Figura 2.14 Estructura cristalina de la fase monoclinica de BiVO_4 [55].	42
Figura 2.15 Estructura de bandas tetragonales y monoclinicas de BiVO_4 [56].	43
Figura 2.16. Posiciones de banda de las ferritas en contacto con una solución acuosa de referencia con NHE (pH=14 medios básico y pH = 0) [58].	44
Figura 2.17 Alineación de bandas en heterounión tipo I, II y III [60].	46
Figura 2.18 Sistema de celda electroquímica [35].	50

Figura 2.19. Esquema de la tensión producida en la celda unidad, donde se indican dos valores extremos de los desplazamientos de red d : $d + \Delta d$ (a) y $d - \Delta d$ (b) [62].	52
Figura 2.20. Representación gráfica de $\beta \cos\theta$ frente a $\sin\theta$ [64].	53
Figura 2.21 Fotocorriente transitoria de luz intermitente medida a 0,8 V NHE [71].	57
Figura 3.1 Películas de FeOOH sobre FTO (Fuente: Elaboración propia).	61
Figura 3.2 Películas de Fe ₂ O ₃ sobre FTO.	61
Figura 3.3 Esquema del depósito de películas de ZnFe ₂ O ₄ (Fuente: Elaboración propia).	62
Figura 3.4 Películas depositadas de BiVO ₄ /FeOOH sobre sustratos FTO a 50-100-250 mC (Fuente: Elaboración propia).	62
Figura 3.5. Películas depositadas de BiVO ₄ /Fe ₂ O ₃ sobre sustratos FTO a 50-100-250 mC (Fuente: Elaboración propia).	62
Figura 3.6. Películas depositadas de BiVO ₄ /ZnFe ₂ O ₄ sobre sustratos FTO a 50-100-250 mC (Fuente: Elaboración propia).	63
Figura 3.7 Electrodo de trabajo de BiVO ₄ a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).	65
Figura 3.8. Electrodo de trabajo de BiVO ₄ /FeOOH a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).	65
Figura 3.9. Electrodo de trabajo de BiVO ₄ /Fe ₂ O ₃ a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).	66
Figura 3.10 Electrodo de trabajo de BiVO ₄ /ZnFe ₂ O ₄ a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).	66
Figura 3.11 Configuración de una celda de 3 electrodos.	67
Figura 3.12 Sistema para mediciones electroquímicas.	67
Figura 4.1 Electrodeposición de películas de Bi metálico a diferentes corrientes.	71
Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X de películas de BiVO ₄ por Electrodeposición a diferentes corrientes (0.02, 0.05 mA).	71
Figura 4.3 Patrones DRX de las películas delgadas de BiVO ₄ depositadas en sustratos FTO obtenidos a partir de películas metálicas de Bi tratadas térmicamente a 100 a 250 °C con un vacío de 10 mTorr.	72
Figura 4.4 Variaciones del tamaño de los cristalitas, la micro-deformación y la densidad de dislocaciones calculadas en las películas delgadas de BiVO ₄ frente a la temperatura de recocido.	74
Figura 4.5 Correlación de la temperatura vs la relación de intensidad de (040)/(121) y (011)/(121) en los patrones DRX de las muestras de BiVO ₄ correspondientes, la intensidad se normalizó utilizando el pico de difracción (121) como estándar.	75
Figura 4.6 Espesor de los fotoánodos de BiVO ₄ a diferentes tratamientos térmicos.	76
Figura 4.7 Imágenes MFA (5 μm x 5 μm) de películas BiVO ₄ en vidrio FTO a 450 °C con una velocidad de rampa de 2 °C/min con tratamientos térmicos a las películas precursoras de Bismuto: a) Bi-25 °C, b) Bi-100 °C, c) Bi-150 °C, d) Bi-180 °C, e) Bi-200 °C y f) Bi-250 °C.	77
Figura 4.8 tamaño de grano y rugosidad de las películas de BiVO ₄ .	78

Figura 4.9 Histogramas de distribución del tamaño de partículas de los fotoánodos cada histograma se construyó con la medición de 100 partículas.	79
Figura 4.10 Imágenes FESEM de las películas delgadas de BiVO_4 tratadas térmicamente a: a) temperatura ambiente, b) $100\text{ }^\circ\text{C}$, c) $150\text{ }^\circ\text{C}$, d) $180\text{ }^\circ\text{C}$, e) $200\text{ }^\circ\text{C}$ y f) $250\text{ }^\circ\text{C}$	80
Figura 4.11 Espectros de absorción UV-Vis de las películas BiVO_4	82
Figura 4.12 Curva de fotocorriente-voltaje (j - V) de BiVO_4 tomada bajo iluminación intermitente.....	83
Figura 4.13. Fotocorriente medida a 1.23 V (NHE), energía de Urbach y variaciones de banda prohibida de las películas delgadas de BiVO_4	85
Figura 4.14 Diagramas de Mott-Schottky para películas de BiVO_4 con una frecuencia de 1 kHz	86
Figura 4.15 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos BiVO_4	88
Figura 4.16 Difracción de rayos X de películas de FeOOH depositadas a diferentes cargas.	89
Figura 4.17 Difracción de rayos X de películas de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ depositadas a diferentes cargas.....	89
Figura 4.18 Espesor de películas de FeOOH depositadas a diferentes cargas.....	90
Figura 4.19 Espesor de películas de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ depositadas a diferentes cargas.....	91
Figura 4.20 Ancho de banda prohibida de películas de FeOOH depositadas a diferentes cargas.....	91
Figura 4.21 Ancho de banda prohibida de películas de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ depositadas a diferentes cargas.	92
Figura 4.22 Imágenes FESEM de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) FeOOH -50 mC, b) FeOOH -100 mC y c) FeOOH -250 mC.....	93
Figura 4.23 Imágenes FESEM de la película de BiVO_4 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ depositadas sobre sustratos FTO.....	93
Figura 4.24 Imágenes FESEM de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ -50 mC, b) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ -100 mC y c) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ -250 mC.	94
Figura 4.25 Imágenes MFA de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) FeOOH -50 mC, b) FeOOH -100 mC y c) FeOOH -250 mC.	94
Figura 4.26 Fotocorriente de películas: a) FeOOH y b) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$	96
Figura 4.27 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de FeOOH a 50-100 y 250 mC, respectivamente.	97
Figura 4.28 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de $\text{BiVO}_4\text{-FeOOH}$ a 50-100 y 250 mC, respectivamente.....	97
Figura 4.29 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos: a) FeOOH y b) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$	98
Figura 4.30 Diagrama de bandas de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$	99
Figura 4.31 Difracción de rayos X de películas de Fe_2O_3 depositadas a diferentes cargas	100

Figura 4.32 Difracción de rayos X de películas de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ depositadas a diferentes cargas.....	101
Figura 4.33 Espesor de películas de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	102
Figura 4.34 Ancho de banda prohibida de películas: a) Fe_2O_3 y b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ depositadas a diferentes cargas.	102
Figura 4.35 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) Fe_2O_3 -50 mC, b) Fe_2O_3 -100 mC y c) Fe_2O_3 -250 mC.	103
Figura 4.36 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 50-mC, b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 mC y c) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -250 mC.....	104
Figura 4.37 Imágenes MFA de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) Fe_2O_3 -50 mC, b) Fe_2O_3 -100 mC y c) Fe_2O_3 -250 mC.	105
Figura 4.38 Fotocorriente de películas: a) Fe_2O_3 y b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	105
Figura 4.39 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de Fe_2O_3 a 50-100 y 250 mC.	106
Figura 4.40 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a 50-100 y 250 mC, respectivamente.	107
Figura 4.41 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos: a) Fe_2O_3 y b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	108
Figura 4.42 Diagrama de bandas de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	109
Figura 4.43 Difracción de rayos X de películas de ZnFe_2O_4 depositadas a diferentes cargas.	110
Figura 4.44 Difracción de rayos X de películas de BiVO_4/ZFO depositadas a diferentes cargas.	110
Figura 4.45 Espesor de películas de ZnFe_2O_4 y $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	112
Figura 4.46 Ancho de banda prohibida de películas de: a) ZnFe_2O_4 y b) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ depositadas a diferentes cargas.	112
Figura 4.47 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) ZnFe_2O_4 -50 mC, b) ZnFe_2O_4 -100 m y c) ZnFe_2O_4 -250 mC.....	113
Figura 4.48 Imágenes MFA de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) ZnFe_2O_4 -50 mC, b) ZnFe_2O_4 -100 mC y c) ZnFe_2O_4 -250 mC.....	114
Figura 4.49 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -50 mC, b) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -100 mC y c) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -250 mC.....	114
Figura 4.50 Fotocorriente de películas: a) ZnFe_2O_4 y b) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	116
Figura 4.51 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de ZnFe_2O_4 a 50-100 y 250 mC, respectivamente.	117
Figura 4.52 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de BiVO_4 - ZnFe_2O_4 a 50-100 y 250 mC, respectivamente.	117
Figura 4.53 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos: a) ZnFe_2O_4 y b) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	119
Figura 4.54 Diagrama de bandas de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	120

Figura A.1 Micrografías transversales de las películas de FeOOH: a) 50 mC, b) 100 mC y c) 250 mC.....	138
Figura A.2 Espectros de transmitancia de las películas de FeOOH a diferentes cargas....	138
Figura A.3 Espectros de transmitancia de las películas de Fe ₂ O ₃ a diferentes cargas.....	139
Figura A.4 Espectros de transmitancia de las películas de ZnFe ₂ O ₄ a diferentes cargas....	139

Índice de tablas

Tabla 1. Electrodo a base de Ferrita [59].	45
Tabla 2. Rendimiento PEC de foto-electrodos compuestos a base de ferrita [51].	46
Tabla 3. Valores tamaños de cristalito, densidad de dislocación y micro-estrés.....	74
Tabla 4. Análisis de composición elemental de las películas de BiVO ₄ (% atómico).....	81
Tabla 5. Potenciales de banda plana y densidad de portadores de las películas delgadas de BiVO ₄ no recocidas y recocidas a 180 y 200 °C.....	87
Tabla 6. Parámetros estructurales: D= Tamaño de cristal, E _g =Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ε=micro-strain y R= Rugosidad.....	90
Tabla 7. Parámetros electroquímicos: E _{FB} = potencial de banda plana y N _D = densidad de donantes.....	98
Tabla 8. Parámetros estructurales: D= Tamaño de cristal, E _g =Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ε=micro-strain y R= Rugosidad.....	101
Tabla 9. Electrochemical parameters: E _{FB} = Potencial de banda plana, and N _D = Carrier density. Colocar en español.....	107
Tabla 10. Parámetros estructurales: D= Tamaño de cristal, E _g =Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ε=micro-strain y R= Rugosidad.	111
Tabla 11. Parámetros electroquímicos: E _{FB} = Flat band potential y N _D = Carrier density. COLOCARLO EN ESPAÑOL.....	118
Tabla 12. Comparación de las muestras sintetizadas: D= Tamaño de cristal, E _g =Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ε=micro-strain y E _{FB} = potencial de banda plana N _D = Densidad de donantes.....	120

Nomenclatura y Acrónimos.

NOMENCLATURA	SIGNIFICADO
<i>HER</i>	Reacción de Evolución de Hidrógeno
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>OER</i>	Reacción de Evolución de Oxígeno
<i>UV-Vis</i>	Luz Ultra Violeta-Visible
<i>MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>MFA</i>	Microscopía de Fuerza Atómica
<i>h⁺</i>	Hueco
<i>FWHM</i>	Anchura a media altura
<i>FEOOH</i>	Óxido de Hierro III
<i>α</i>	Coefficiente de absorción
<i>e⁻</i>	Electrón
<i>EDS</i>	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
<i>PEC</i>	Celda Fotoelectroquímica
<i>E_{FB}</i>	Potencial de banda plana
<i>FTO</i>	Óxido de estaño dopado con flúor
<i>EIS</i>	Espectroscopía de impedancia electroquímica
<i>eV</i>	Electrón- Volt

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción general.

La densidad poblacional ha aumentado exponencialmente en los últimos años por lo cual la demanda en temas de recursos energético ha ido al alza. Se estima que el 87% de la energía que se produce a nivel mundial proviene principalmente de la quema de fuentes no renovables (carbón, petróleo y gas natural), el uso desmesurado de estos ha ocasionado serios problemas de contaminación [1]. De acuerdo al último reporte de cambio climático del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) el total global de gases de efecto invernadero ha aumentado en un 70 % entre 1970 y 2004. Además de que se espera que la demanda energética aumente un tercio del 2010 al 2035 según el World Energy Outlook 2011 por IEA (International Energy Agency) [2], esto hace necesario implementar sistemas energéticos que reduzcan las emisiones de efecto invernadero, mejorando las condiciones de vida sin poner en riesgo el planeta. Una de las alternativas para sustituir en un futuro a los combustibles fósiles y abastecer la necesidad energética de la humanidad, es el uso de hidrógeno como vector energético. Los últimos años se ha estudiado la división fotocatalítica y fotoelectroquímica del agua realizada por radiación solar para la producción de hidrógeno a gran escala, ya que el hidrógeno tiene un alto poder calorífico.

El hidrógeno tiene un poder calorífico superior a 121 kJ/mol (2.058 eV), equivalente a 2.4 veces el del metano (50 kJ/mol), y a casi tres veces el de la gasolina (44 kJ/mol). Además, el hidrógeno puede ser utilizado como portador de energía de las fuentes alternas, las cuales son intermitentes, tal es el caso de la energía solar, eólica, geotérmica y mareomotriz. Al ser transformadas en hidrógeno pueden ser almacenadas y utilizadas en el momento necesario para la generación de energía.

La investigación sobre la producción, almacenamiento y uso de hidrógeno como combustible o como portador de energía es de interés mundial. Un desafío clave es la producción eficiente de hidrógeno para satisfacer la demanda de hidrógeno a una escala de comercialización [3]. Se han realizado diversas investigaciones, por ejemplo: síntesis de materiales electrocatalizadores para la electrólisis del agua, celdas de combustible, síntesis de materiales para el almacenamiento de hidrógeno y síntesis de materiales semiconductores para la fotoelectrólisis del agua [4]. En este proceso los semiconductores deben ser estables, capaces de separar los componentes del agua utilizando la radiación solar, sin que sea necesario otro aporte de energía. Los semiconductores son materiales

que se comportan como conductor o como aislante dependiendo de la energía que incida en ellos, la cual idealmente es aportada por la luz del Sol.

Los factores que limitan considerablemente la eficiencia de la síntesis de combustible a partir de agua y luz son: (i) absorción de luz, (ii) separación y transporte de carga, y (iii) reacción química de superficie.

Por lo tanto, los esfuerzos se han concentrado en la solución de estos factores que limitan los rendimientos. Adicionalmente, para lograr un sistema altamente eficiente hay que vencer otros retos que no son menores, como los que se mencionan a continuación: la utilización de los fotones de longitud de onda más larga (pues los sistemas que presentan más alta eficiencia trabajan con la región ultravioleta del espectro), esto con vista a aumentar la eficiencia de la reacción en todo el espectro visible. Otro reto es aumentar el tiempo de vida y estabilidad de los materiales semiconductores.

1.2 Antecedentes.

Debido al creciente interés en la división fotocatalítica del agua, para la generación de hidrógeno se han publicado muchas investigaciones para esta aplicación.

La generación de hidrógeno solar tiene el potencial de ser una fuente de energía sostenible, ya que el hidrógeno podría utilizarse directamente como fuente de energía, como combustible o podría usarse para reducir el CO₂ para formar hidrocarburos o combustibles oxihidrocarbonados [5]. Una celda electroquímica convencional impulsada por paneles solares podría usarse para dividir el agua y producir oxígeno e hidrógeno, pero las pérdidas de energía en esta técnica deben minimizarse. Por ello, se busca aprovechar directamente la energía solar para generar hidrógeno por medio de la fotoelectrólisis, numerosos estudios de generación de hidrógeno por medio de celdas tipo PEC se han realizado. Esta sección resume algunos de los materiales más eficientes que han sido utilizados como fotoánodos y son de bajo costo, incluso son los más prometedores y que se han empleado hasta el momento.

TiO₂: Este material ha sido muy estudiado desde 1972, debido a que presenta algunas propiedades favorable, tales como ser fotoquímicamente estable bajo cualquier condición fuertemente ácidas o fuertemente básicas, es un material no tóxico y abundante en la tierra, sin embargo, debido a su amplio intervalo de banda (3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo), solo el 5% del espectro solar (predominantemente luz ultravioleta) puede ser absorbido, lo que conduce a un STH teórico máximo muy bajo eficiencia (cercano a 1.3% para anatasa y 2.2% para rutilo). Durante la última década, se han hecho muchos intentos de dopar TiO₂ con aniones o cationes para mejorar la absorción y ampliar su rango

de trabajo en la región visible. La banda de valencia de TiO_2 puede ser modificado mediante la introducción de especies no metálicas, como el carbono o nitrógeno, a través de la formación de estados intermedios, y la conducción la banda se puede modificar formando estados donantes debajo de ella mediante dopaje con iones de metales de transición 3d. Sin embargo, en la mayoría de estos ejemplos porque no hay un cambio fundamental en la banda prohibida, no hay cambios sustanciales [6].

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita): Es un fotoánodo con buena estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo, debido a su alta abundancia natural posee un valor de banda prohibida entre 1.9 y 2.32 eV, que permite la absorción de luz visible que puede conducir a un aumento en la eficiencia teórica de conversión solar a hidrógeno (STH). Sin embargo, la hematita tiene una baja movilidad de cargas lo que hace que la recombinación de los portadores sea alta. Una vida útil corta del portador de carga en el orden de picosegundos, una absorción relativamente baja con un coeficiente (del orden de 10^3 cm^{-1}), que requiere al menos 400-500 nm película gruesa para una óptima absorción de la luz lo que resulta en una longitud de difusión muy corta de 2 a 4 nm para los huecos y una cinética lenta de oxidación del agua, lo que conduce a una alta tasa de recombinación en la superficie debido a la acumulación de huecos en la interfaz [7] [8].

CdS: En teoría, la evolución fotocatalítica de H_2 y O_2 bajo irradiación de luz visible se puede lograr sobre CdS puro, debido a su ancho de banda prohibida relativamente estrecha de 2.4 eV y adecuada posición de la banda de conducción de 0.7 V y posición de la banda de valencia de +1.7 V frente a NHE ($\text{pH} = 0$). Aunque el material posee una larga longitud de difusión del portador de carga en el rango de micrómetros, su mala cinética de oxidación del agua conduce a la acumulación de huecos fotogenerados en la superficie, lo que resulta en fotocorrosión. Similar a CdS, los semiconductores del tipo II–VI (por ejemplo, CdS, CdTe, CdSe, ZnTe) también requieren una estrategia de estabilización o protección si se utiliza como fotoánodos para división de agua PEC. Las capas de pasivación de la superficie han sido ampliamente utilizadas para reducir la recombinación de carga en estados superficiales, aumentar la cinética de reacción y proteger el semiconductor de la corrosión química; esto ha sido resumido recientemente [9].

Compuestos del grupo III–V: Los semiconductores compuestos del grupo III-V, como GaAs e InP, y cuaternarios relacionados muestran cierto potencial para ser utilizadas en la división del agua PEC de acuerdo a los siguientes puntos: (1) poseen bandas prohibidas ideales y

estrechas para la absorción luz (1.42 eV para GaAs y 1.35 eV para InP); y (2) exhiben extraordinarias movilidades de portadores de carga (cargador). Uno de los primeros ejemplos de división de agua impulsada por energía solar utilizando materiales del grupo III-V fue informado por Turner et al., quienes fabricaron un dispositivo PV-PEC (fotovoltaico-electroquímico) monolítico para producción de hidrógeno con una impresionante eficiencia de STH del 12,6 % usando una celda en tándem que consta de una celda inferior de GaAs p/n conectada a una celda superior GaInP2 a través de una interconexión de diodo de túnel. Sin embargo, desde que se reportó esta cifra, el mismo grupo ha destacado el problema bastante común de poca o ninguna estandarización en medición de STH, que se manifestó en un subsiguiente reajuste de la eficiencia STH hasta el 9,3%. esta problemática su alta inestabilidad y elevado costo limitan sus aplicaciones [7] [10].

1.2.1 BiVO₄ en celdas tipo PEC.

El BiVO₄ es un material un semiconductor de tipo n compuesto por elementos relativamente abundantes en la tierra. Tiene una banda prohibida directa de 2.4 eV, con una posición de banda de conducción cercana a 0 V frente a NHE (pH = 0) y una posición de la banda de valencia +2.4 eV frente a NHE (pH = 0), y Kudo et al., informaron por primera vez sobre la oxidación fotocatalítica del agua en presencia de reactivos de sacrificio. La fotocorriente máxima teórica y la eficiencia STH de BiVO₄ es de 7.4 mA/cm² a 1.23 V frente a RHE y, sin embargo, la reacción de evolución de oxígeno (OER) tiene una barrera de energía más alta que la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y, por lo tanto, catalizar la OER es beneficioso. Se están investigando diferentes vías para catalizar la reacción OER en el ánodo, como un catalizador activado por la propia corriente (electrocatalizador) o uno activado por fotones (fotocatalizador) [11].

Se han realizado diversas investigaciones con el BiVO₄ como el trabajo reciente del grupo de Ager en donde se demostró que la densidad corriente fotoeléctrica del BiVO₄ sin dopar depositado por pulverización catódica puede alcanzar 0.5 mA/cm² y por dopaje con molibdeno obtuvieron una densidad de corriente de 3.5 mA/cm² usando también un eliminador de huecos (Na₂SO₃) en la solución electrolítica [12].

Murilo F. Gromboni et al., obtuvieron películas de BiVO₄ en un método de dos pasos, primero depositaron el óxido de vanadio (V₂O₅) sobre sustratos de titanio, consecuentemente realizaron una impregnación de especie de Bi⁺³ y posteriormente realizaron una oxidación a 400 °C obteniendo densidades de corriente de 0.3 mA/cm² a 1.23 V frente a RHE [13].

C. Zhou et al., introdujeron litio como dopante intersticial en los fotoánodos de BiVO_4 cristalino, con la ayuda de deposición láser pulsada (PLD). La caracterización del transporte de estado sólido demuestra una mayor densidad de portadores y conductividad electrónica que el BiVO_4 prístino debido al dopaje de litio intersticial, que también aumentó la eficiencia de conversión de fotón a corriente hasta en un 20% para la división del agua solar obteniendo densidades de corriente de 0.7 mA/cm^2 a 1.23 V a RHE [14].

Pooja Sharma et al., informaron la preparación de BiVO_4 nanoporoso sobre sustratos FTO mediante un enfoque químico húmedo junto con la técnica de recubrimiento por inmersión. Obteniendo la fase de scheelita monoclinica, realizaron estudios fotoelectroquímicos de las películas delgadas en un sistema de potenciostato de tres electrodos, iluminado bajo una fuente de diodo emisor de luz (LED) visible de intensidad 100 mW/cm^2 . La película delgada BiVO_4 de 10 capas optimizada con un espesor promedio de $\sim 300 \text{ nm}$ muestra una densidad de fotocorriente óptima de 0.67 mA/cm^2 a 1.23 V frente a RHE y una eficiencia de fotoconversión del 0.4% a 1.23 V frente a RHE [15].

Adriano Sacco obtuvo películas delgadas de vanadato de bismuto por el método de Dip-coating con espesores que oscilan entre 60 y 210 nm , dependiendo del número de recubrimientos por inmersión. La caracterización estructural y óptica de las películas mostraron que se obtuvo una fase monoclinica tipo scheelita en todas las muestras, con tamaños de cristal de 24 a 65 nm con anchos de banda prohibida correspondientes entre 2.55 y 2.35 eV . Una densidad máxima de fotocorriente de aproximadamente 0.57 mA/cm^2 a 1.23 V frente a RHE [16].

Hilliard et al., propusieron una metodología de recubrimiento por inmersión sobre sustratos FTO, los fotoánodos exhiben una fotocorriente de hasta 2.1 mA/cm^2 con una eficiencia farádica promedio del 85% para reacciones evolución de oxígeno, obtuvieron una fase monoclinica y un espesor óptimo de 75 nm y un ancho de banda prohibida de 2.5 eV [17].

Haibo Gong et al., depositaron películas delgadas de vanadato de bismuto fotoactivo (BiVO_4) mediante pulverización catódica a partir de Bi y V. Alcanzando una fotocorriente de 1.2 mA/cm^2 , observando que la alta porosidad mejoró la inyección de huecos al electrolito [18].

Los fotoánodos de BiVO_4 pueden alcanzar más de 3.3 mA/cm^2 con una irradiación de 100 mW/cm^2 a 1.23 V frente a RHE, se ha observado que cuando se modifica por dopaje, con cocatalizadores o capas ultrafinas, muestra un rendimiento de hasta de 5 mA/cm^2 [19].

Zhong et al., desarrolló películas de BiVO_4 en un método de dos pasos, primero depositaron óxido de bismuto (BiO) sobre vidrio conductor ITO por electrodeposición usando ácido acético como disolvente y p-Benzoquinona como electrolito soporte, posteriormente

oxidaron con diacetilacetato de vanadilo ($\text{VO}(\text{acac})_2$) durante dos horas con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para obtener BiVO_4 , obteniendo morfologías de granos de tamaños entre 300 nm que en la superficie daban la apariencia de agujas alineadas en una dirección, en todas las muestras se hizo presente la fase monoclinica obteniendo una densidad de corriente de $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ [20].

Yang Liu et al., Ligang Xia et al., prepararon un fotoánodo de BiVO_4 con un crecimiento preferencial en el plano (040) mediante un método de deposición de baño químico mejorado, donde se usó NaCl para inducir la exposición de los planos (040). El rendimiento fotoelectroquímico del fotoánodo BiVO_4 sintetizado con crecimientos preferenciales en el plano (040) mejoró notablemente en comparación con el fotoánodo sin exposición a dichas faceta. Obtuvieron una densidad de fotocorriente ($1.26\text{ mA}/\text{cm}^2$ a 1.23 V frente a RHE) bajo luz solar AM1.5G simulada, y la eficiencia de conversión de fotón a corriente incidente es superior al 35% a 400 nm [21].

Yao Xin et al., utilizó un método sencillo de síntesis de descomposición metal-orgánica para producir fotoánodos de BiVO_4 dopados con Mo. Se exploraron e incorporaron múltiples modificaciones para mejorar el rendimiento del fotoánodo. Se preparó con éxito un fotoánodo de área grande ($5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) con todas las modificaciones. El fotoánodo resultante dio lugar a una densidad de fotocorriente inicial de $2.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ a 1.23 V [22].

Una de las problemáticas que representa el BiVO_4 es la cinética lenta con respecto a las reacciones de evolución de oxígeno (OER), para contrarrestar esta desventaja se ha estudiado un acoplamiento con materiales eficientes en estas reacciones.

Recientemente, los óxidos de hierro en forma pura o mezclados con otros óxidos metálicos han sido reportados como catalizadores para las reacciones de evolución de oxígeno.

Se ha desarrollado una técnica para reducir el $\text{Fe}(\text{VI})$ a $\text{Fe}(\text{III})$ para sintetizar óxido de Hierro sobre óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Se demostró que los electrodos a base de estos materiales fueron usados eficientemente como ánodos estables que oxidan el agua a $\text{pH} = 13$ para producir densidades de corriente de $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ a un sobrepotencial de 550 mV [23].

Kim y Choi mejoraron la separación electrón-hueco en fotoánodos de BiVO_4 a través de la nanoestructuración y disminuyeron las pérdidas de recombinación en la interfase $\text{BiVO}_4/\text{electrolito}$ mediante la deposición de dos capas catalíticas diferentes (FeOOH y NiOOH), lo que aumentó la eficiencia de inyección huecos a la solución, la densidad de fotocorriente obtenida fue de $2.73\text{ mA}/\text{cm}^2$ a 0.6 VRHE . Ésto se atribuyó a la combinación de dos factores beneficiosos: (i) la capa de FeOOH redujo la recombinación en la interfase $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$, mientras que (ii) el NiOOH redujo la caída potencial en la capa de Helmholtz

en la interfaz NiOOH/solución cambiando catódicamente el potencial de banda plana BiVO₄ (que también desplaza la fotocorriente de inicio a potenciales más negativos). Específicamente, el material de FeOOH/NiOOH ha sido reportado como uno de los mejores catalizadores de evolución de oxígeno para el BiVO₄ debido a su cinética superficial para la oxidación del agua [24].

1.3 Planteamiento del Problema.

Los fotoánodos que se han utilizado en sistemas electroquímicos generalmente son semiconductores a base de materiales que solo absorben radiación ultravioleta que corresponde únicamente al 5 % del espectro electromagnético, como lo son el ZnO o el TiO₂, lo que reduce las aplicaciones y las eficiencias en este tipo de sistemas, otro tipo de material que ha sido utilizado es el CdS, sin embargo, tiene la desventaja de ser un material tóxico, también se ha intentado utilizar semiconductores a base de GaAs e InP pero tienen el inconveniente de ser inestables en sistemas acuosos.

Una de las principales problemáticas para poder desarrollar sistemas PEC son los materiales con los que se fabrican este tipo de celdas, por lo que una nueva rama de la investigación se enfoca en materiales que sean fotoactivos en la mayor parte del espectro posible y su grado de contaminación sea nulo, a la vez que sean asequibles.

1.4 Justificación.

Desde su identificación en 1998 como un fotocatalizador activo, el BiVO₄ ha surgido como un candidato prometedor para la disociación fotoelectroquímica del agua, así como para la degradación de contaminantes orgánicos [25]. La principal ventaja de BiVO₄ es su capacidad de utilizar la luz visible en lugar de irradiación de luz ultravioleta, siendo el BiVO₄ con estructura monoclinica el que presenta una mayor absorción en la región visible del espectro electromagnético con un ancho de banda prohibida (E_g) de 2.4 eV, presentando ésta una mayor actividad fotocatalítica. Además, la posición del borde de la banda de conducción de BiVO₄ se encuentra favorablemente ubicada, ya que casi coincide con el potencial de evolución termodinámica del hidrógeno [26] [27]. Estos factores son esenciales para lograr una corriente operativa general alta y eventualmente podrían conducir a una mayor eficiencia STH (solar a Hidrógeno).

Además de que este material tiene un alta actividad fotocatalítica para la evolución de oxígeno comparado con otros semiconductores en condiciones similares, es un material abundante y la no toxicidad de sus constituyentes hacen que el vanadato de bismuto sea

de bajo costo, sin embargo este semiconductor presenta bajas eficiencias debido a la movilidad lenta de las cargas fotogeneradas que produce del 60 al 80 % de la recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados antes de llegar a la interface. Es por ello que se ha buscado la manera de hacer más eficientes las celdas basadas en este material a través de la modificación de la superficie [28] [29], dopaje [30] y desarrollando heterouniones con otro material [31] [32].

Un material semiconductor catalítico tipo n a base de hierro como la $ZnFe_2O_4$ ha surgido recientemente como un material prometedor para el fotoánodo en una celda tipo PEC debido a su banda prohibida más pequeña y buena estabilidad química, así como su abundancia en la tierra, no toxicidad y fácil procesabilidad [33]. Se han demostrado en otros trabajos como el de Hou et al., donde informaron que la actividad PEC del ánodo podría ser altamente mejorada después de modificarla con nanotubos compuestos de $ZnFe_2O_4/TiO_2$ por método electroquímico, Kenneth et al., también demostró que el electrodo compuesto de $Fe_2O_3/ZnFe_2O_4$ muestra una mejora significativa en la respuesta de fotocorriente en comparación con el electrodo prístino de Fe_2O_3 hasta del 15 % [26]; Arif demostró que la división solar del agua en una celda PEC tuvo una mejora notable al usar el ánodo $AuNP/ZnFe_2O_4/ZnO$ hasta 1.85 mA/cm^2 [34].

Por lo tanto, el $ZnFe_2O_4$ podría ser un material prometedor utilizado en una heteroestructura con el $BiVO_4$ para desarrollar un fotoánodo en una celda tipo PEC.

1.5 Preguntas de investigación.

- 1 ¿Cómo se podría mejorar la cinética lenta de las reacciones de evolución de oxígeno del $BiVO_4$?
- 2 ¿Cómo se podría minimizar el efecto de recombinación en el material seleccionado?
- 3 ¿Qué efectos tienen las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas en la respuesta electroquímica del material?
- 4 ¿Qué efecto puede tener utilizar una heteroestructura entre el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ en la fotocorriente generada?

1.6 Objetivo General.

Desarrollar y evaluar películas de $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ como fotoánodo para una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno.

1.6.1 Objetivos específicos

- ❖ Depositar películas de BiVO_4 por el método de electrodeposición en sustratos FTO.
- ❖ Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas de BiVO_4 .
- ❖ Realizar la evaluación electroquímica de las películas BiVO_4 .
- ❖ Depositar películas de ZnFe_2O_4 por el método de electrodeposición en sustratos FTO.
- ❖ Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas de ZnFe_2O_4 .
- ❖ Realizar la evaluación electroquímica de las películas ZnFe_2O_4 .
- ❖ Depositar películas de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ por el método de electrodeposición en sustratos FTO.
- ❖ Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$.
- ❖ Realizar la evaluación electroquímica de las películas delgadas.

1.7 Hipótesis.

El desarrollo de un fotoánodo con los materiales de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ favorece un mejor desempeño fotoelectroquímico que las películas por si solas de BiVO_4 , al propiciarse un efecto cascada mejorando el transporte de portadores de carga y en consecuencia la reacción de evolución de oxígeno.

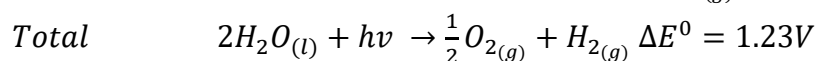
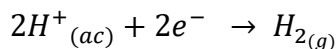
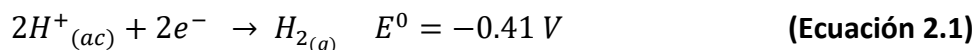
Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Fotelectrólisis.

Las celdas fotoelectroquímicas se basan en semiconductores que absorben la energía del sol para luego producir una corriente eléctrica que permite la electrólisis del agua.

La reacción global para la disociación del agua por fotelectrólisis se compone por dos semirreacciones complementarias, la reacción de evolución de hidrógeno, “HER”, (Ec. 2.1) y la correspondiente reacción de evolución de oxígeno, “OER”, (Ec. 2.2), ambas mostradas a continuación en medio ácido [35]:



Para que pueda producirse la reacción de oxidación-reducción del agua descrita antes, la energía libre del par electrón-hueco fotogenerado debe ser suficientemente alta como para superar la separación energética entre los niveles de energía de las especies reductoras y oxidantes (H^+/H_2 y O_2/H_2O , respectivamente), dicha separación corresponde teóricamente a 1.23 eV. De igual modo, los niveles de energía libre de los portadores deberían ser menor que O_2/H_2O y mayor que H^+/H_2 . Esto implica que la posición de la banda de conducción del material debe estar por encima de la energía del par redox H^+/H_2 y, por su parte, la posición de la banda de valencia por debajo del par redox O_2/H_2O tal como se observa en la Figura 2.1 [36]. En la práctica, hace falta un aporte energético adicional (sobrepotencial) que induzca a los portadores de carga a la generación de hidrógeno y oxígeno compensando todas las posibles pérdidas de energía de la reacción [37].

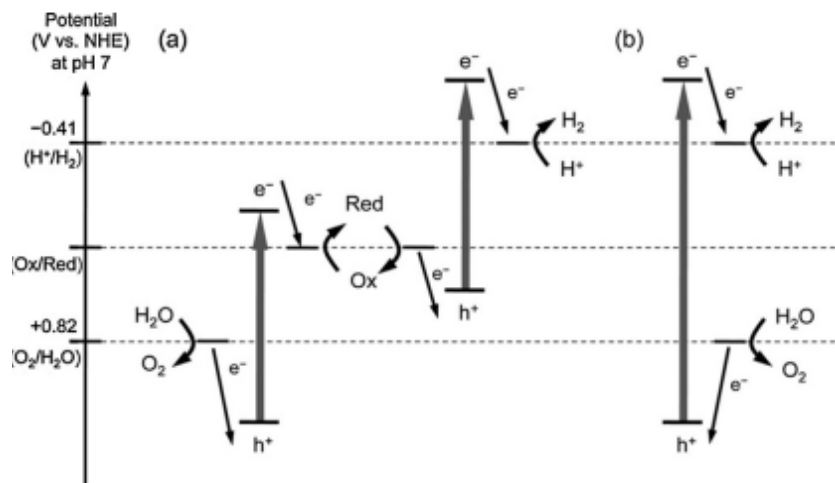


Figura 2.1 Diagramas esquemáticos de energía de los sistemas fotocatalíticos de separación de agua: (a) un paso y (b) dos pasos [36].

Para lograr esto, se deben utilizar semiconductores que tengan un ancho de banda de energía prohibida de por lo menos este voltaje y que engloben a los potenciales de oxidación y reducción del agua dentro de su intervalo de la banda de valencia y conducción (ya que van a estar en contacto con ella), según se muestra en la Figura 2.2.

La separación de bandas no es el único factor importante para la elección del semiconductor, pues también es sumamente importante su capacidad para permitir el movimiento de electrones y huecos hacia la interface semiconductor-agua, donde podrán ser aprovechados para las reacciones electroquímicas. Es por esto que los semiconductores son utilizados en la forma de película delgada lo que disminuye la distancia que los huecos y electrones tendrán que recorrer, pues de lo contrario, estos pares electrón-hueco podrían recombinarse, reduciendo el flujo eléctrico y consecuentemente afectando el proceso de electrólisis.

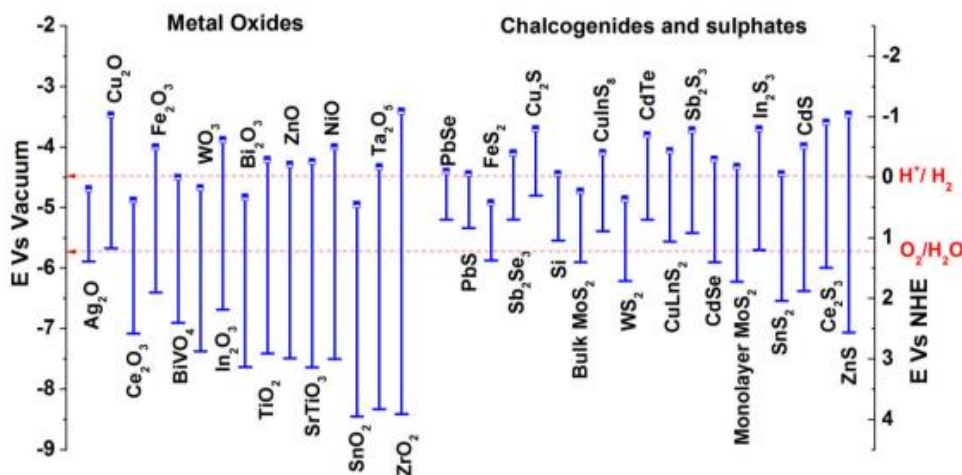


Figura 2.2 Posición de las bandas de diversos semiconductores que se encuentran en contacto con el agua [29].

2.2 Producción de hidrógeno a partir de radiación solar: División fotoelectroquímica (PEC) del agua.

La fotoelectrólisis es un método hacia la producción verdaderamente sostenible de hidrógeno. La descomposición fotoelectroquímica del agua para la generación de hidrógeno es un método respetuoso con el medio ambiente a base de recursos naturales renovables y aparentemente ilimitados como el agua y la energía solar. La producción de hidrógeno a partir del proceso de fotoelectrólisis del agua con el empleo de luz solar se demostró por primera vez en 1972 por Fujishima y Honda en una celda PEC, utilizando un semiconductor de tipo n (TiO_2) como fotoánodo, desde este último informe utilizando electrodos de TiO_2 bajo irradiación de luz visible se han hecho grandes esfuerzos para proponer un sistema eficiente para la división de la molécula de agua y también desarrollar nuevos materiales que puedan ser utilizados como foto-electrodos.

El método fotoelectroquímico para la división del agua ofrece varias ventajas importantes:

- (i) Capacidad de producir hidrógeno y oxígeno en compartimentos separados.
- (ii) Mayor eficiencia en la conversión de energía solar a hidrógeno.
- (iii) Facilidad de retirar el material fotoactivo del agua.

Se observa en la figura 2.3, un sistema fotoelectroquímico de producción de hidrógeno con un semiconductor tipo n sensible a la luz como electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino, ambos sumergidos en un electrolito acuoso. Con la exposición a la luz solar, los fotones crean pares electrón-hueco (e^- , h^+) fotogenerados en el semiconductor como se explicó en la sección anterior, los cuales pueden interactuar electroquímicamente con especies iónicas en solución en la interface sólido/líquido, los huecos fotogenerados impulsan la reacción de evolución de oxígeno en la superficie del ánodo, mientras que los electrones conducen la reacción de desprendimiento de hidrógeno en la superficie del cátodo [38].

La Figura 2.3a representa un sistema con fotoánodo donde los huecos se inyectan en solución de la superficie del semiconductor para la evolución de oxígeno, mientras que los electrones foto-excitados son transportados al contraelectrodo en el que se desprende hidrógeno.

Por el contrario, en los sistemas con fotocátodo semiconductores tipo p (Figura 2.3b), los electrones se inyectan en la solución y el hidrógeno se desprende en la superficie del semiconductor, mientras que el oxígeno evoluciona en el contraelectrodo.

En los últimos años ha surgido una forma atractiva para tener una mejor absorción de longitudes de onda de luz visible en un sistema PEC sin aplicar un sesgo externo esto consiste en introducir sistemas "tándem", el cual consiste en un electrodo semiconductor de tipo n con un tipo p apropiado para las reacciones redox necesarias en la foto división de la molécula de agua.

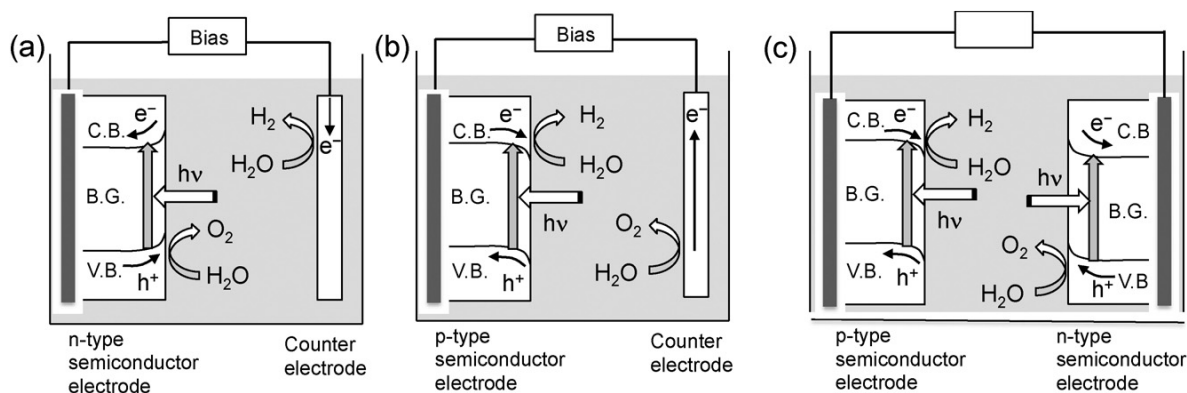


Figura 2.3 Sistemas fotoquímicos de división de agua: a) Fotoánodos semiconductor tipo n, b) Fotocátodo semiconductor tipo p y c) Sistema tándem [38].

El trabajo pionero de Fujishima y Honda en 1972 mostró que la generación de hidrógeno a través de la división de la molécula de agua empleando luz visible era posible en un electrodo semiconductor. Sin embargo, 43 años después, aún no se logra un sistema eficiente y estable para la división de la molécula de agua con el empleo de luz visible. Actualmente la preocupación principal en la división PEC del agua radica en lograr la eficiencia y estabilidad adecuada de los materiales fotoactivos [36].

2.3 Celdas tipo PEC.

La producción de hidrógeno fotoelectroquímico solar (PEC) es una de las tecnologías prometedoras que podría proporcionar un portador de energía limpia, rentable y de producción nacional aprovechando los 120,000 TW de radiación que continuamente irradian la superficie de la tierra. El concepto de división de agua PEC para la producción de hidrógeno ha sido investigado durante décadas, con la primera demostración en 1972 por Fujishima y Honda. En 1998, Khaselev y Turner, demostraron una eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno del 12.4%, destacando el gran potencial en celdas fotoelectroquímicas que combinan la recolección de energía solar y la electrólisis del agua en un solo dispositivo. Básicamente, cuando el dispositivo de semiconductores PEC con un conjunto de propiedades se sumerge en un electrolito acuoso y se irradia con luz solar, la energía del fotón se convierte en energía electroquímica, que puede dividir directamente el agua en hidrógeno y oxígeno (energía química). Así, la energía solar intermitente se

convierte en una forma de energía inherentemente más almacenable. La división de agua solar de PEC es un proceso poderoso pero complejo. Para que la descomposición fotoelectroquímica directa del agua ocurra de manera eficiente y sostenible, se deben cumplir varios criterios clave simultáneamente: el sistema de semiconductores debe generar un voltaje suficiente después de la irradiación para dividir el agua, el ancho de banda debe ser lo suficientemente pequeña como para absorber una porción significativa del espectro solar, los potenciales de borde de banda en las superficies deben extenderse a los potenciales redox de hidrógeno y oxígeno, el sistema debe exhibir estabilidad a largo plazo contra la corrosión en electrolitos acuosos y, finalmente, la transferencia de carga desde la superficie del semiconductor a la solución debe ser fácil para minimizar las pérdidas de energía, debido al exceso de potencial cinético y selectivo para la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Actualmente ningún sistema de materiales rentable satisface todos los requisitos técnicos enumerados anteriormente para la producción práctica de hidrógeno.

Si bien la investigación y el desarrollo continúan para descubrir materiales con características masivas e interfaciales que cumplan con estos criterios, aún se necesitan avances en la ciencia de los materiales y la electroquímica interfacial.

La Figura 2.4 ilustra procesos fundamentales en un dispositivo PEC para el ejemplo de un sistema de dos electrodos que contiene un solo fotoánodo absorbente. Los fotones entrantes ($h\nu$) generan electrones (e^-) y huecos (h^+) con una eficiencia η . Los electrones y huecos fotogenerados se separan y viajan a través del semiconductor en direcciones opuestas; los huecos conducen las reacciones OER en la superficie del electrodo de trabajo semiconductor. Simultáneamente, los electrones son conducidos al contacto óhmico posterior y a través de una conexión eléctrica a la superficie del contraelectrodo para impulsar la reacción de evolución de Hidrógeno (HER) [39].

En la Figura 2.4 se presentan los requisitos energéticos para la división del agua, para una celda tipo PEC, además de los requisitos termodinámicos se necesitan sobrepotenciales para la evolución de oxígeno e hidrógeno y para poder minimizar estos sobrepotenciales el punto clave es hacer eficientes estos dispositivos.

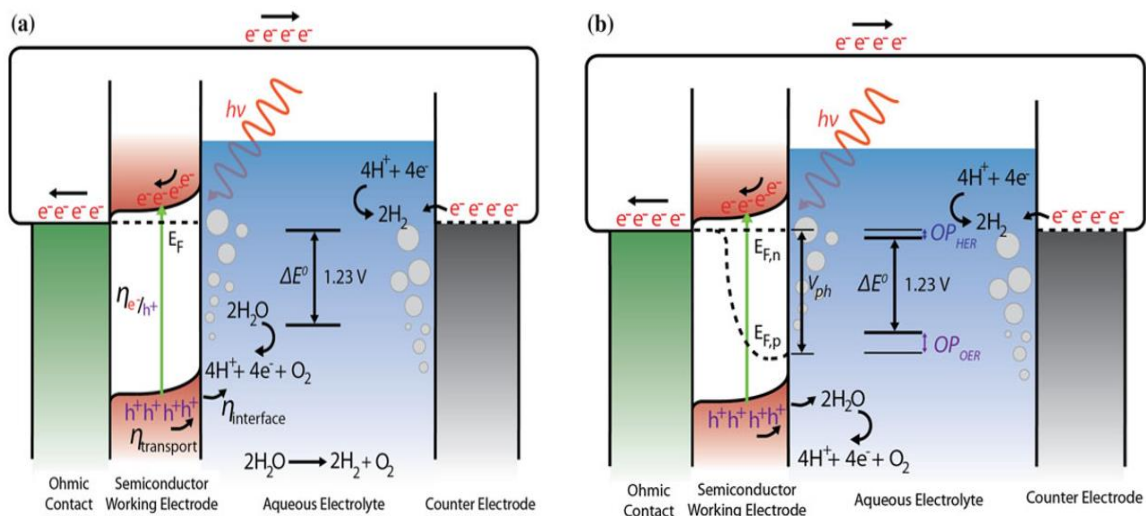


Figura 2.4. Estructura de bandas de un semiconductor tipo n para un fotoánodo en una celda fotoelectroquímica: a) Ilustración de los procesos de irradiación del fotón y b) Formación de los pares hueco-electrón, transporte de carga y reacciones interfaciales [39].

Las pérdidas entrópicas asociadas con los electrones y huecos fotogenerados también deben considerarse. La fuerza impulsora real para la división del agua se representa como un fotovoltaje (V_{ph}) que, como resultado de las pérdidas (derivadas de factores como la emisión espontánea, la captura de luz incompleta y la recombinación no radiactiva), siempre es menor que el ancho de banda prohibida del semiconductor. Factores adicionales como la alineación no ideal de la estructura de la banda pueden reducir aún más el fotovoltaje disponible. El fotovoltaje en el semiconductor es la diferencia de potencial entre los niveles cuasi-Fermi de electrones ($E_{F,n}$) y los huecos ($E_{F,p}$) bajo iluminación, particularmente en la interfaz semiconductor-líquido. Un requisito más conservador para la división del agua sin asistencia es que el fotovoltaje (compensado por las pérdidas excesivas de potencial) debe permitir que los niveles cuasi-Fermi bajo iluminación se extiendan entre los potenciales redox OER y HER. El ancho de banda prohibida del material semiconductor es un factor clave en la eficiencia de conversión de PEC solar a hidrógeno (eficiencia global de conversión de energía solar a energía química, hidrógeno, denominada como "Solar-To Hydrogen" STH). Este parámetro es ampliamente utilizado que permite evaluar la capacidad de los materiales para ser utilizados en procesos de conversión de energía y determinar si un material es apto o no para la generación de hidrógeno.

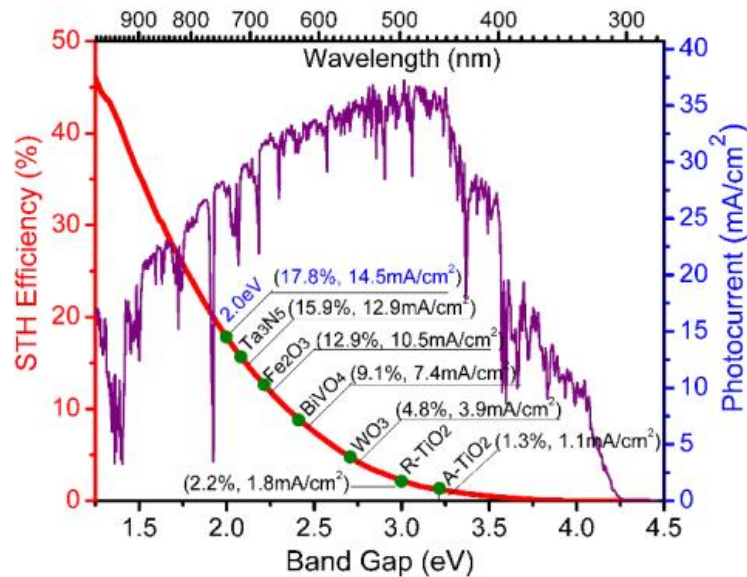


Figura 2.5 Eficiencia de conversión teórica máxima de solar a hidrógeno (STH) (eje izquierdo) y fotocorriente (eje derecho) en función del intervalo de banda del material [40].

En la Figura 2.5 se presenta una gráfica que muestra la dependencia entre las máximas eficiencias STH teóricas y la densidad de fotocorriente con respecto al ancho de banda prohibida de algunos materiales [40]. Aunque la gráfica solo representa un límite óptico (suponiendo que todos los fotones solares se capturen y se conviertan sin pérdida de eficiencia adicional), aún ilustra el importante papel que juega el ancho de banda prohibida en la determinación de la eficiencia teórica, y sirve para guiar a los investigadores hacia materiales que maximicen la absorción. Sin embargo, es importante enfatizar que el valor del ancho de banda prohibida por sí solo es insuficiente para describir la capacidad de división del agua, Si el fotovoltaje desarrollado por la separación de la banda de semiconductores es insuficiente para superar las barreras termodinámicas y las pérdidas excesivas de potencial, no se producirá la división del agua y no se podrá definir la eficiencia de STH [39].

2.4 Interface semiconductor-electrolito.

Entender los fenómenos que ocurren en la interface semiconductor/electrolito es una tarea muy compleja, ya que requiere conocer las características de los portadores de carga tanto del semiconductor como del par redox. Cuando un foto-electrodo se sumerge en una determinada solución, se establecen regiones bien definidas tanto en el sólido como en la fase líquida, donde el potencial eléctrico varía según la distancia al foto-electrodo. Se sabe que la energía media de los electrones en el semiconductor (determinada por el valor del nivel de fermi (EF) es mayor que la de los niveles electrónicos libres de la especie oxidante del par redox en disolución, por tanto, se producirá una transferencia espontánea de electrones desde el semiconductor hacia los niveles vacíos de la especie oxidante hasta que

se alcance el equilibrio, que ocurre cuando se igualan el EF del semiconductor y el EF (redox) del electrolito. Es posible definir el nivel de Fermi, desde un punto de vista termodinámico, como el potencial electroquímico de los electrones en el sólido. De esta manera, para alcanzar el estado de equilibrio eléctrico los electrones fluirán hasta igualar su potencial electroquímico entre el sólido y la solución.

Una de las regiones que se originan corresponde a la **capa de Helmholtz**, que se encuentra comprendida entre la superficie del foto-electrodo y el plano formado por los iones más próximos a la superficie del sólido. Otra región corresponde a la **capa difusa**, que se encuentra inmediatamente después de la de Helmholtz [41] (Figura 2.6), y es consecuencia de la diferencia de concentración de ciertas especies entre la solución cercana al foto-electrodo respecto al seno del líquido.

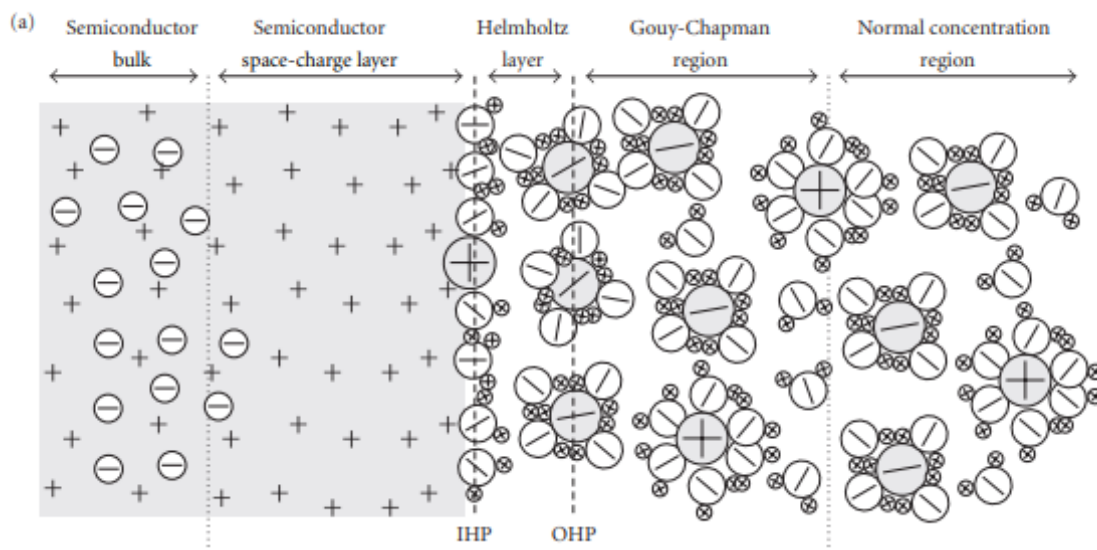


Figura 2.6 Vista esquemática de las doble capas eléctricas en la interfaz electrolito/semiconductor de tipo n [41].

La última región se encuentra dentro del foto-electrodo y se denomina película de espacio de carga (SCL, por sus siglas en inglés). Se debe a la acumulación de cargas en la superficie del sólido, haciendo que el potencial en dicha región difiera de la del seno del material, lo que da lugar al desdoblamiento de las bandas o niveles de energía del semiconductor. Debido a la formación del espacio de carga, el potencial al que se encuentran tanto la banda de conducción como la de valencia en el seno del material difiere a los valores de esta banda en la superficie del foto-electrodo a este fenómeno se le conoce como desdoblamiento de bandas ya que las bandas se curvan este doblamiento está relacionado directamente con el potencial en reposo medido en circuito abierto en configuración de tres electrodos (**VOC**) figura 2.7. El ancho de banda prohibida no cambia debido a que la variación relativa de ambos parámetros en el seno y en la superficie del sólido es la misma.

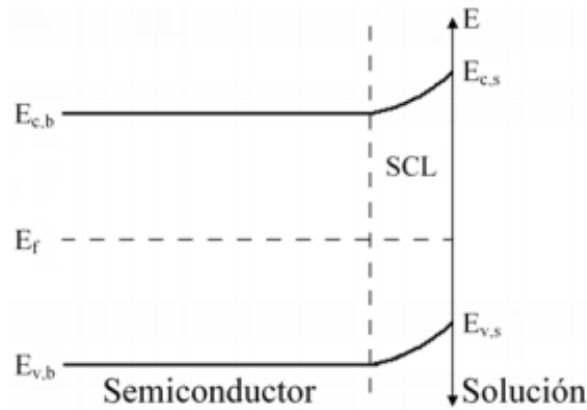


Figura 2.7 Espacio de carga (SCL) y desdoblamiento de bandas producido al sumergir un foto-electrodo a base de un semiconductor de tipo-n en una determinada solución [41].

Cuando la superficie del sólido es enriquecida con huecos y des poblada de electrones (semiconductor tipo-p), las bandas se desdoblán hacia abajo, como en el caso de la figura 2.8, en caso contrario (semiconductor tipo-n), las bandas se desdoblán hacia arriba [42].

En definitiva, es posible afirmar que en una celda fotoelectroquímica tienen lugar distintos procesos físico-químicos una vez que el material semiconductor se pone en contacto con un electrolito. En la interfase semiconductor-electrolito, los niveles de Fermi de ambos medios tienden a llegar a un estado de equilibrio. Todas las subsecuentes reacciones fotoelectroquímicas están influenciadas en gran parte por lo que sucede en la unión semiconductor-electrolito.

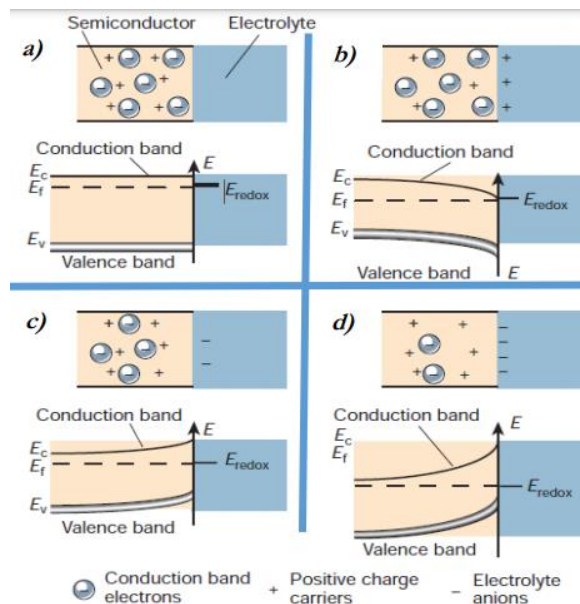


Figura 2.8 Niveles electrónicos de energía en la interfase de un semiconductor tipo “n” y un electrolito con un par redox: a) Situación de bandas planas donde no existe región de carga espacial en el semiconductor, b) Región de acumulación (exceso de electrones inyectados en el sólido, donde se observa un doblamiento hacia debajo de las bandas de energías del semiconductor en la interfaz y c) Región de agotamiento (exceso de cargas positivas, agotamientos de electrones porque han salido al electrolito [42].

Una vez alcanzado el equilibrio en la unión semiconductor/electrolito, dentro la celda fotoelectroquímica, la reacción de fotogeneración de hidrógeno a través de la disociación de una molécula de agua se inicia con la absorción de la luz por el material semiconductor, lo que origina la formación de portadores de carga, pares electrón-hueco (e^-/h^+). Las cargas que forman este par se separan debido al campo eléctrico generado en la zona de carga espacial del semiconductor, de modo que el e^- es impulsado hacia el circuito externo y el h^+ hacia la superficie, a la interfase con el electrolito, se lleva a cabo la transferencia de carga, en el cual los electrones que llegan a la banda de conducción se desplazan por el circuito externo en dirección del cátodo (en caso de materiales tipo n, que sirven de fotoánodo), lugar donde se produce la reacción de reducción de agua, formando el H_2 . Para completar la reacción de oxidación-reducción (redox), los huecos fotogenerados oxidan el agua, liberando O_2 (Figura 2.9) [35].

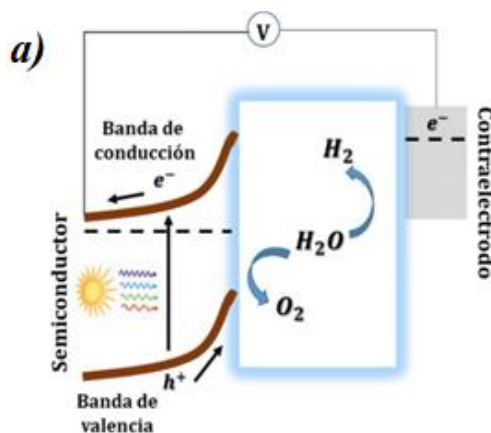


Figura 2.9 esquema de funcionamiento de una celda PEC [35] .

2.5 Potencial de banda plana en un foto-electrodo.

Como se mencionó con anterioridad el grado de desdoblamiento de las bandas es directamente afectado por la aplicación de un potencial externo, dado que las cargas se moverán de acuerdo a dicho campo. Este desdoblamiento de las bandas se debe a la acumulación de cargas en la superficie, cuantas más cargas se acumulen más se desdoblaran las bandas, por ejemplo si se dispone de una matriz donde se encuentran huecos acumulados en la superficie del foto-electrodo y si a éste se le perturba externamente colocándolo a un potencial más bajo (más catódico) que el de su situación de equilibrio, algunos huecos migrarán hacia el contraelectrodo a través del circuito externo, perdiendo huecos la superficie del foto-electrodo. Esto conlleva a una pequeña disminución del desdoblamiento de las bandas. Si el potencial aplicado se vuelve cada vez más catódico, más huecos migrarán hacia el contraelectrodo, lo que implica una disminución aún mayor en el desdoblamiento de las bandas. Existirá un único potencial al

que la banda de valencia y de conducción entre el seno y la superficie del material se igualen, es decir, que existe solo un potencial al que no hay cargas acumuladas en la superficie del semiconductor. Por lo tanto, a dicho potencial no hay espacio de carga y por ende las bandas no se desdoblan.

Este potencial se denomina “potencial de banda plana, E_{FB} , o flat band potential, V_{fb} , por sus siglas en inglés” y resulta de gran interés, dado que se trata de un parámetro íntimamente relacionado con el rendimiento en la foto-descomposición del agua por parte de un semiconductor.

Cuando se aplica un potencial igual al “potencial de banda plana” no existe desdoblamiento de bandas, cuando el potencial aplicado es mayor a éste ($V_{ap} > V_{fb}$) las bandas se desdoblarán hacia arriba y a potenciales aplicados menores ($V_{ap} < V_{fb}$) se desdoblarán hacia abajo figura 2.10 [43].

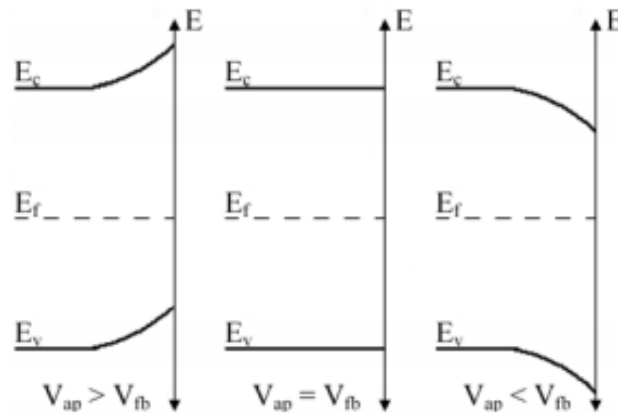


Figura 2.10 Desdoblamiento de las bandas según un determinado potencial aplicado (V_{ap}) mayor, igual o menor que el “potencial de banda plana” (V_{fb}) [35].

Cuando el foto-electrodo absorbe radiación de longitud de onda adecuada para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción, se crean dos entidades capaces de transferir cargas, un electrón y un hueco. Estas cargas pueden combinarse eliminando su energía en forma de calor o emitiendo un fotón, restando rendimiento en el proceso de foto-descomposición del agua la absorción de energía electromagnética se lleva a cabo en la superficie expuesta a la radiación del semiconductor, región del espacio de carga. El campo eléctrico de dicha región promueve la separación de estas cargas es por ello que dicho espacio resulta importante en lo que respecta al rendimiento de un semiconductor, dado que un elevado valor del “potencial de banda plana” permitirá una mayor separación de portadores de carga que un V_{fb} pequeño, mejorando la respuesta foto-electroquímica del sistema. Si se aplicase sobre el foto-electrodo un potencial igual al “potencial de banda plana” mientras se irradie con una determinada fuente, no se observaría ninguna respuesta

ante la presencia de la radiación, dado que el sólido no dispone de un campo eléctrico sobre su superficie que permita separar el electrón del hueco, que se atraen fuertemente por fuerzas de carácter electrostáticas. En el caso de un semiconductor de tipo-n (como en el caso del TiO_2) el campo eléctrico en la región de espacio de carga es tal que canaliza los huecos hasta la solución (donde oxidan al agua) y a los electrones hacia el seno del semiconductor hasta recorrer el circuito eléctrico externo para finalmente reducir al agua en el contraelectrodo. Lo inverso sucede para un material semiconductor de tipo-p.

2.6 Requerimientos para el desarrollo de un foto-electrodo.

Existen criterios generales que deben cumplir los materiales para ser considerados adecuados para la foto generación de hidrógeno mediante Foto electrólisis (y fotólisis) del agua, dichos requerimientos son:

a) Adecuada energía de ancho de banda prohibida (teóricamente mayor de 1.23 eV, que es la energía mínima necesaria para la descomposición del agua de acuerdo con la reacción global de descomposición. Diversos autores sitúan el rango óptimo en $1.6 \text{ eV} \leq E_g \leq 2.4 \text{ eV}$).

b) Adecuada posición de los bordes de banda en la interfase semiconductor/electrolito, que para el caso de un semiconductor “tipo n” significa que la energía del mínimo nivel de la banda de conducción debe ser mayor que la energía de reducción del agua (es decir del H^+) y la energía del máximo nivel de la banda de valencia debe ser menor que la energía de la reacción de oxidación del agua (del O^{2-}).

c) Ser estables en medio acuoso. En algunos casos en los que esta propiedad no se cumpla pueden utilizarse agentes estabilizantes, como son las especies S^{2-} en el caso de algunos sulfuros metálicos, por ejemplo, el CdS.

d) Alta superficie específica para que la transferencia de carga sea más eficiente y, por tanto, también la reacción de reducción del agua y de producción de hidrógeno.

2.7 Semiconductores utilizados en la foto división del agua.

La mayoría de los trabajos de investigación, en cuanto a la separación de la molécula de agua vía fotocatalisis, se han enfocado en desarrollar fotocatalizadores en polvo. Éstos presentan desventajas como la agregación de las partículas durante la reacción, la difícil recuperación del polvo luego de la misma y su imposibilidad de trabajar en sistemas de flujo continuo. Al emplear materiales en forma de película que fácilmente pueden recuperarse y reusarse, tales desventajas desaparecen [44].

El espesor de las capas de la película es un factor muy importante a considerar, ya que se ha reportado que existe un espesor óptimo del material absorbente en una película multicapa [45]. Lo anterior debido a que los portadores de carga tienen que viajar dentro del material una cierta distancia antes de llegar a la interfase con el medio; por lo que, si la película es muy gruesa, la probabilidad de recombinación de cargas aumenta [46]. Así mismo, si la película es muy delgada, es decir, por debajo del espesor óptimo, su actividad disminuye [47].

El funcionamiento de una celda foto-electrolítica se muestra en la Figura 2.11a y b. La celda consiste en TiO_2 acoplado a un contraelectrodo. Cuando el TiO_2 , absorbe un fotón, promueve un electrón a su banda de conducción y crea un hueco en su banda de valencia. Los electrones creados son transferidos al contraelectrodo a través de un circuito externo para que ahí puedan reducir al agua y producir hidrógeno. Al mismo tiempo, el hueco generado en el semiconductor atrae los electrones del agua hasta lograr oxidarla [48].

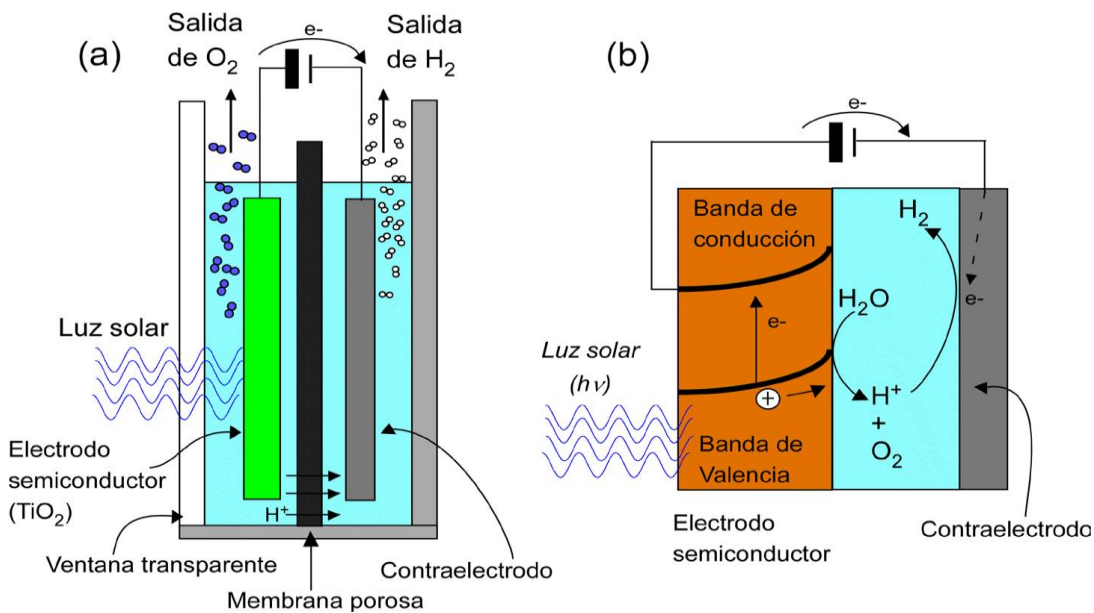


Figura 2.11 (a) Diseño de una celda fotoelectroquímica basada en un ánodo fotoeléctrico y un contraelectrodo. (b) Principio de operación de la celda fotoelectroquímica (con un semiconductor de tipo n) [48].

La diferencia de energía entre las bandas de conducción y valencia en el TiO_2 se encuentra dentro del intervalo energético de la luz ultravioleta. Sin embargo, la luz ultravioleta solo constituye una pequeña fracción de la luz solar (Figura 2.12), lo cual limita la eficiencia de absorción de luz de las celdas basadas en este material. Es por esto que, actualmente, se buscan semiconductores con una menor separación de banda que puedan aprovechar la alta cantidad de luz visible que llega a la Tierra.

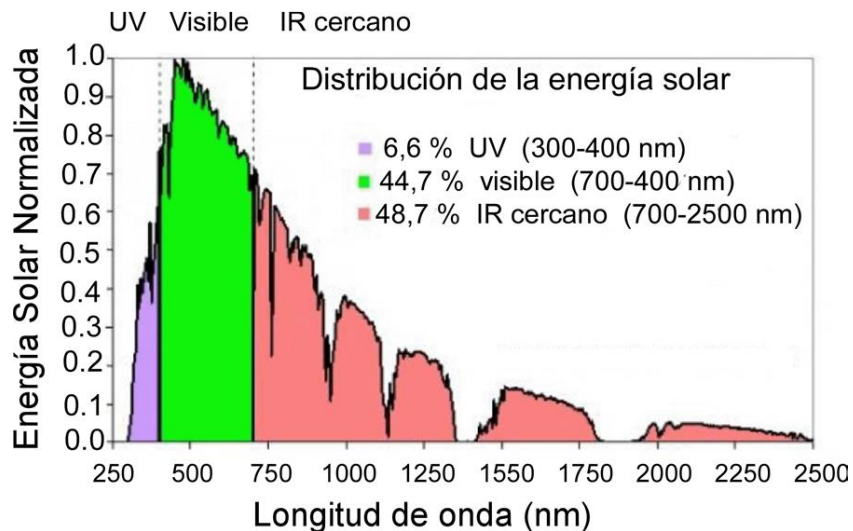


Figura 2.12 Espectro de luz solar que llega a la Tierra, medido a nivel del mar, dividido en los diferentes tipos de radiación que lo componen (Fuente: Lawrence Berkeley National laboratory) [48].

Esto crea un nuevo problema, pues el ancho de la separación de bandas determina también la fuerza de enlace en el semiconductor y su resistencia a la foto-corrosión: una alta separación de banda implica enlaces fuertes y estabilidad frente a la foto-corrosión, y vice-versa. En consecuencia, los compuestos con una menor separación de banda, que sí absorben en el visible y podrían aprovechar mejor el espectro solar, son poco estables a la foto-corrosión y a los medios ácidos, húmedos y oxidantes en donde deben operar [36].

También se han estudiado calcogenuros y óxidos metálicos como el CdS , CdSe y WO_3 que son fotocatalizadores conocidos por ser susceptibles a ser activados bajo irradiación de luz visible. El CdS y CdSe exhiben un ancho de banda suficientemente pequeño que permite la adsorción de radiación de luz visible y tiene potenciales de banda apropiados tanto de conducción como de valencia que permitiría la reducción y la oxidación de la molécula de agua, sin embargo los calcogenuros no son estables en la reacción de oxidación del agua para formar O_2 debido a que los aniones S^{2-} y Se^{2-} son más susceptibles a la oxidación que el agua lo que hace que los fotocatalizadores de CdS y CdSe sea oxidado y degradado.

Aunque el WO_3 funciona como un fotocatalizador estable para la evolución de O_2 bajo irradiación de luz visible, la parte inferior de la banda de conducción del material está

ubicada en un potencial más positivo que el potencial de reducción de agua. Como resultado, WO_3 no tiene la capacidad de reducir H^+ a H_2 .

2.8 BiVO_4 como fotocatalizador.

El vanadato de bismuto es un candidato prometedor para la división de la molécula de agua y la descomposición de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible. Es un material de gran interés debido a sus propiedades como ferro-elasticidad, efecto fotocromático, conductividad iónica, las cuales dependen del tipo de estructura y microestructura del BiVO_4 . Entre los poliformes del vanadato de bismuto el de clinobisvanita (monoclinic scheelite) es conocido por exhibir la mejor actividad fotocatalítica y comportamiento fotoelectroquímico [49]. Particularmente, el BiVO_4 es un material activo bajo irradiación de luz visible debido a su E_g de 2.4 eV.

Ventajas

- Tiene un ancho de banda prohibida de 2.4 eV (para Scheelita monoclinica) correspondiente aproximadamente a una longitud de onda de 520 nm que es capaz de absorber fotones correspondientes a la luz visible. Por lo tanto, su densidad de fotocorriente máxima teórica es de 7.5 mA/cm^2 . Suponiendo que todos los fotones con energías superiores a 2.4 eV son absorbidos, existe un 9% de eficiencia Solar-a-Hidrógeno.
- Su posición VB es suficientemente negativo (2.4V vs. RHE) con respecto al potencial de oxidación del agua, mientras que su CB es alrededor de 0 V vs RHE, lo que implica que tiene un nivel termodinámico cercano a la reducción de H_2 .
- Las masas efectivas de los electrones y huecos son más bajos que los semiconductores similares (In_2O_3 , TiO_2) lo que mejor se da es la separación de los pares hueco-electrón.
- Poseen baja toxicidad ambiental y alta estabilidad acuosa.
- Son de bajo costo en comparación con otros fotocatalizadores.
- Como la mayoría de los óxidos metálicos, también se sabe que es estable contra la corrosión química.

Desventajas:

El uso de BiVO_4 como fotoánodo también implica algunos inconvenientes. El BiVO_4 tiene una escasa movilidad de electrones y, por lo tanto, la eficiencia de los fotones se pierde con relativa facilidad en la recombinación de huecos y de electrones [50], [51]. Según los informes, este fenómeno se debe al hecho de que los tetraedros de VO_4 no están

conectados entre sí [52], lo que dificulta el flujo de electrones fotogenerados hacia el soporte conductor. Además, para maximizar la foto-generación de las cargas, el grosor del material debe optimizarse de acuerdo con la profundidad de penetración óptica. Sin embargo, BiVO_4 tiene una longitud de difusión de huecos corto, estimada en 70–100 nm [53], que compromete y restringe la profundidad de penetración de luz necesaria. Finalmente, el BiVO_4 exhibe una pobre cinética de oxidación del agua, y esto constituye un cuello de botella que aún debe superarse en el diseño de los fotoánodos.

2.8.1 Estructura cristalina.

El vanadato de bismuto es un candidato prometedor para la división de la molécula de agua y la descomposición de contaminantes orgánicos bajo irradiación de luz visible es un material de gran interés debido a sus propiedades como ferro-elasticidad, efecto fotocromático, conductividad iónica, estas propiedades dependen del tipo de estructura y microestructura del BiVO_4 entre los poliformes del vanadato de bismuto el de clinobisvanita (monoclinicscheelite) es conocido por exhibir la mejor actividad fotocatalítica y comportamiento fotoelectroquímico [54]. Se ha informado que el BiVO_4 existe principalmente en tres fases cristalinas: zircón tetragonal (pucherita), scheelita monoclinica (esquelita distorsionada, clinobisvanite), y scheelite tetragonal (dreyerite). La estructura tetragonal de tipo zircón puede estar formada por síntesis a baja temperatura, mientras que a temperaturas de 450 a 500 °C se obtiene una estructura monoclinica. La estructura monoclinica sufre una transformación reversible a la scheelita tetragonal por calentamiento por encima de 255 °C (Figura 2.13).

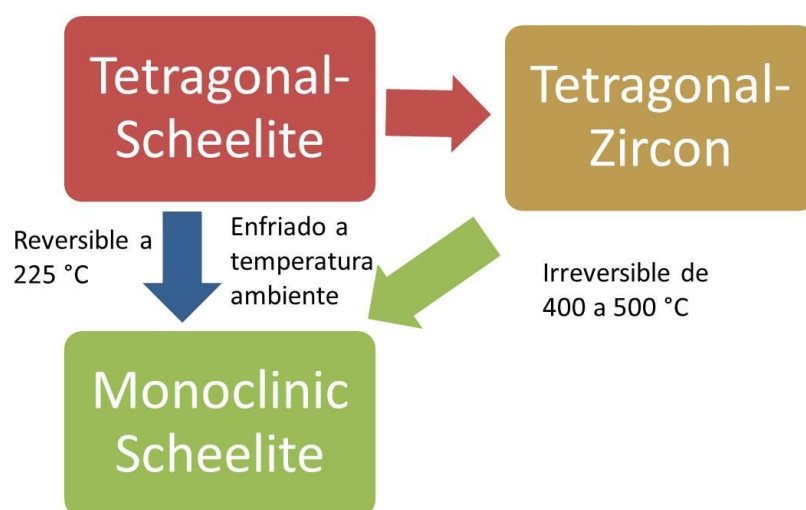


Figura 2.13 Transición de las fases de BiVO_4 [54].

El BiVO_4 tetragonal (2.9 eV) posee principalmente una banda de absorción UV, mientras que la scheelita monoclinica BiVO_4 , (2.3 eV) muestra tanto absorción de luz visible como de UV. La estructura monoclinica y tetragonal tipo zircón son muy similares entre sí, éstas se encuentran conformadas por átomos de V^{5+} unidos a 4 átomos de O^{2-} resultando en la formación de tetraedros de VO_4^{3-} . Estos tetraedros se encuentran separados por átomos de Bi^{3+} , los cuales se encuentran coordinados con 8 tetraedros, a través de los átomos de O, formando así poliedros de Bi-O [55], Figura 2.14.

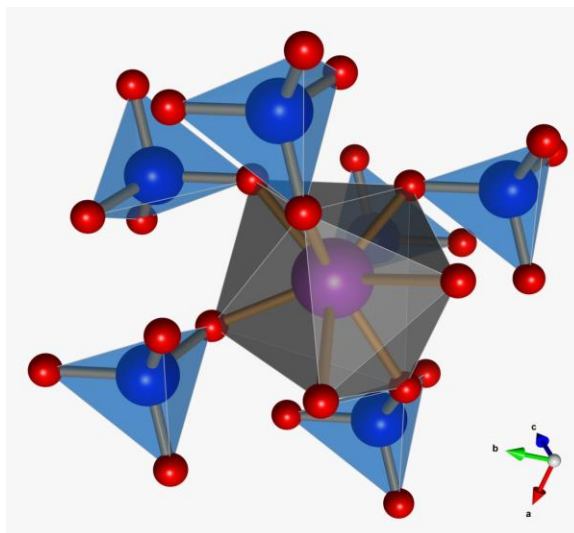


Figura 2.14 Estructura cristalina de la fase monoclinica de BiVO_4 [55].

Los tetraedros de VO_4^{3-} en la estructura tetragonal tienen una distancia equivalente para los 4 enlaces V-O ($4 \times 1.74 \text{ \AA}$), mientras, en la estructura monoclinica este enlace V-O presenta dos longitudes de enlace ($\text{V-O}^{\text{I}} = 1.69 \text{ \AA}$ y $\text{V-O}^{\text{II}} = 1.77 \text{ \AA}$). Esto ocasiona que los tetraedros VO_4^{3-} y poliedros de Bi-O en la estructura monoclinica presenten una distorsión, de tal forma que deja un par de electrones libres en los orbitales 6s del Bi. La presencia de estos electrones libres es la responsable de llevar a cabo la hibridación de los orbitales 6s con los orbitales 2p del O. La absorción UV observada tanto en el tetragonal y monoclinica BiVO_4 se asocia a la transición de banda de $\text{O}2p$ a $\text{V}3d$, mientras que la absorción de la luz visible se debe a la transición de la banda de valencia (VB) formada por $\text{Bi}6s$ o un orbital hibrido de $\text{Bi}6s$ y $\text{O}2p$ a una banda de conducción (CB) $\text{V}3d$. Estas diferencias entre las estructuras cristalinas monoclinica y tetragonal originan que existan corrimientos en las bandas de absorción del material, siendo el BiVO_4 con estructura monoclinica el que presenta una mayor absorción en la región visible del espectro electromagnético ($E_g \approx 2.4 \text{ eV}$) [56].

La estructura de bandas de m-BiVO₄ se muestra en la Figura 2.15. Como se observa, los huecos generados por la radiación UV se localizan en la banda de valencia formada por los orbitales 2p del O, mientras que los generados por acción de la luz visible están asociados al orbital híbrido formado por los orbitales 6s del Bi y 2p del O. La diferencia en la actividad fotocatalítica en las dos regiones del espectro electromagnético está relacionada con el potencial de oxidación de los huecos generados en cada caso.

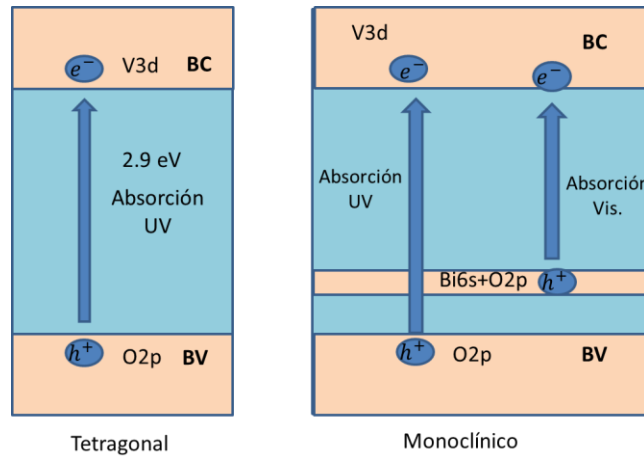


Figura 2.15 Estructura de bandas tetragonales y monoclinicas de BiVO₄ [56].

Las propiedades fotoquímicas de absorción en la región visible del espectro electromagnético que presenta el m-BiVO₄ lo hacen ser un material semiconductor muy promisorio para aplicaciones potenciales en el área de la fotocatálisis en los temas de energía y medio ambiente.

2.9 ZnFe₂O₄ como material fotocatalizador.

Las ferritas se consideran químicamente y térmicamente estables en medios acuosos teniendo en cuenta los diagramas de Pourbiax. La mayoría de las ferritas son estables en nivel alcalino casi neutro que son los medios en lo que se llevan a cabo la mayoría de las celdas PEC.

Algunas investigaciones como las de Kim y Choy (2016) reportaron que una capa de ZnFe₂O₄ mejoro la estabilidad del electrono de BiVO₄ prístino y aumento la absorción de fotones y la separación de las cargas fotogeneradas (electrones y huecos) [57].

2.9.1 Propiedades estructurales de las ferritas de espinela.

Las ferritas de espinela son óxidos de metales de transición ternarios que están representados por una fórmula general M_xFe_{3-x}O₄, donde se refiere a los iones metálicos divalentes (M = Ni, Co, Zn, Ca, Mg, Mn).

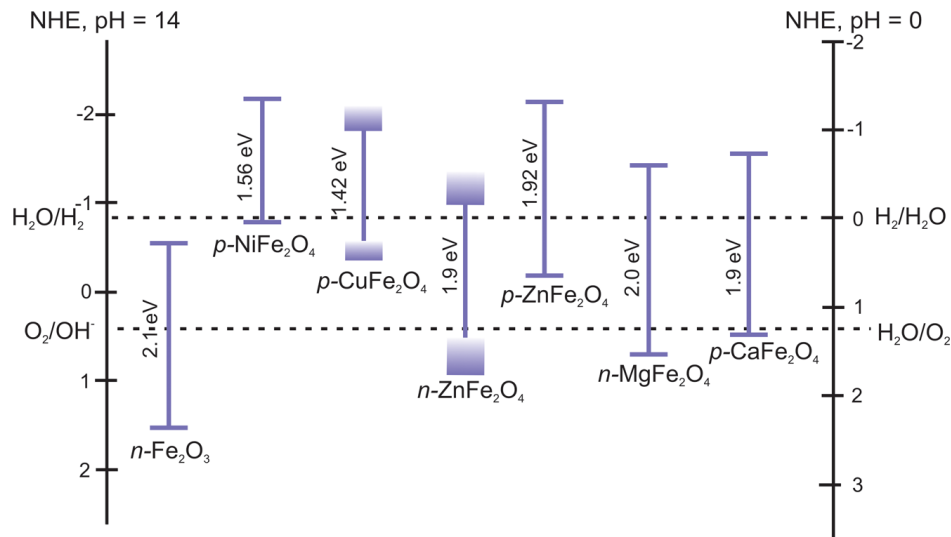


Figura 2.16. Posiciones de banda de las ferritas en contacto con una solución acuosa de referencia con NHE (pH=14 medios básico y pH = 0) [58].

El material semiconductor magnético, ZnFe_2O_4 ha tomado gran interés debido a que posee muchas ventajas, por ejemplo, tiene respuesta en la luz visible, posee una buena estabilidad fotoquímica y es de bajo costo, no es tóxico ha sido utilizado en aplicaciones como la conversión de energía solar, fotocatalisis y producción de hidrógeno fotoquímico a partir de agua, Figura 2.16.

Se han hecho estudios sobre este material como los desarrollados por Hou et al. donde informaron que la actividad del ánodo se mejoró después de modificarse con matrices de nanotubos compuestos de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ a través de un método electroquímico [58]. También en los trabajos realizados por Kenneth et al., se demostró que el electrodo compuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ muestra una fotorespuesta mejorada en comparación con el electrodo de Fe_2O_3 prístinos hasta del 1.5 mA/cm^2 . Arif et al., demostró que en una celda solar tipo PEC, tuvo una mejora notable al utilizar el ánodo $\text{AuNP}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. Por lo tanto, se considera que el ZnFe_2O_4 podría ser un material prometedor co-catalítico para el ánodo de PEC. Shiyao Cao et al., en su trabajo de investigación sobre CdS/ZnO modificado con ZnFe_2O_4 demostró que, al integrar este semiconductor mejoró la eficiencia de la célula fotoelectroquímica, la alineación de la banda en forma de escalera entre ZnO , CdS y ZFO es beneficiosa para la separación de los portadores. La foto-corrosión del CdS se suprimió ya que los agujeros en CdS tienden a migrar a ZFO en lugar de acumularse en CdS . El fotoánodo optimizado exhibe una energía solar a hidrógeno (STH) de 4.4% y alta estabilidad.

Sin embargo, no ha sido utilizado como un semiconductor de alta eficiencia debido a que tienen un bajo potencial de su banda de valencia y una pobre conversión fotoelectroquímica por lo que es conveniente modificar con otro componente para mejorar

su actividad fotocatalítica. En estudios recientes se ha comprobado que uniones de dos o más semiconductores de tipo p-n o n-n con anchos de banda prohibida apropiadas, podrían promover su actividad catalítica debido a que se puede mejorar la separación de cargas.

2.9.2 Métodos de síntesis de las ferritas.

Las ferritas de espinela se investigaron recientemente para la construcción de electrodos de heterounión para mejorar el rendimiento fotoelectroquímico de otros semiconductores ampliamente utilizados. Algunos electrodos de heterounión estudiados han sido de $ZnFe_2O_4/Fe_2O_3$, $CaFe_2O_4/Fe_2O_4$, $CaFe_2O_4/TaON$, $CaFe_2O_4/BiVO_4$ y se muestran en la Tabla 1 y 2.

Tabla 1. Electrodo a base de Ferrita [59].

Foto-electrodo	Soporte	Método de síntesis	Foto-respuesta	Electrolito
$ZnFe_2O_4$	FTO/Al-ZnO	CBD	IEPC 23% a 400 nm (1.23 vs. RHE) 1.72 mA/cm ²	0.1 M Na ₂ SO ₄
$ZnFe_2O_4$	FTO	AACVD	IPCE 10% a 400 nm (1.23 V vs RHE) 0.35 mA/cm ²	1.0 M NaOH
$ZnFe_2O_4$	FTO	HT y SC	0.32 mA/cm ² (1.23 V vs RHE)	1.0 M NaOH
$ZnFe_2O_4$	FTO/AlO	ALD	0.26 mA/cm ² (1.23 V vs RHE) IPCE 8% a 400 nm	0.1 M NaOH
$CaFe_2O_4$	FTO	PLD	0.18 mA/cm ² (0.21 V vs RHE) 300 W Xe	0.1 M Na ₂ SO ₄
$CaFe_2O_4/$ $Ca_2Fe_2O_5$	Pt	Sppt	IPCE 1% a 400 nm (0.56 V vs RHE) con n-TiO ₂ (Voc =1.09 V) Vsc=0.52 mA/cm ² 500 W Xe	0.1 M NaOH

Nota: CBD: Depósito por baño químico, AACVD: Depósito por vaporización química, HT: Hidrotermal, ALD: Depósito por capa atómica, PLD: Depósito por pulsación laser y Sppt: Depósito por precipitación.

Tabla 2. Rendimiento PEC de foto-electrodos compuestos a base de ferrita [51].

Foto-electrodo	Soporte	Método de síntesis	Foto-respuesta	Electrolito
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	FTO	HT y SC	IEPC 17% a 400 nm, 0.44 mA/cm^2 (1.5 V vs. RHE)	0.5 M NaOH+ 0.1M
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	FTO	ED y SC	0.4 mA/cm^2 (1.4 V vs RHE) a 100 mW/cm^2	1.0 M NaOH
$\text{TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	FTO	HT y ALD	0.7 mA/cm^2 (1.0 V vs RHE) a 100 mW/cm^2	1.0 M KOH
$\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	FTO	HT	IEPC 10 % a 420 nm (1.23 V vs. RHE), 0.53 mA/cm^2 (1.0 V vs RHE) a 100 mW/cm^2	1.0 M NaOH
$\text{BiVO}_4/\text{CaFe}_2\text{O}_4$	FTO	CBD y EPD	IEPC 20 % a 420 nm (1.23 V vs. RHE), 0.96 mA/cm^2 (1.23 V vs RHE) a 100 mW/cm^2	2.10 M Na_2SO_4

2.9.3 Arquitecturas de Unión.

Para que los materiales que funjan como fotoánodo participen en las reacciones de oxidación, la parte superior es decir la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de evolución del oxígeno, mientras que un semiconductor de tipo p (fotocátodo) requiere una posición de banda de conducción más negativa que el potencial de evolución de hidrógeno. Un pequeño sesgo externo (energía eléctrica) se puede utilizar para conducir electrones al contador electrodo para mejorar la separación de carga.

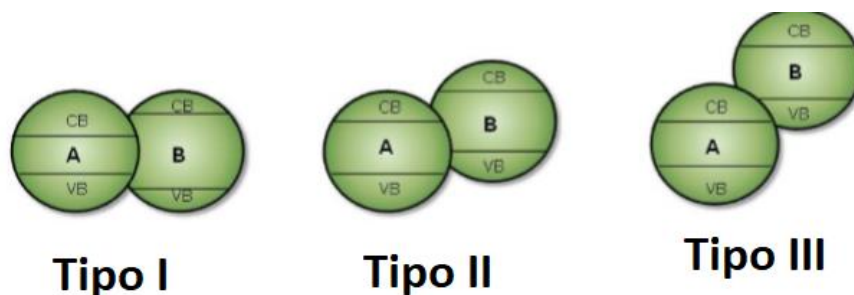


Figura 2.17 Alineación de bandas en heterounión tipo I, II y III [60].

Para describir las diversas alineaciones de bandas que se encuentran comúnmente en uniones y compuestos de unión, el primero debe presentar los tres tipos principales de arquitecturas de heterounión (Figura 2.17), donde A corresponde al

semiconductor/componente A y B corresponde al semiconductor/componente B (uno debe tener en cuenta que, si son semiconductores, pueden ser de tipo n o tipo p).

La heterounión tipo I consiste en; 2 semiconductores donde la banda de conducción del componente B es más alto que el de A, y la banda de valencia de B es más bajo que el de A, por lo tanto, los huecos y los electrones se transferirán y acumular en el componente A [60].

La unión tipo II se basa en la transferencia de electrones foto-excitados de “B” a “A” debido a que la banda de conducción de B es más negativa, y los huecos pueden viajar en la dirección opuesta es decir de la banda de “A” a la banda de valencia de “B”.

El tercer tipo, Tipo III, es idéntico al Tipo II, excepto por la diferencia mucho más pronunciada en VB y CB posiciones que dan una mayor fuerza impulsora para la transferencia de carga [60].

Hasta la fecha, las estrategias de separación de carga se han centrado principalmente en el uso de semiconductores | electrolitos interfaces bajo la aplicación de polarización eléctrica. Cuando un electrodo semiconductor se sumerge en una solución electrolítica, la transferencia de electrones tiene lugar entre el semiconductor y la solución del electrolito que da como resultado el equilibrio del nivel de Fermi (E_f) con el potencial redox del electrolito y, por lo tanto, es la base de la unión líquida de semiconductores (SCLJ).

2.10 Métodos de depósito.

La mayoría de los trabajos de investigación, en cuanto a la separación de la molécula de agua, se han enfocado en desarrollar fotocatalizadores en polvo. Éstos presentan desventajas como la agregación de las partículas durante la reacción, la difícil recuperación del polvo luego de la misma y su imposibilidad de trabajar en sistemas de flujo continuo. Si se emplean materiales en forma de película estos fácilmente pueden recuperarse y reusarse, y tales desventajas desaparecen [44].

El espesor de las capas de la película es un factor muy importante a considerar, ya que se ha reportado que existe un espesor óptimo del material absorbente en una película multicapa [45]. Lo anterior debido a que los portadores de carga tienen que viajar dentro del material una cierta distancia antes de llegar a la interface con el medio; por lo que, si la película es muy gruesa, la probabilidad de recombinación de cargas aumenta [46]. Así mismo, si la película es muy delgada, es decir, por debajo del espesor óptimo, su actividad disminuye [47].

Existen diversos métodos de deposición para fabricar electrodos. Sin embargo, cada técnica tiene ventajas y desventajas que deben tenerse en cuenta al elegir un método de

fabricación. Por ejemplo, los materiales monocristalinos con alto rendimiento PEC regularmente se pueden obtener a través de procesos de epitaxia molecular.

Sin embargo, tales técnicas requieren sustratos altamente especializados y/o grandes presupuestos térmicos que podrían no ser compatibles con las láminas metálicas o sustratos de vidrio más comunes y de bajo costo. Los procesos de deposición de capa atómica pueden proporcionar un control preciso sobre el grosor del material; sin embargo, dicho control requiere bajas tasas de deposición, lo que reduciría el rendimiento del dispositivo cuando se desean películas más gruesas. Por lo tanto, debe considerarse un equilibrio entre el rendimiento de PEC de semiconductores y el costo, la velocidad y la escalabilidad del método de fabricación del material. Las técnicas comúnmente usadas son:

- **Deposición física de vapor (PVD).** Esta clase de deposición se refiere a los procesos de evaporación y pulverización catódica realizados en cámaras de vacío. El material de interés proviene de una fuente sólida que se calienta (evaporación) o se graba usando plasma (pulverización catódica) produciendo un vapor que se condensa en el sustrato para formar el electrodo. Se pueden usar múltiples fuentes a la vez para formar aleaciones. Los procesos PVD generalmente conducen a películas policristalinas.
- **Epitaxia de haz molecular (MBE).** Esta técnica es otra clase de procesos PVD. La principal diferencia con el proceso PVD tradicional reside en el control del flujo de vapor que permite el crecimiento de películas monocristalinas (epi "arriba" y taxis "de manera ordenada"). Para lograr una película altamente cristalina, se requiere un sustrato cristalino, el sustrato debe calentarse a varios cientos de grados Celsius durante la deposición, y el vapor precursor debe viajar a través de un vacío muy alto (10⁻⁸ Pa) con un flujo relativamente bajo.
- **Deposición química de vapor (CVD).** En CVD, los componentes del material provienen de la descomposición de uno o más precursores químicos volátiles que se descomponen y/o reaccionan en el sustrato. Dependiendo de las condiciones de deposición (temperatura y presión) y la naturaleza precursora, se utilizan diferentes terminologías para definir los procesos de CVD. Por ejemplo, MOCVD es CVD orgánico de metal, LPCVD es CVD de baja presión, ALCVD es CVD de capa atómica, HWCVD es CVD de alambre caliente y PECVD es CVD potenciada por plasma. Estos procesos pueden conducir a películas monocristalinas, amorfas o policristalinas.

La técnica utilizada para realizar el depósito de los materiales de estudio se detalla a continuación:

2.10.1 Electrodepósito.

La electrodeposición es una técnica de crecimiento que se basa en la reducción de iones metálicos presentes en un electrolito (generalmente acuoso) en la superficie de un sustrato conductor o semiconductor que esté sumergido en éste.



Para que tenga lugar la reacción es necesaria la participación de electrones, los cuales suelen ser suministrados por una fuente externa.

Un parámetro fundamental para entender las características de la electrodeposición, sobre todo en sustratos semiconductores, es el potencial electroquímico. En el caso de los metales y los semiconductores, el potencial electroquímico es equivalente al nivel de Fermi, y en el caso de los electrolitos a su potencial de reducción. De este modo, cuando dos materiales de distinta naturaleza química entran en contacto (p. ej. sustrato y electrolito), el sistema alcanza el equilibrio igualando ambos potenciales mediante transferencia de carga a través de la intercara, adsorción de iones y moléculas en la intercara y/o deformación de moléculas polarizables como la del H₂O. Esto genera una distribución de cargas positivas y negativas en la dirección normal a la frontera de fase conocida como doble capa electroquímica. El equilibrio que se establece entre electrodo y electrolito no es químico, ya que las dos fases no tienen componentes químicos en común, sino electrostático, de modo similar a un condensador.

2.10.2 Celda electroquímica.

El sistema experimental para llevar a cabo la electrodeposición es relativamente sencillo, ya que consiste en una celda electroquímica similar a la de la que contendrá el electrolito a emplear y tres electrodos [35]:

- **Electrodo de trabajo o cátodo (WE):** constituido por el sustrato en el cual se produce la reducción de los iones y sobre el que quedan depositados. Es importante emplear sustratos compatibles con el electrolito y con las condiciones de crecimiento para que no se produzca su disolución.
- **Contraelectrodo o ánodo (CE):** en él se producen los procesos de oxidación necesarios para mantener la neutralidad eléctrica en la celda. Debe ser inerte electroquímicamente como los metales nobles (en nuestro caso emplearemos una malla de platino) o ser del mismo material que el ion a depositar para no contaminar el electrolito con otros iones metálicos (por ejemplo, CE de Co para depositar Co).

- **Electrodo de referencia (RE):** electrodo no polarizable (no se produce acumulación de carga a pesar del potencial aplicado), empleado para controlar la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito. El potencial de referencia estándar es el del electrodo de hidrógeno (NHE) con un potencial de reducción $E_{H^+/H_2}^0 = 1.23 V$

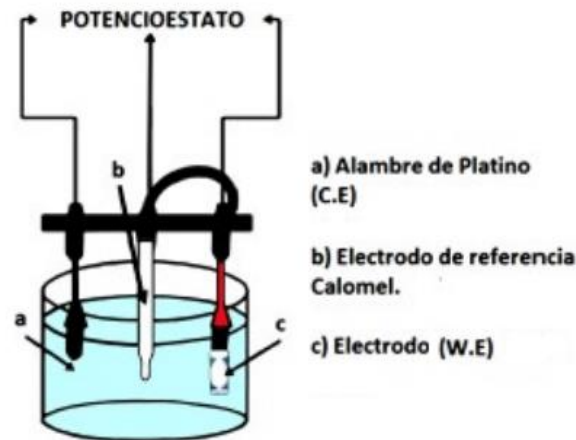


Figura 2.18 Sistema de celda electroquímica [35].

El potencioestato puede trabajar en dos configuraciones diferentes:

- **Modo potencioestático:** se mantiene constante la diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito aplicando una corriente entre ánodo y cátodo. Este modo de trabajo es el adecuado para escoger el proceso de reducción deseado cuando existen varios procesos posibles.
- **Modo galvanostático:** se mantiene constante la corriente que circula entre ánodo y cátodo. En esta configuración no es necesario emplear electrodo de referencia. Con este modo de trabajo se garantiza un determinado ritmo de crecimiento, pero pueden darse varios procesos durante el crecimiento. Es un modo útil para la síntesis de óxidos.

2.11 Técnicas de caracterización de películas delgadas.

La caracterización se refiere a la obtención de información detallada sobre la disposición espacial de los átomos que integran un material, además de conocer la naturaleza atómica de los elementos presentes. Una caracterización abarca la medición del mayor número de propiedades físicas y químicas, identificar imperfecciones, defectos, impurezas, etc. Dicha caracterización se logra a partir de la interacción de algún tipo de señal (fotones, electrones, fuerzas electrostáticas, etc.) con la superficie del material; esta perturbación o agresión nos permite conocer o predecir las propiedades de un material y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones.

2.11.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. La difracción de rayos en una muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

La difracción de rayos X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluyendo fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos delgados, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Esta técnica es quizá la más importante de todo el proyecto, ya que es necesario determinar la estructura cristalina de todos los depósitos que se obtengan para observar si existe un cambio en la orientación cristalográfica de las muestras cuando alguno de los parámetros de depósito es modificado.

2.11.1.1 Cálculo del tamaño de cristal por el método de Scherrer.

Otro de los parámetros que es posible conocer mediante el análisis de los difractogramas de rayos X es el tamaño de cristal D_{hkl} , utilizando la fórmula de Scherrer [61]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \sin\theta} \quad \text{(Ecuación 2.5)}$$

Donde k es una constante de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es el ángulo donde se ubica el pico con mayor intensidad y β es la anchura debido al tamaño del cristal, que se calcula como se presenta en la ecuación 2.6:

$$\beta = W - b \quad \text{(Ecuación 2.6)}$$

Con W igual a la anchura total observada (FWHM) de los picos de difracción y b es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos X. θ y W son obtenidos directamente de los difractogramas, mientras que k , λ y b se obtienen de las características del equipo.

2.11.1.2 Cálculo de tamaño de cristal por el método de Williamson-Hall.

Otro de los factores que influyen en la anchura de los picos son las micro-deformaciones o defectos que dan lugar a un término de tensión que engloba distintos aspectos estructurales. Este término representa los desplazamientos de los átomos desde sus sitios en la estructura cristalina idealizada (Figura 2.19) causados por cualquier imperfección o defecto (como por ejemplo dislocaciones, límites de dominio, superficies, etc.) [62]. En función del tipo de defecto, se produce un efecto distinto en el patrón de difracción, que finalmente se traduce en un ensanchamiento del pico o picos correspondientes [63].

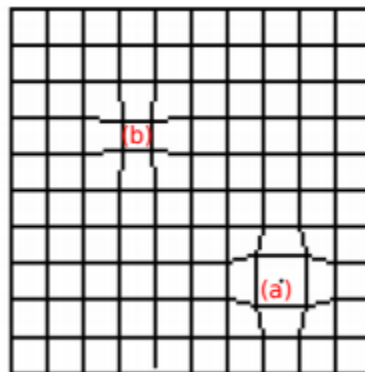


Figura 2.19. Esquema de la tensión producida en la celda unidad, donde se indican dos valores extremos de los desplazamientos de red d : $d + \Delta d$ (a) y $d - \Delta d$ (b) [62].

Puede ser seguida por una sencilla metodología propuesta por Williamson-Hall. Este método se basa, principalmente, en el análisis del ancho medio (w) de los perfiles de difracción de los planos cristalográficos [64].

Se ha demostrado que una deformación uniforme, ϵ , está relacionada con el ensanchamiento de los perfiles de difracción según la forma (a) $w_d = 4\epsilon t g\theta$, donde, θ es el ángulo de difracción de Bragg. El tamaño de grano también afecta el ancho medio del perfil según, (b) $w_p = \lambda/D \cos\theta$, donde, λ es la longitud de onda de radiación característica de rayos X. Sumando y arreglando los términos correspondientes de las expresiones (a) y (b), se puede deducir la ecuación (2.7).

El tamaño promedio de cristalitos y micro estrés se estiman utilizando este método ajustando los perfiles con una función de Lorenziana, empleando la siguiente ecuación, que incluye las principales contribuciones (tamaño de cristalito, micro estrés y error instrumental) al ancho del pico. El método de Williamson-Hall (H-W) asume que la deformación es uniforme en todas las direcciones cristalográficas según la ecuación 2.8.

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\epsilon \tan\theta + \beta_0 \quad \text{(Ecuación 2.7)}$$

Reorganizando la ecuación:

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta + \beta_0 \quad \text{(Ecuación 2.8)}$$

Este método implica un comportamiento de tipo lineal cuando se representa gráficamente $\beta \cos \theta$ frente a $\sin \theta$, donde la pendiente proporciona el término ϵ de tensiones y el corte con el eje "y" proporciona el tamaño de la partícula (Figura 2.20). Una muestra que presente pendiente 0 (horizontal) no tiene deformaciones o tensiones, mientras que si pasa por el origen no tiene efectos de ensanchamiento por tamaño (tamaño infinito).

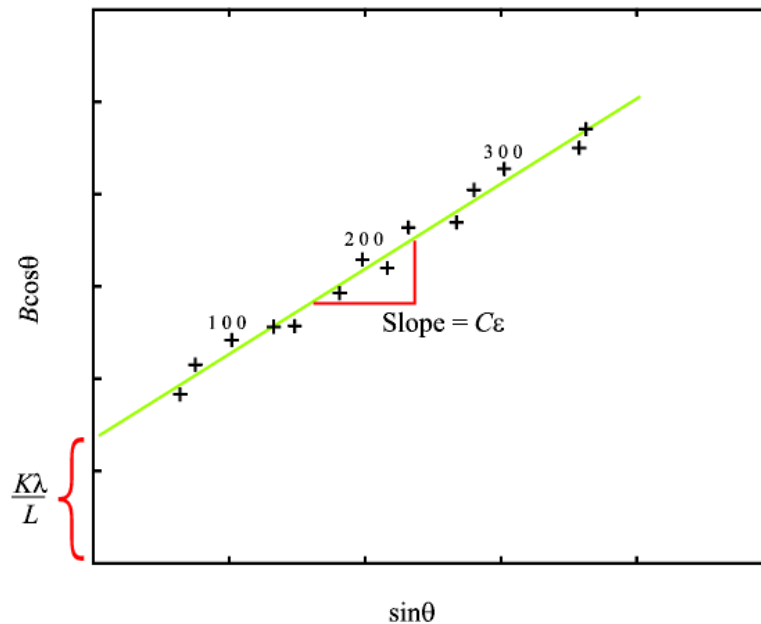


Figura 2.20. Representación gráfica de $\beta \cos\theta$ frente a $\sin \theta$ [64].

2.11.2 Microscopía de fuerza atómica (MFA).

La MFA es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución manométrica o incluso atómica. Como principal ventaja tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra a medir, y sin la necesidad de emplear vacío.

Modos de trabajo:

Topografía en modo contacto, en aire y en líquido (medidas de rugosidad superficial, altura de capas, escalones, terrazas o la forma o distribución de objetos en la superficie). Topografía en modo tapping, en aire y en líquido, con la correspondiente imagen de fase (medidas del contraste composicional de diferentes materiales).

- Medidas mecánicas, tanto en contacto como en tapping, y en aire o en líquidos (obtención de curvas deflexión-desplazamiento).
- Medidas de potencial de superficie que permite detectar la presencia de cargas en la superficie de la muestra.
- Medidas de fuerzas magnéticas (MFM) que permiten observar dominios magnéticos que no son visibles en el modo topográfico.
- Medidas de fuerzas eléctricas (EFM) sobre la superficie de la muestra.
- Medidas de nanoindentación para obtener información sobre la dureza de una muestra o la adhesión y durabilidad de una película.

La técnica de MFA se utilizará para caracterizar topográficamente las zonas irradiadas.

2.11.3 Perfilometría.

Para hacer esta medición se utilizó un perfilometer sylum model: xp-200, este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor.

2.11.4 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y energía de Urbach.

El análisis UV-Vis utiliza radiación electromagnética que va desde la región del visible hasta la región del Ultra Violeta cercano (1190-190 nm), la radiación absorbida por las moléculas desde esta región provoca transiciones electrónicas que pueden cuantificarse. Esta técnica

se utiliza para determinar el valor del ancho de banda de energía prohibida (band gap, por sus siglas en inglés) de los materiales. Con los espectros de transmitancia óptica y reflectancia de las películas medidas se calcula el coeficiente de absorción óptica (α) considerando las múltiples reflexiones en la película usando la ecuación.

Existe una relación entre el coeficiente de absorción óptica, y los datos medidos de transmitancia y reflectancia [65] ecuación 2.8 [66] [67].

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R(\lambda))^2 + \sqrt{(1 - R(\lambda))^4 + (2R(\lambda)T(\lambda))^2}}{2T(\lambda)} \right] \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Donde $\alpha(\lambda)$ el coeficiente de absorción a una longitud de onda, $T(\lambda)$ es la transmitancia, $R(\lambda)$ es la reflectancia a determinada longitud de onda respectivamente, y d es el espesor de la película.

En los semiconductores el coeficiente de absorción varía con h de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\alpha = A \frac{(hv - E_g)^n}{hv} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Donde n es $1/2$ y $3/2$ para las transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente, y n es 2 para las transiciones indirectas permitidas y 3 para transiciones indirectas prohibidas. Fue informado que BiVO_4 es un semiconductor de banda prohibida de energía directa [68], α es el coeficiente de absorción y hv es la energía del fotón [69].

Las variaciones en el ancho de banda prohibida están comúnmente relacionadas con estados localizados por debajo del ancho de banda prohibida. El desorden del sistema se puede estimar mediante la regla empírica de Urbach [70] expresada en la ecuación 2.11.

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_U} \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

Donde α_0 es una constante y E_U es la energía de Urbach, que expresa el ancho de la cola de la banda debido a estados localizados que provocan la formación de sub-bandas entre las bandas de valencia y conducción [70]. Los valores de E_U se calculan a partir del gráfico $\ln(\alpha)$ vs hv , utilizando el recíproco de la pendiente, tomando la tendencia lineal inferior junto a la región del borde de la banda prohibida.

2.12 Caracterización fotoelectroquímica.

Hasta el momento, se han descrito los métodos de preparación de los materiales utilizados en esta tesis doctoral y las diferentes técnicas de caracterización de sus propiedades

estructurales, morfológicas y ópticas. En ninguna de las caracterizaciones anteriores se han explicado las técnicas que permiten conocer las propiedades fotoelectroquímicas. En este apartado, se describirán esas técnicas, así como el sistema experimental utilizado (celda fotoelectroquímica, lámpara, potencióstato, etc.).

2.12.1 Descripción de la celda fotoelectroquímica (PEC).

Las mediciones fotoelectroquímicas se hicieron en un sistema con una configuración de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo o fotoánodo (*WE*) el material a estudiar, el contraelectrodo (*CE*) una lámina de platino y el electrodo de referencia (*RE*) de Ag|AgCl (sat). Para hacer las medidas fue necesario utilizar una celda plana de tres bocas, como electrolito acuoso sulfato de sodio (Na_2SO_4) a una concentración de 0.5M y una lámpara Halógena JDR50 de 50 W.

2.12.2 Potencial en circuito abierto.

Para realizar las mediciones electroquímicas se tiene una configuración de tres electrodos en una celda de tres bocas con paredes plana, todos ellos se encuentran inmersos en el electrolito, lo que origina una distribución de cargas a través de la interfase entre el electrodo de trabajo (material a estudiar) y el contraelectrodo (Pt), dicho movimiento de cargas se demora un tiempo en llegar al estado de equilibrio. Debido a lo anterior, antes de realizar alguna medida es pertinente esperar el tiempo necesario para que la distribución de cargas entre dichos electrodos alcance un valor de potencial estable, dicho potencial alcanzado también es conocido como potencial de circuito abierto o potencial en reposo.

Cuando se mide este potencial no hay ninguna carga eléctrica externa conectada a los terminales del sistema y no fluye corriente eléctrica a través de los electrodos. Una vez conocido el potencial de reposo del sistema, es posible, sin modificar la configuración del mismo ni polarizar la celda, conocer el fotopotencial (también llamado fotovoltaje), que es la diferencia del potencial medido al iluminar el electrodo de trabajo o fotoánodo en circuito abierto. Dicho potencial es útil para determinar la concentración de electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor y también para calcular el tiempo de vida medio, τ , de los portadores minoritarios generados al iluminar.

2.12.3 Fotocorriente.

Para determinar las características de rendimiento de un electrodo de trabajo (cátodo o ánodo) durante la reacción de disociación de la molécula de agua, conocer las curvas de corriente-voltaje contribuye a alcanzar dicho fin. Estas curvas permiten obtener información sobre la corriente en oscuridad en función del potencial aplicado (*V*), la

densidad de fotocorriente (mA/cm^2), el signo de la fotocorriente (dependiendo si es anódica o catódica, es posible determinar el tipo de conductividad del material) y finalmente, la gráfica donde se representan los transitorios (corriente en función del tiempo a un determinado potencial aplicado) puede indicar la presencia de otros procesos durante la reacción, tales como recombinación, degradación, fotocorrosión, etc.

Con el sistema experimental que se tiene en el laboratorio fue posible medir la fotocorriente instantánea a diferentes potenciales de polarización bajo iluminación. Cuando se impone un potencial determinado (V) entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (en nuestro caso, el fotoánodo) para después iluminar este último electrodo, es posible apreciar la evolución de la corriente generada con la iluminación a lo largo del tiempo. Las curvas resultantes se conocen como transitorias y son útiles porque aportan información “in situ” de los posibles fenómenos de recombinación durante el proceso de generación del par electrón-hueco.

La figura 2.20, presenta el resultado de una medición típica de fotocorriente transitoria de luz intermitente bajo una polarización anódica ($0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$). Cuando se enciende la luz, se observa una fotocorriente transitoria positiva; cuando se apaga, se observa un transitorio negativo análogo, en concordancia cualitativa con un informe BiVO_4 . Las fotocorrientes transitorias positivas y negativas están asociadas con la acumulación de huecos en la zona de carga espacial del BiVO_4 bajo una irradiación prolongada y la recombinación de electrones con estos huecos. En particular, la transición negativa observada después del apagado de la luz se ha asignado a la recombinación de electrones BiVO_4 con huecos acumulados en la capa de carga espacial durante la irradiación, lo que da como resultado un reflujó de electrones hacia los fotoánodos [71].

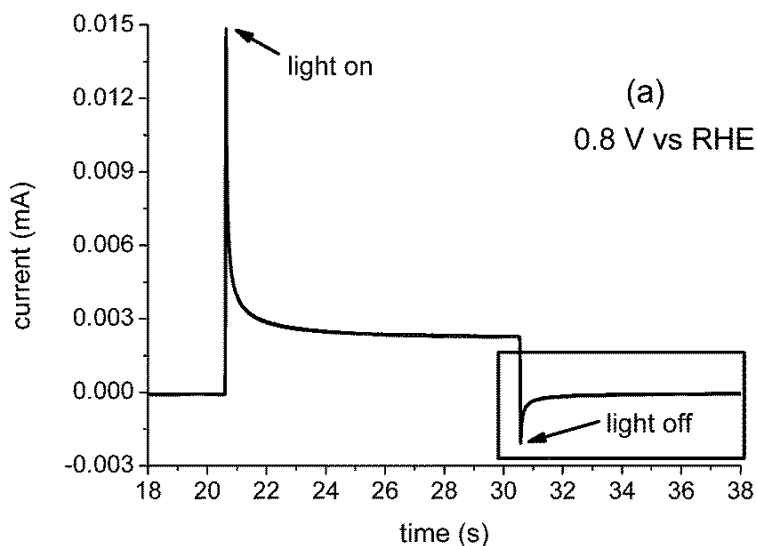


Figura 2.21 Fotocorriente transitoria de luz intermitente medida a 0,8 V NHE [71].

2.12.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES).

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (IES) se utilizó para caracterizar la interfase semiconductor/electrolito. El principio de esta técnica consiste en la aplicación de una señal de corriente alterna (CA) sobre un electrodo de un sistema electroquímico recogiendo la señal de respuesta. Las medidas se pueden hacer en modo galvonostático aplicando una señal de corriente con perturbación periódica de frecuencia variable ($I + dI$) y midiendo el potencial del sistema ($V + dV$) o potencioestático, que consiste en imponer una perturbación sinusoidal de potencial con frecuencia variable ($V + dV$) para recoger una respuesta en corriente ($I + dI$) en el estudio de nuestras películas se desarrolla el modo potencioestático.

En la presente tesis doctoral se utilizó la técnica IES para el cálculo de impedancias haciendo un barrido de frecuencias a distintos potenciales. A partir de los valores obtenidos de impedancias, se calcularon las capacitancias de la región de carga espacial formada entre la interfase semiconductor/electrolito en cada material (ecuación 2.12). Con las capacitancias obtenidas, fue posible utilizar la ecuación de Mott-Schottky [72] para estimar el potencial de banda plana E_{FB} .

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

Donde, A es el área del electrodo de trabajo (WE), e es la carga del electrón, ε la constante dieléctrica del material, ε_0 la permitividad en el vacío, N_D la concentración de portadores, V el potencial aplicado en voltios, k_B la constante de Boltzmann, y finalmente, T es la temperatura en unidades absolutas (298 K).

A partir de la ecuación anterior fue posible representar C^2 respecto al potencial aplicado (V) dicha representación permitió estimar el potencial de banda plana a partir de la intersección de la curva de ajuste de la pendiente con el eje X (potencial aplicado). V_{FB} es un parámetro muy importante en toda caracterización electroquímica, ya que indica la posición de las bandas de energía en la interfase semiconductor-electrolito.

Capítulo 3

Metodología

Las propiedades de un material están estrechamente relacionadas a su forma de depósito o síntesis, en este capítulo se describe con detalle la metodología experimental que se utilizó para el depósito de los materiales de estudio, el desarrollo de la metodología se dividió en 3 secciones; primero se realizó el depósito de las películas de bismuto metálico realizándole un tratamiento térmico a vacío para posteriormente oxidarlas con el precursor de vanadio y formar el óxido de BiVO_4 , en segundo lugar se realizó el depósito de FeOOH , Fe_2O_3 y ZnFe_2O_4 con la finalidad de estudiar el comportamiento de cada material por si solos, y por último se realizó el depósito de cada una de las heteroestructuras formadas con el BiVO_4 . También se describen las técnicas que se utilizaron para su caracterización microestructural y las caracterizaciones electroquímicas. Las especificaciones de materiales y reactivos utilizados en esta metodología se describen en anexos.

3.1 Desarrollo experimental.

El primer desarrollo fue el material de BiVO_4 cuya metodología de síntesis se describe en las secciones 3.1.1 y 3.1.2, posteriormente se realizó la oxidación de la película de bismuto con el precursor de vanadio para formar el BiVO_4 . Después de establecer una metodología exitosa para el depósito del primer material se realizó el depósito del segundo material usando como precursor el FeOOH al cual se le añadió el precursor de Zinc para formar el ZnFe_2O_4 (Ferrita de zinc).

3.1.1 Electrodepósito de películas de Bi.

El Electrodepósito se llevó a cabo en un potenciostato Bio-Logic Vps 300, en un sistema típico de tres electrodos compuesto por un electrodo de trabajo FTO (15Ω), un electrodo de referencia de $\text{Ag} | \text{AgCl}$ (saturado), y se usó un alambre de platino como contraelectrodo. Se preparó una solución con 0.09714g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de DMSO (Dimetilsulfóxido), se agitó hasta observar una solución homogénea, se agregó 0.122 g de KClO_4 en dicha solución y se llevó un baño ultrasónico hasta observar la disolución completa.

Una vez preparada la celda de tres electrodos se procedió a conectarla a un potenciostato marca BioLogic modelo VSP, se eligió a través del software EC-Lab v10.02 el modo potenciostático y se hizo pasar una corriente de 0.02 mA con un potencial de -1.2V seguido

de un tiempo de descanso de 2 s, este ciclo se repitió cinco veces para pasar una carga total de 0.1 mAh/cm². En los tiempos de descanso los iones de Bi³⁺ se adherían a la superficie logrando un mejor recubrimiento. Después del electrodepósito las películas fueron sumergidas cuidadosamente en DMSO y secadas a 70 °C, después se les dio un tratamiento térmico a las películas de bismuto de 100-150-180-200 y 250 °C.

3.1.2 Oxidación de películas de Bi a BiVO₄.

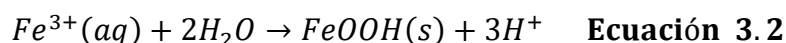
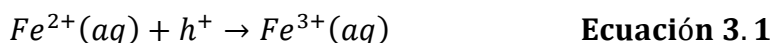
Para convertir las películas de Bi a BiVO₄ se pesan 0.0265 gr de VO(acac)₂ en 2 mL de DMSO y se coloca 0.50 µL sobre la superficie del electrodo hasta cubrirla totalmente, la película se calentó a 450 °C durante 3 horas con una rampa de 2 °C/min en aire a 1L/min durante el periodo de calentamiento el Bi metálico y el VO²⁺ se oxidaron para formar Bi₂O₃ y V₂O₅ que luego reaccionaron entre sí para formar BiVO₄ para remover los iones de V₂O₅ en exceso se remojan los electrodos en una solución de NaOH 1M durante 30 min en agitación.

3.1.3 Depósito de película FeOOH (Óxido-hidróxido de hierro III).

Con la finalidad de estudiar la contribución del segundo material se decidió estudiar el depósito del precursor de la ferrita de Zinc, así como de la hematita (Fe₂O₃) y se realizó de la siguiente manera:

Para el depósito se utilizó un sistema de tres electrodos y un potenciostato BioLogic VSP-300 para la electrodeposición de las películas. El sistema contaba con un electrodo de trabajo (WE) (vidrio FTO), un electrodo de referencia (REF) Ag|AgCl (KCl sat) y una lámina de platino como contraelectrodo (CE).

Para el depósito de la película de FeOOH se preparó una solución de FeCl₂·5H₂O a 0.02M en 100 mL de agua destilada, luego se le agregó un agente complejante C₂H₃NaO₂ (Acetato de Sodio) a 0.08 M y se colocó en un baño de ultrasonido por 15 min hasta lograr una solución homogénea, después la solución se calentó a 75 °C y se mantuvo en agitación durante el proceso de deposición. Se realizó una deposición anódica (oxidación de Fe⁺² a Fe⁺³, seguida de precipitación de Fe⁺³ como películas de FeOOH) a 1.2 V, variando diferentes cargas de 50-100-250 mC, se observó el depósito de un material color amarillo fuerte. Finalmente, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente (figura 3.1).



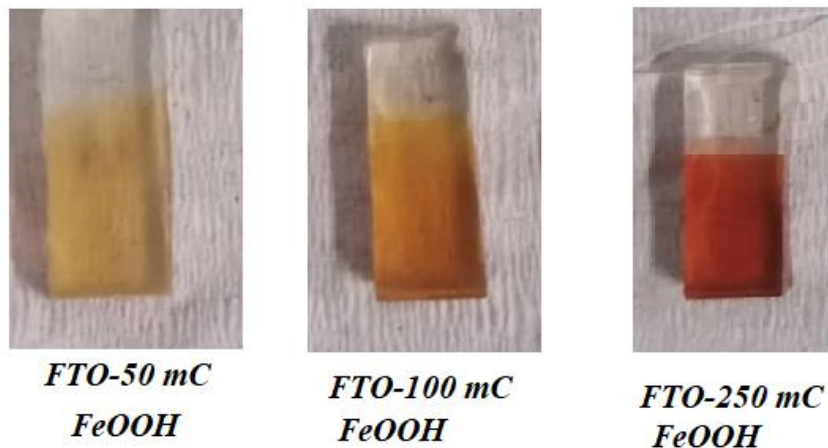


Figura 3.1 Películas de FeOOH sobre FTO (Fuente: Elaboración propia).

3.1.4 Depósito de Películas Fe₂O₃.

Para preparar películas de Fe₂O₃ (hematita), las películas precursoras (FeOOH) obtenidas previamente se calcinaron durante 2 horas a 500 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min (Figura 3.2) en una mufla marca Thermo Scientific Lindber.

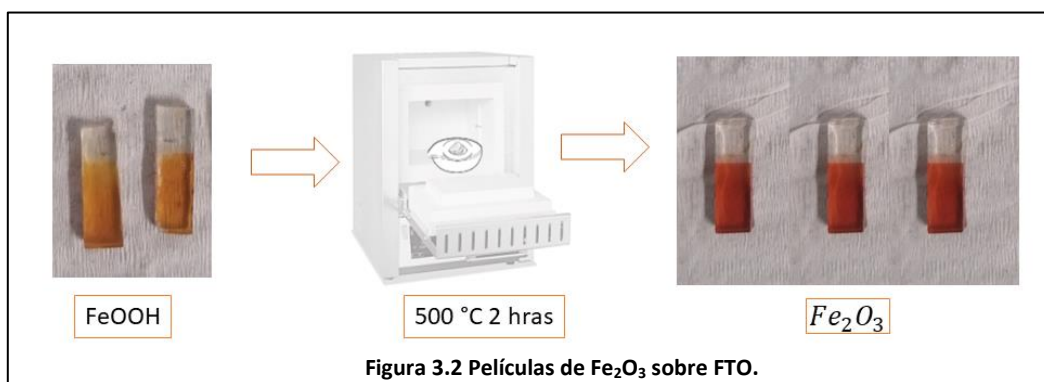


Figura 3.2 Películas de Fe₂O₃ sobre FTO.

3.1.5 Películas de ZnFe₂O₄.

Para la preparación de películas de ZnFe₂O₄ se agregaron gotas de Zn(NO₃)₂·6H₂O a una concentración de 60 mM hasta recubrir todo el electrodo precursor (FeOOH), luego se calcinó a 500 °C por 2 horas en presencia de aire. La cantidad de Zn²⁺ presente en la solución de nitrato de zinc que cubría la capa de FeOOH era más de la necesaria para convertir FeOOH en ZnFe₂O₄. Por lo tanto, la película resultante contenía un exceso de ZnO. Este ZnO fue removido sumergiendo la película en una solución de NaOH a 0.5 M durante 15 minutos, y finalmente se colocó en un baño ultrasónico y se lavó con agua desionizada para eliminar los residuos y purificar la fase de ZnFe₂O₄ (Figura 3.3).

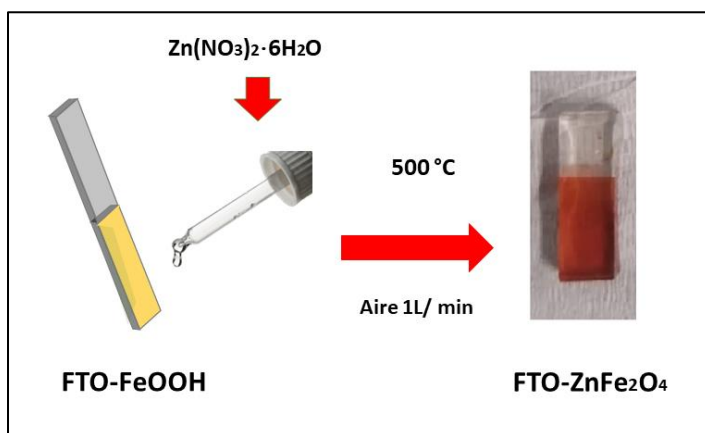


Figura 3.3 Esquema del depósito de películas de $ZnFe_2O_4$ (Fuente: Elaboración propia).

3.1.6 Depósito de películas de $BiVO_4/FeOOH$, $BiVO_4/Fe_2O_3$ y $BiVO_4/ZnFe_2O_4$.

El depósito del primer material $BiVO_4$ se hizo como se establece la sección 3.1.1 y 3.1.2 una vez establecida la temperatura con la cual se obtuvo la mejor respuesta ($200\text{ }^\circ\text{C}$). Con el fin de observar el comportamiento del vanadato de bismuto con cada uno de los materiales a base de Hierro, (Figura 3.4,

Figura 3.5 y Figura 3.6), se realizó un depósito de cada uno sobre el $BiVO_4$, como establece la sección 3.1.3, 3.1.4 y 3.1.5 (cada uno de los depósitos se hizo por triplicado).



Figura 3.4 Películas depositadas de $BiVO_4/FeOOH$ sobres sustratos FTO a 50-100-250 mC (Fuente: Elaboración propia).

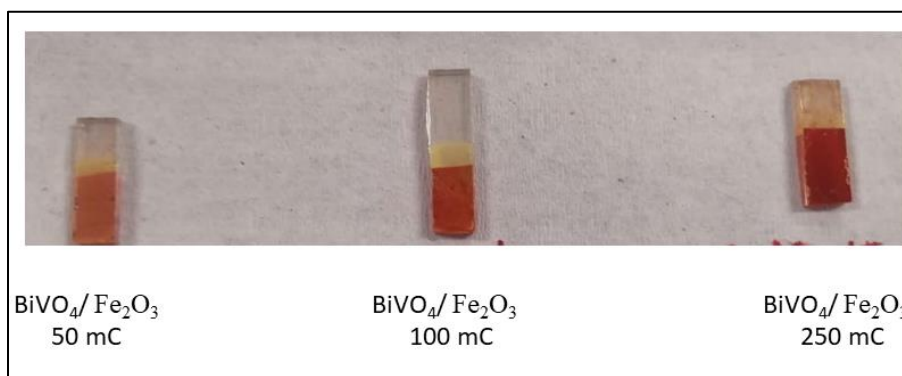


Figura 3.5. Películas depositadas de $BiVO_4/Fe_2O_3$ sobres sustratos FTO a 50-100-250 mC (Fuente: Elaboración propia).

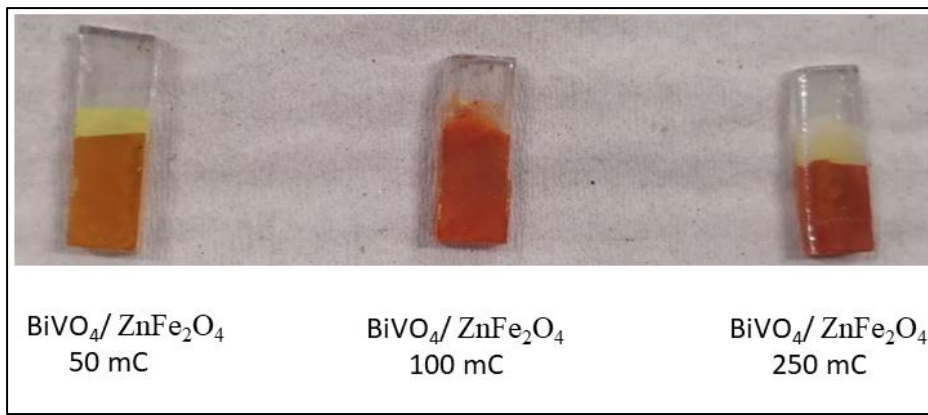


Figura 3.6. Películas depositas de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ sobres sustratos FTO a 50-100-250 mC (Fuente: Elaboración propia).

3.2 Caracterización de películas.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis estructural de las películas depositadas se hizo mediante difracción de rayos X. Los difractogramas de las películas se registraron utilizando un difractorímetro Rigaku Ultima IV con radiación $\text{Cu K}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ajustada a 40 kV y 40 mA. Las mediciones se realizaron en un rango de 2θ de 10° a 70° con una velocidad de exploración de $2^\circ/\text{min}$ en un ángulo de haz incidente fijo de 0.5° .

Se utilizó el método de Williamson-Hall para calcular los tamaños de los cristalitos y la micro-deformación de la red mediante un análisis de ampliación de picos de rayos X.

Se realizó una corrección instrumental con un patrón estándar con la Ecuación 3.3.

$$\beta_{hkl} = [\beta_{hkl \text{ measured}}^2 - \beta_{hkl \text{ instrumental}}^2]^{1/2} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

El tamaño de cristalito fue calculado usando la ecuación 3.4.

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin\theta \quad \text{Ecuacion 3.4}$$

Donde β_{hkl} es el ensanchamiento instrumental (0.1230), k es el factor de forma (0.90), λ es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$, D es el tamaño del cristalito y ϵ es la micro-deformación.

La densidad de dislocaciones (δ) se midió a través de la Ecuación 3.5.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{Ecuacion 3.5}$$

3.2.2 Espectroscopía de UV-Vis.

El análisis de las propiedades ópticas de los materiales, se realizó utilizando espectrofotometría UV-Visible. La caracterización óptica se realizó utilizando un

espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3101 PC, acoplado a un sistema de esfera integradora. Las medidas se llevaron a cabo entre 300 y 1500 nm. El coeficiente de absorción se calculó mediante la Ecuación 3.6 usando T y R.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R(\lambda))^2 + \sqrt{(1 - R(\lambda))^4 + (2R(\lambda)T(\lambda))^2}}{2T(\lambda)} \right] \quad \text{Ecuacion 3.6}$$

Donde d es el espesor de las películas. En semiconductores, el coeficiente de absorción está relacionado con $h\nu$ (Energía) según la ecuación 3.7.

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}}{h\nu} \quad \text{Ecuacion 3.7}$$

Donde n es 2 o $\frac{1}{2}$ para transiciones permitidas directas e indirectas, respectivamente.

El desorden del sistema se puede estimar mediante la regla empírica de Urbach, expresada en la ecuación 3.8.

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{h\nu}{E_U} \quad \text{Ecuacion 3.8}$$

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La morfología de la superficie de las películas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) usando un Hitachi S-5500 operado a 1 kV. Las películas fueron cortadas aproximadamente en un área de 0.5 cm², las muestras fueron observadas a diversas magnificaciones.

3.2.4 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

El mapeo de la composición elemental de las muestras se realizó a través de un sistema acoplado a MEB. Para ello, se utilizó el equipo Hitachi FESEM S-5500, con las especificaciones de magnificación a 5000x y energía de 15.0 kV.

3.2.5 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El análisis topográfico de películas delgadas se realizó utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica. Se empleó un Microscopio de Fuerza Atómica Park Systems XE7 en modo tapping con un área escaneada de 0.5 X 0.5 μm² y 256 píxeles. Se utilizó el software Gwydeon para el procesamiento de las imágenes.

3.3 Metodología experimental para las pruebas electroquímicas de las películas.

3.3.1 Elaboración de electrodos.

Para la elaboración de los electrodos, primero se cortaron con un tamaño uniforme las películas depositadas, se utilizó pintura de plata debido a su alta conductividad y buena adherencia a las superficies para pegar el alambre de cobre en el borde del sustrato, se dejaron secar por un lapso de 3 horas. Después del tiempo de secado este se recubrió con resina epóxica (se debe usar un espesor suficiente para minimizar la posibilidad de que se formen orificios). Se estimó un tiempo de secado a temperatura ambiente de 8 horas hasta que la resina estuviera totalmente seca (Figura 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10).

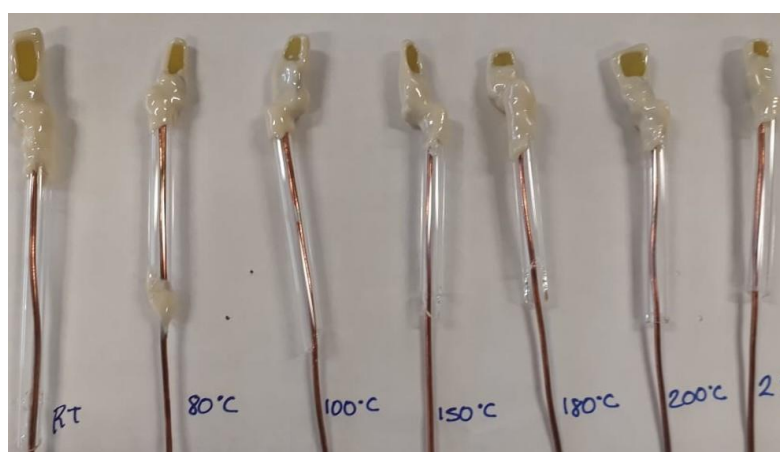


Figura 3.7 Electrodo de trabajo de BiVO_4 a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).



Figura 3.8. Electrodo de trabajo de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).



Figura 3.9. Electrodo de trabajo de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).



Figura 3.10 Electrodo de trabajo de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ a diferentes condiciones (Fuente: Elaboración propia).

3.4 Medición fotocorriente.

Las mediciones fotoelectroquímicas se llevaron a cabo en una celda de vidrio con una configuración de tres electrodos, un contra electrodo de platino, un electrodo de referencia $(\text{Ag}/\text{AgCl})_{\text{sat}}$ y el electrodo de trabajo BiVO_4 (Figura 3.11 y 3.12). El potencial del electrodo de trabajo fue controlado por un potenciostato Biologic. Las muestras se iluminaron desde el lado del sustrato FTO y se calibraron en distancia para lograr condiciones AM 1.5G utilizando una lámpara halógena JDR de 50 W a una distancia de 8 cm.

El BiVO_4/FTO se conectó con alambre de Cu mediante pintura de plata y la parte de la conexión se cubrió con una resina epóxica, los cables de los electrodos se conectaron firmemente a la celda de vidrio Pyrex con caucho de silicona para evitar cualquier fuga de aire. Se usó una solución 0.5 M de NaSO_4 (pH=7,) esta solución se purgó con N_2 durante 30 min para desgasificar por completo y evitar perturbaciones en las mediciones.

El potencial en reposo o potencial en circuito abierto alcanzado al poner en contacto el semiconductor con el electrolito se midió antes de realizar alguna otra medida en la celda. Dicho potencial es el resultado de la distribución de cargas entre la interfase del electrodo de trabajo (fotoánodo) y el contraelectrodo (Pt), siendo que el movimiento de cargas se

demora un tiempo hasta alcanzar un valor de potencial estable. Al medir este potencial se asume que no hay ninguna carga eléctrica externa conectada a los terminales del sistema y no fluye corriente eléctrica entre el fotoánodo y el Pt.

Las curvas $J - V$ se registraron en la dirección anódica con el rango de potencial de -0.3 a 1 V frente a $Ag | AgCl$ y la frecuencia de exploración para las mediciones fue de 5 mV s^{-1} . Las pruebas de fotocorriente se hicieron de manera intermitente, la condición de luz encendida/apagada fue controlada por un obturador programado con un intervalo de tiempo de 5 s.

El potencial aplicado puede cambiarse para comparar los niveles redox de H_2 y O_2 contra el electrodo de hidrógeno reversible (RHE) usando la ecuación de Nernst (ecuación 3.9).

$$V_{\text{RHE}} (\text{V}) = V_{\text{Ag} | \text{AgCl}} (\text{V}) + 0.0591 \times \text{pH} + V^0_{\text{Ag} | \text{AgCl}} \quad \text{(Ecuación 3.9)}$$

donde V_{RHE} es el potencial aplicado frente a RHE; $V_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ es el potencial aplicado frente a $Ag | AgCl$ y $n V^0_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ es el potencial estándar del electrodo de referencia $Ag | AgCl$ que es 0.199 V a 25°C .

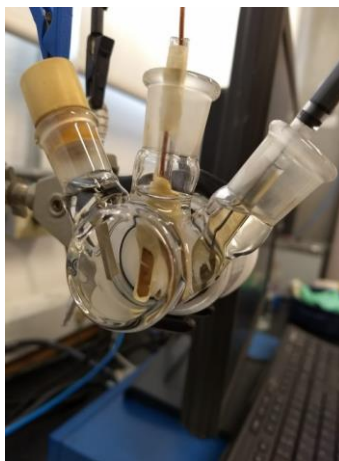


Figura 3.11 Configuración de una celda de 3 electrodos.

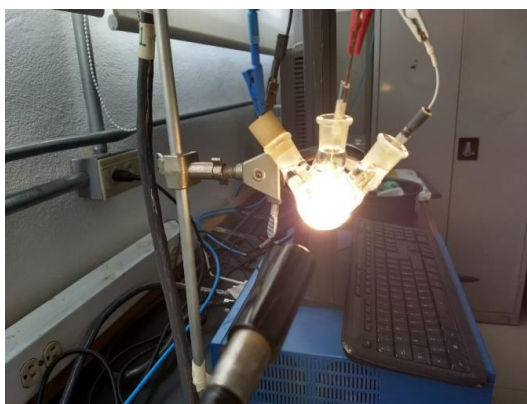


Figura 3.12 Sistema para mediciones electroquímicas.

3.5 Potencial de banda plana

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que consiste en la aplicación de una perturbación del potencial eléctrico (de forma sinusoidal a una frecuencia variable) a un material presente en un sistema electroquímico. El fin de la perturbación es generar una respuesta, medida en forma de corriente, la cual permitirá determinar cómo es que responde el material ante los cambios y qué tipo de comportamiento, o modelo presenta. La variación de la respuesta de acuerdo al valor de la frecuencia aplicada proporciona información acerca del material; de su propiedad eléctrica debido a la estructura interna del mismo, a los procesos internos electroquímicos que esté sufriendo o bien, a una mezcla entre ambos factores. Esta técnica es de gran utilidad por el carácter no destructivo, el cual será así mientras las perturbaciones generadas sean pequeñas, permitiéndole al sistema mantener su equilibrio.

Para examinar la movilidad del portador y el potencial fotocatalítico de las películas BiVO₄, se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Estas mediciones se realizaron en la oscuridad para determinar el potencial de banda plana (V_{FB}) de BiVO₄. Las frecuencias estaban entre 100 mHz y 20 kHz, el rango de potencial aplicado fue de -0.8 a 1 V (vs Ag|AgCl) y una frecuencia de 1 kHz con una amplitud de 25 mV.

Para analizar los datos de impedancia se utilizó el software Ec-Lab. El V_{FB} se calculó mediante la ecuación de Mott-Schottky, se dibujaron gráficos de Mott-Schottky para extrapolar los potenciales de banda plana (E_{FB}) ecuación 3.10 [73]. El potencial de banda plana (E_{FB}) se determinó con la intersección en el eje x del ajuste lineal a la gráfica de Mott-Schottky, $1/C^2$, como una función del potencial aplicado (E).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (\text{Ecuación 3. 10})$$

donde C (F) es la capacidad de carga espacial; A (cm²) es el área geométrica activa, ϵ es la constante dieléctrica relativa de BiVO₄ con un valor de 68 F m⁻¹ [74], del FeOOH es 11 F m⁻¹, [75]; α -Fe₂O₃ es 80 F m⁻¹ [76]; y ZnFe₂O₄ es 54 F m⁻¹ [77]; ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.854×10^{-12} F m⁻¹); N_D (cm⁻³) es la densidad del donante, e es la carga electrónica (1.602×10^{-19} C); V (V frente a RHE) es el potencial aplicado; E_{FB} (V vs. RHE) es el potencial de banda plana; k_B , es la constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} JK⁻¹) y T es la temperatura absoluta (298 K). Dicha representación permitió estimar el potencial de banda plana a partir de la intersección del ajuste lineal con el eje del potencial aplicado y la densidad del donante.

Una vez conocido el potencial de banda plana es posible determinar la posición de las bandas de energía (BV, banda de valencia y BC, banda de conducción) si se asume que $E_{FB} \approx EBC$. Dicha aproximación de la posición de la energía de la BC del semiconductor en la superficie de la interface semiconductor/electrolito ha sido demostrada para semiconductores tipo n.

Una pendiente positiva indica que el material es un semiconductor de tipo n y los electrones son los portadores de carga mayoritaria [71].

La densidad de donantes (ND) se puede obtener a partir de la pendiente del diagrama de Mott-Schottky (20) (21) [73] [78] ecuación 3.11.

$$N_D = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e} \left[\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV_s} \right]^{-1} \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

Dónde:

ϵ_0 : permitividad al vacío $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$

N_D : densidad del donante (cm^{-3})

e : carga electrónica $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

ϵ : es la constante dieléctrica relativa del material

V : Voltaje aplicado

C : Capacitancia de carga espacial F cm^{-2}

$(1/C^2) / dV_s$: es obtenida de las curvas MS.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Resultados obtenidos.

En este capítulo se abordan todos los resultados obtenidos de cada uno de los materiales de estudio con la finalidad de comprender la influencia de cada uno, en la variable de respuesta deseada.

4.1.1 Electrodeposición de películas de Bi.

En los primeros resultados se obtuvieron películas delgadas de bismuto las cuales fueron depositadas por el método de Electrodeposición sobre sustratos de vidrio FTO a temperatura ambiente. El mayor desafío para preparar electrodos Bi de alta calidad por electrodeposición usando soluciones acuosas de recubrimiento es que las sales que contienen Bi (III) no son solubles a menos que la solución sea fuertemente ácida, sin embargo cuando los depósitos de Bi metálico ya no están bajo la protección catódica se produce la disolución casi inmediata del Bi resultando una mala adherencia y poco recubrimiento en el sustrato por lo cual se decidió usar como solvente el DMSO (Dimetil sulfoxido). Éste al ser un componente aprótico y altamente dipolar, se produce una separación de cargas entre el oxígeno y el azufre, y, por ello, es miscible tanto con el agua como con solventes orgánicos esta característica nos permitió usarlo como disolvente para realizar el electrodeposición del bismuto metálico [79]. Los sustratos fueron sometidos a procesos de limpieza antes de la etapa de deposición del material, obteniendo los resultados que se describen a continuación:

Se realizó un barrido de corriente de depósito de 0.02 mAh -0.05 mAh. En el patrón de difracción de rayos X en la Figura 4.1 se observa que la muestra a 0.03 mAh no se logra depositar la capa bismuto deseada, al utilizar una corriente de 0.04 mAh se observan pequeños picos indexados al Bi de acuerdo al PDF CARD (01-078-6571) localizados a $2\theta = 27.11$ (012), 39.47 (110). Aplicando una corriente de 0.05mAh se observan picos con mayor intensidad del Bi localizado en $2\theta = 22.47$ (003), 27.11(110), 39.47(110), 44.45(015), 45.85(006), 48.71(202), 56.05 (024), 59.25(107), estos picos también se observan en la muestra con 0.02 mAh de corriente, pero con menos intensidad. También se observan picos indexados al SnO₂ debido al sustrato, estos resultados pueden ser comparables con los obtenidos por D.M Otolara et al, [80].

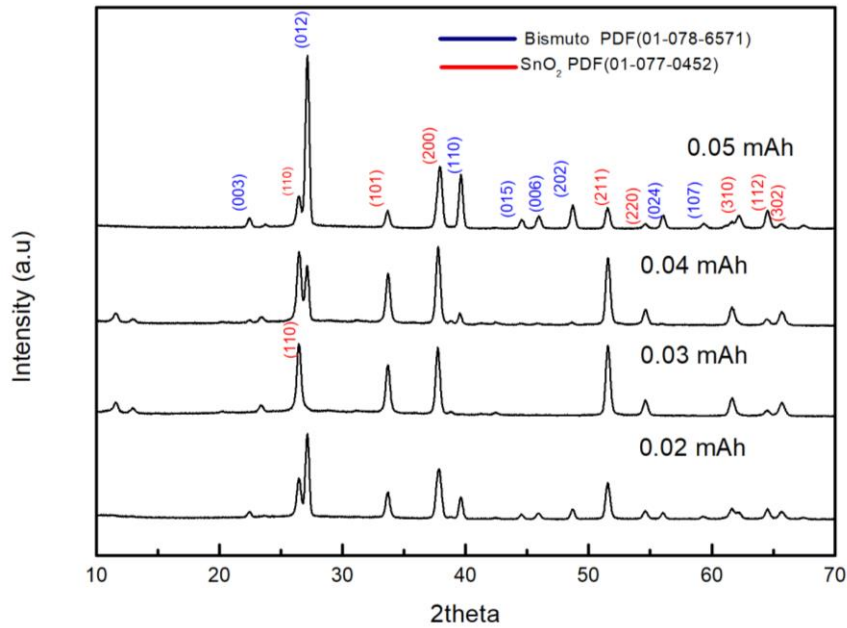


Figura 4.1 Electrodeposición de películas de Bi metálico a diferentes corrientes.

4.1.2 Películas de BiVO₄.

El segundo paso para el depósito de películas de BiVO₄ fue realizar un tratamiento térmico a 450 °C para la Oxidación del material, como se describe en la sección 3.1.2, y se obtuvieron los siguientes resultados.

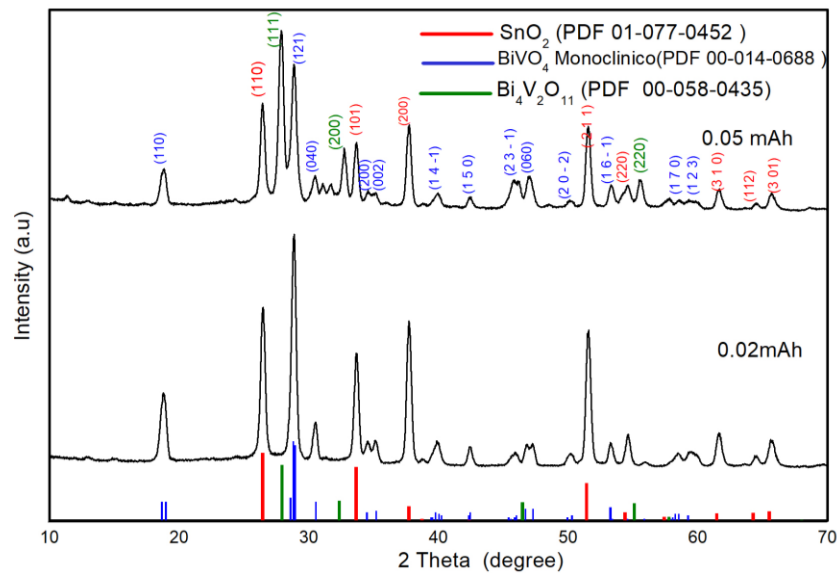


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos X de películas de BiVO₄ por Electrodeposición a diferentes corrientes (0.02, 0.05 mA).

De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X de la Figura 4.2, se observa para la muestra a 0.02 mA únicamente la fase monoclinica de acuerdo a la tarjeta PDF (00- 014-0688) y sin impurezas. También se observan picos intensos indexados al SnO₂ debido a que la capa de BiVO₄ formado es muy delgada. Sin embargo, para la muestra a 0.05 mA se

observa la formación del óxido $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ a $2\theta = 27.68$ (111), 32.70 (200), 55.57 (220) estos resultados son comparables con los de otros investigadores como Hye Rim Kim et al., [57]. Se observó que para las corrientes de 0.02 mAh se logró obtener la fase deseada del material (Clinovosbanite monoclinica). Sin embargo, para una corriente de 0.05 mAh se obtiene una fase del óxido no deseada el $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, por lo cual, se considera dejar fija la corriente de 0.02 mAh corriente. En otros estudios se observó que a medida que aumenta el potencial hacia el lado negativo disminuye el tamaño de grano lo que afecta el rendimiento de la celda (Hye Rim Kim et al., 2016) [81].

De acuerdo a los análisis de rayos X se puede observar que el espesor de la película es pequeño por el potencial aplicado, también se observó mayor aglomeración en ciertas zonas de la película por lo cual se decidió realizar un tratamiento térmico a vacío (10 mtorr) para evitar oxidar el material, en intervalos de RT de 100-150-180-200-250 °C, a las películas de bismuto para aumentar el tamaño de grano y con esto hacer más uniforme el material depositado. Se realizaron nuevos experimentos dejando fija la corriente de -1.41 V y .002 mAh. Obteniendo los resultados que se presentan a continuación:

4.1.2.1 Difracción de rayos X de películas de BiVO_4 .

Las fases de los fotoánodos con diferentes tratamientos térmicos fueron estudiadas por medio de los patrones de difracción de rayos X. La Figura 4.3 muestra los patrones DRX de las películas delgadas de BiVO_4 depositadas en sustratos FTO tratados térmicamente de 100 a 250 °C con un vacío de 10 mTorr.

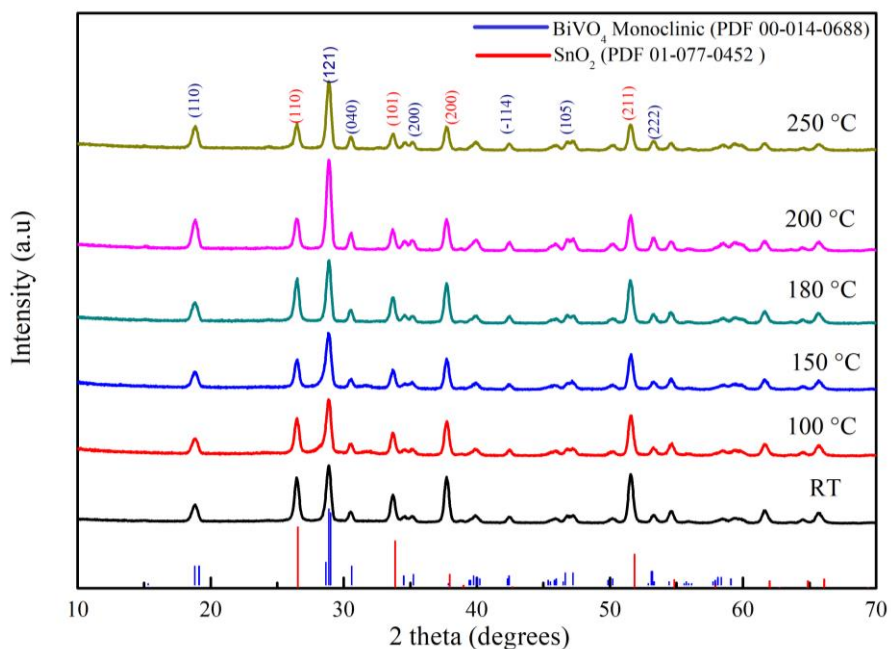


Figura 4.3 Patrones DRX de las películas delgadas de BiVO_4 depositadas en sustratos FTO obtenidos a partir de películas metálicas de Bi tratadas térmicamente a 100 a 250 °C con un vacío de 10 mTorr.

Esta figura muestra que las películas delgadas de BiVO_4 están bien cristalizadas en todos los casos y presentan una fase monoclinica scheelite (Clinovosbanite) indexada a la tarjeta estándar (PDF 00-014-0688) con grupo espacial $I2/a$ y con parámetros de red $a= 5.1950$ $b= 11.7010$ $c= 5.0920$ $\beta=90.38$. El BiVO_4 es monoclinico puro como lo confirma los picos de difracción a $2\theta = 18.66^\circ$, 29.28° , 30.64° , 35.30° , 35.34° , 40.02° que se pueden acoplar a los planos (110), (121), (040), (200), (-114) y (105), respectivamente. También se pueden observar picos característicos del sustrato FTO (SnO_2) con el número de tarjeta PDF (010-77-0452). En otras palabras, la existencia de poros o una cobertura superficial incompleta durante la deposición de BiVO_4 sobre la capa de FTO provoca la superposición de los espectros de FTO con los de las películas delgadas de BiVO_4 . Aun así, el análisis indica la alta pureza del BiVO_4 ya que no se observan picos de impurezas en los patrones DRX.

Se observa que el aumento de la temperatura de recocido favorece una mejor cristalización. Esto se puede observar en el aumento de la intensidad de los picos de difracción hasta la muestra obtenida a 200°C . A 250°C , hay una disminución en la intensidad de los picos, lo que significa un cambio en la morfología, una reducción en el tamaño de los cristalitas y una posible falta de uniformidad de la película. Esto podría estar relacionado con la proximidad al punto de fusión del bismuto [82].

Para el cálculo del tamaño medio del cristalito se utilizó el método de Williamson-Hall (H-W), método más complejo que el método de Scherrer, pero presenta la ventaja de poder separar la contribución del tamaño de cristalito y la micro-deformación al ancho de pico mientras que con la fórmula de Scherrer esta separación no es posible.

Este método implica un comportamiento de tipo lineal cuando se representa gráficamente $\beta\cos\theta$ frente a $\sin\theta$, donde la pendiente proporciona el término ϵ de micro-deformaciones y el corte con el eje "y" proporciona el tamaño de la partícula.

Durante la formación de cristales, las dislocaciones se originan a partir de defectos cristalográficos (defectos lineales) e irregularidades. Matemáticamente, es un tipo de defectos topológicos. El término densidad de dislocación es definido como la longitud de las líneas de dislocación por unidad volumen del cristal [83].

Una vez aplicado este método y obtenido el tamaño aparente del cristalito, se ha estudiado el cómo esto afecta al tamaño resultante, con la variación de temperatura, lo cual se puede observar en la Figura 4.4, que representa el tamaño de los cristalitas, la micro-deformación y la densidad de dislocaciones medidas en las películas delgadas de BiVO_4 cuando las películas de bismuto metálico se recocieron en un vacío de 100 a 250°C . Se observó un aumento en el tamaño de los cristalitas y una disminución en la densidad de dislocaciones con el aumento de la temperatura. Esto concuerda con el análisis DRX presentado en la Figura 4.3. Aunque se observó una reducción de la intensidad de los picos DRX a 250°C , el

incremento del tamaño de los cristalitas está relacionado con el mayor espesor registrado por el perfilómetro de la Figura 4.6.

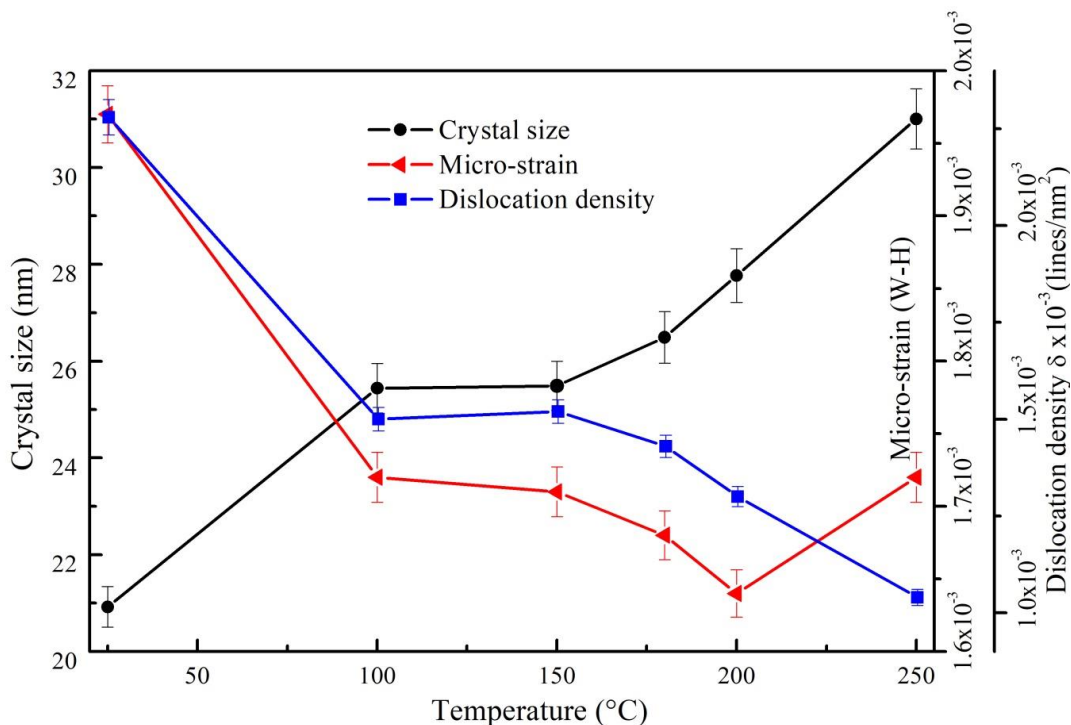


Figura 4.4 Variaciones del tamaño de los cristalitas, la micro-deformación y la densidad de dislocaciones calculadas en las películas delgadas de BiVO₄ frente a la temperatura de recocido.

Se calculó una disminución de la micro-deformación con el aumento de la temperatura, alcanzando un mínimo a 200 °C, y luego se observó un aumento a 250 °C. Esta condición está relacionada con la homogeneidad del crecimiento de partículas hasta los 200 °C, lo que promueve la relajación de los cristales y la uniformidad de la película superficial. El posterior deterioro a 250 °C provocó la no uniformidad, lo que concuerda con el análisis DRX.

El tamaño de cristalito, la densidad de dislocación y el micro estrés de las películas se han calculado y registrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores tamaños de cristalito, densidad de dislocación y micro-estrés.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Micro-estrés	Densidad de dislocación 10^{-3} nm^{-2}
BiVO ₄ -RT	20.99	0.00197	2.28
BiVO ₄ -100 °C	25.43	0.00172	1.52
BiVO ₄ -150 °C	25.48	0.00171	1.50
BiVO ₄ -180 °C	26.48	0.00168	1.43
BiVO ₄ -200 °C	27.76	0.00164	1.3
BiVO ₄ -250 °C	31.00	0.00172	1.04

Los planos de crecimiento preferencial informados para promover el rendimiento fotoelectroquímico de las películas delgadas de BiVO_4 son (110) y (040) [84] [85] [86]. La Figura 4.5, presenta la variación de los planos (110) y (040) de las películas delgadas de BiVO_4 depositadas, con el plano (121) como referencia. El aumento de temperatura durante el recocido de las películas de Bi también aumenta ambos planos, alcanzando un máximo a 200 °C. Sin embargo, a 250 °C, se observa una disminución. Esto se atribuye, como se dijo anteriormente, por la proximidad del punto de fusión del bismuto.

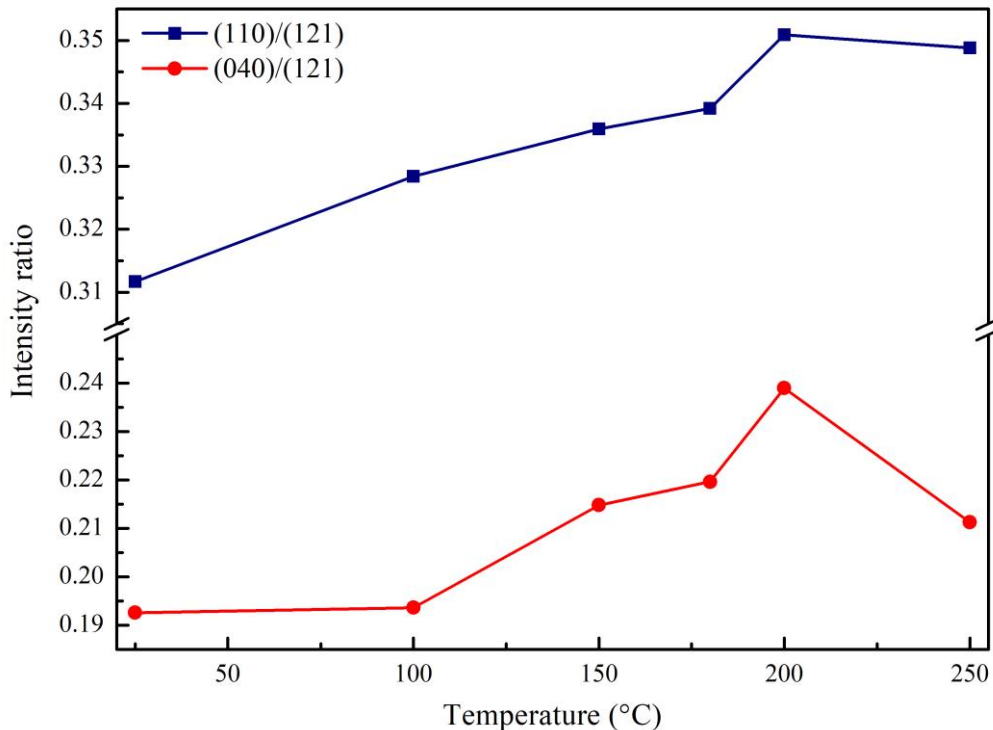


Figura 4.5 Correlación de la temperatura vs la relación de intensidad de (040)/(121) y (011)/(121) en los patrones DRX de las muestras de BiVO_4 correspondientes, la intensidad se normalizó utilizando el pico de difracción (121) como estándar.

Se puede observar que conforme aumenta la temperatura de los tratamientos térmicos de la película precursora de Bi, se ve favorecido el crecimiento de estos planos 011 y 040 teniendo mayor crecimiento a 200 °C. Esto debería ser beneficioso para el rendimiento fotoelectroquímico de la película.

4.1.2.2 Propiedades morfológicas

Los espesores de las películas de BiVO_4 , fueron medidos por un perfilómetro (perfilometer sylvus model: xp-200), recorriendo la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante. En la Figura 4.6, se presentan los valores promedio de los espesores de las

películas de BiVO_4 , De acuerdo con los valores obtenidos en la medición, se puede observar que el espesor tiene una tendencia a disminuir con el tratamiento térmico aumentando ligeramente a 250 °C hasta los 260 nm. El aumento de la temperatura de recocido promueve películas más compactas y uniformes, reduciendo el espesor, sin embargo el aumento a 250 °C puede deberse a que la temperatura de fusión del Bi metálico es a 270 °C [87], y tiende a formarse una capa líquida y volverse más poroso en el momento de compactarse aumentando la rugosidad, a como se aprecian en las imágenes de MFA (Figura 4.7) donde se observa mayores efectos de borde dejando espacios entre los granos, estos bordes de grano o límites se consideran defectos ya que en el proceso de solidificación existen átomos que no alcanzan a acomodarse formando zonas de alta energía. La disminución de espesor es fundamental para el transporte de carga ya que los portadores de carga tienen que recorrer una distancia menor para ser extraídos del sistema electroquímico, reduciendo la pérdida de corriente por efectos de recombinación.

El espesor de la película del foto-electrodo BiVO_4 para la división del agua está generalmente limitado por la longitud de difusión del orificio de alrededor de 100 nm y las malas propiedades de transporte de electrones de la película [88].

De acuerdo con reportes de Kristine Rodulfo Tolod et al., [89], las películas con espesor delgado (< 200 nm), tienen mayor velocidad de transferencia de carga de electrones, lo que favorece la actividad fotocatalítica. Mientras que las películas que tienen un gran espesor (> 200 nm), presentan una mayor recombinación del par hueco-electrón, disminuyendo la cantidad de sitios activos para llevar a cabo las reacciones redox durante el proceso.

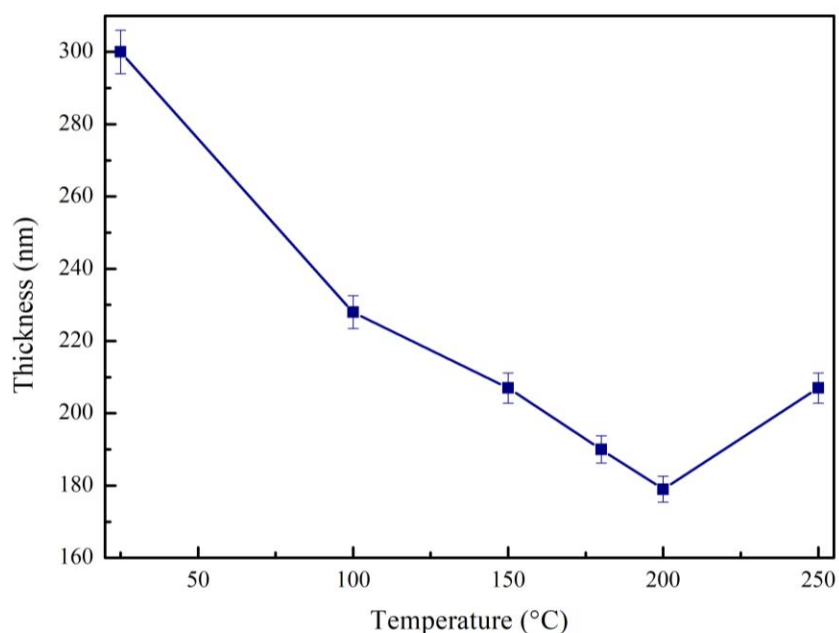


Figura 4.6 Espesor de los fotoánodos de BiVO_4 a diferentes tratamientos térmicos.

4.1.2.3 Resultados Microscopía de Fuerza Atómica.

Se obtuvieron imágenes de los electrodos de BiVO_4 por medio de Microscopía de Fuerza Atómica usando el modo tapping y son las que se muestran a continuación:

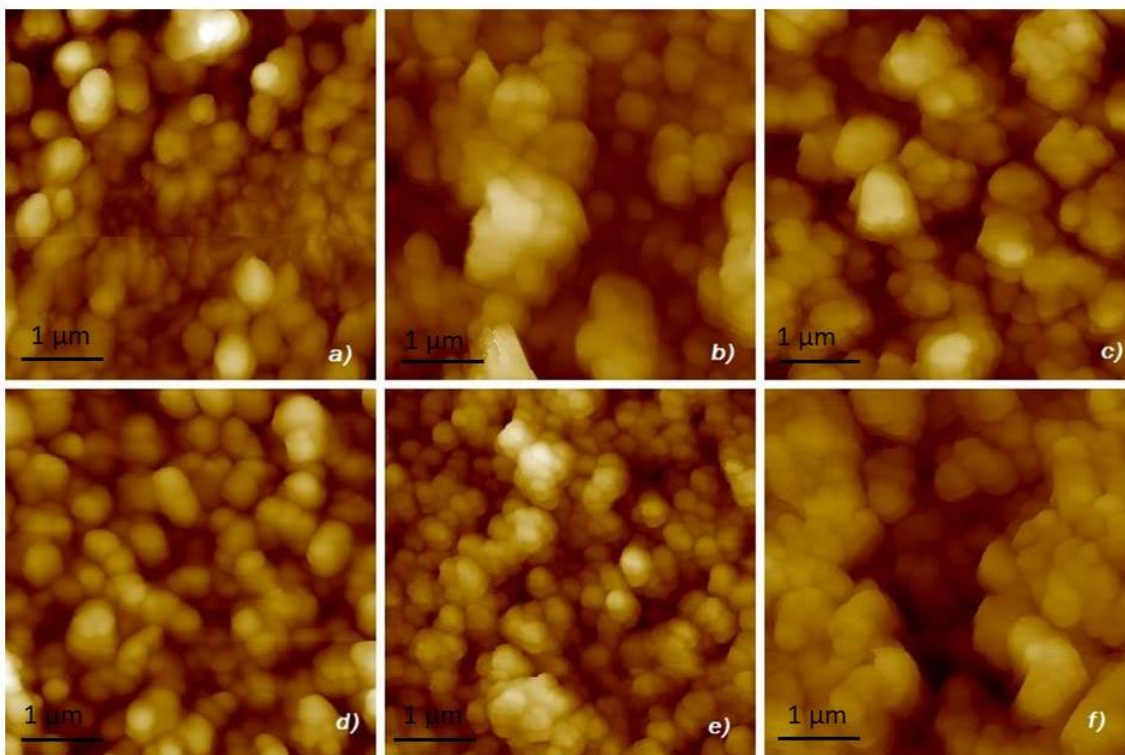


Figura 4.7 Imágenes MFA ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) de películas BiVO_4 en vidrio FTO a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de rampa de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con tratamientos térmicos a las películas precursoras de Bismuto: a) Bi- $25 \text{ }^\circ\text{C}$, b) Bi- $100 \text{ }^\circ\text{C}$, c) Bi- $150 \text{ }^\circ\text{C}$, d) Bi- $180 \text{ }^\circ\text{C}$, e) Bi- $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y f) Bi- $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las micrografías MFA para las películas delgadas de BiVO_4 se muestran en la Figura 4.7, que revela la película delgada sin tratamiento térmico (RT) con granos irregulares en la parte superior de la superficie y formas agregadas. En su interior se muestra una mayor compactación de estos cúmulos. Además, tiene una gran rugosidad y un tamaño de grano de aproximadamente 240 nm . Esto significa que los portadores de carga enfrentarán más límites de grano y probablemente se recombinarán in situ. La Figura 4.7 (b)-(f) muestran una disminución en el tamaño de grano y la rugosidad.

Se puede observar que, en la Figura 4.8, conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico hay una disminución del tamaño de grano, así como una apariencia semiesférica en la superficie con ligera agregación por coalescencia de los granos que es impulsada por la minimización de la energía superficial alcanzando valores mínimos de 109 y 171 nm a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Sin embargo, a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, el tamaño de grano y la rugosidad aumentan, lo que concuerda con el análisis estructural.

La uniformidad es esencial para el rendimiento de fotoánodos, la absorción de luz, el transporte de portadores de carga, la reducción de los efectos de recombinación y el aumento de la conductividad. Se informaron morfologías similares en el estudio de Monfort, donde las películas delgadas de BiVO_4 se modificaron con Nb [90]. La película tratada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ muestra una distribución de granos mucho más homogénea junto con un valor relativamente menor de la rugosidad (rms), es decir, 109 nm y un tamaño de grano mucho menor de 171 nm esta homogeneidad en la superficie de la película permite una absorción más uniforme de la luz incidente sobre el material ya que no tiene esos espacios profundos entre los granos lo que mejora el transporte de carga entre los granos.

El RMS (Root Mean Square, por sus siglas en inglés) o media cuadrática es una medida de la desviación estándar del perfil de altura de la superficie a partir de la altura promedio es un parámetro usado para reportar la rugosidad de la superficie. Estos valores disminuyen conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico lo que muestra que la homogeneidad de la superficie es más suave. Los histogramas correspondientes a la distribución del tamaño de grano de cada muestra se observan en la Figura 4.9.

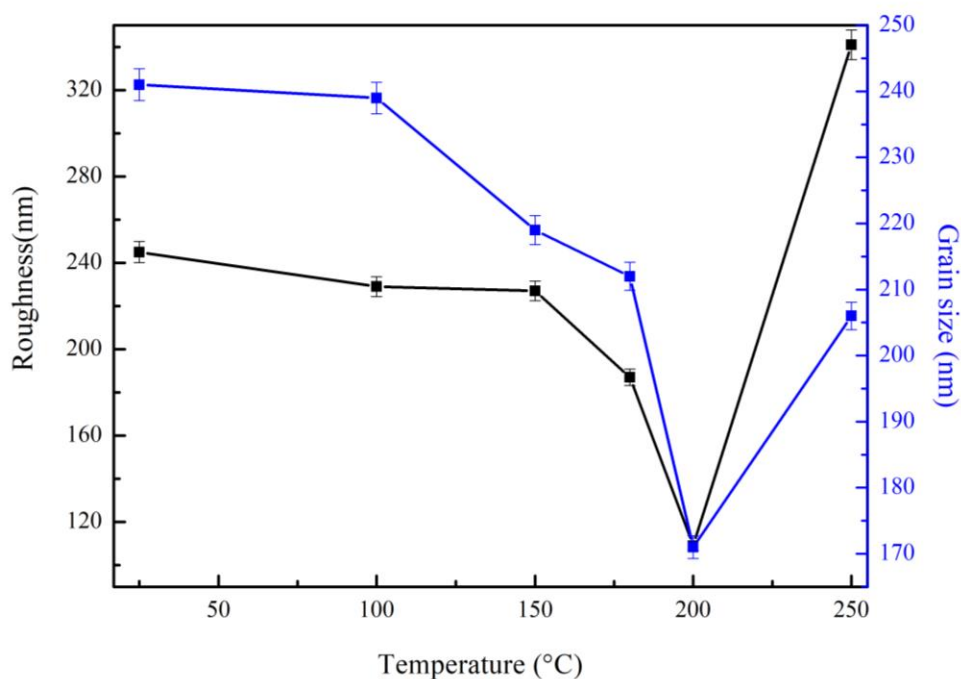


Figura 4.8 tamaño de grano y rugosidad de las películas de BiVO_4 .

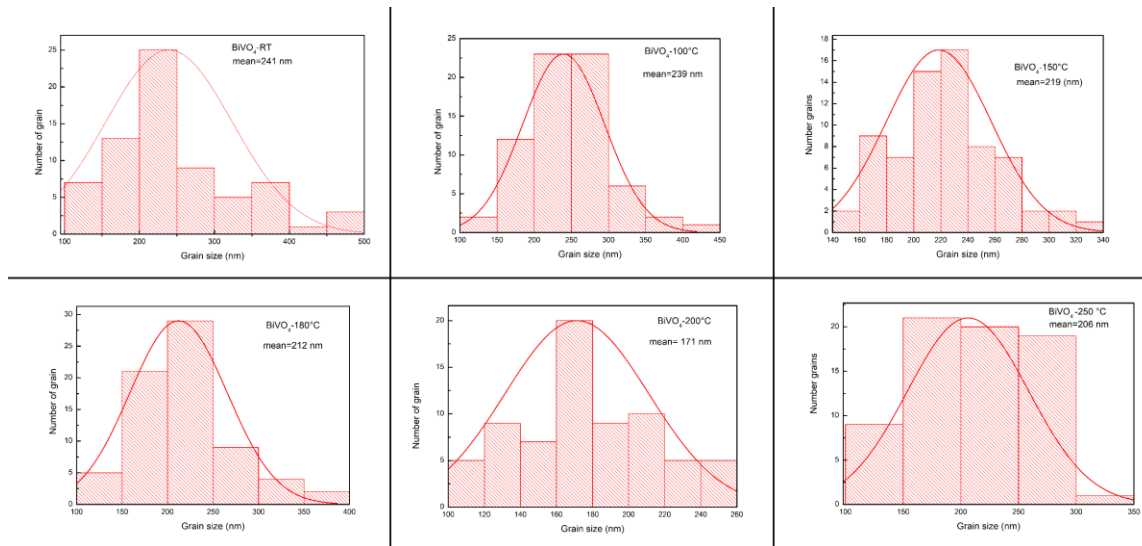


Figura 4.9 Histogramas de distribución del tamaño de partículas de los fotoánodos cada histograma se construyó con la medición de 100 partículas.

4.1.2.4 Resultados de MEB.

Las imágenes FESEM para las películas delgadas de BiVO_4 se muestran en la Figura 4.10, se observaron partículas aglomeradas geoméricamente irregulares, en la parte superior de la superficie. En algunos casos se mostró una morfología similar a la de un maní, la cual está formada por partículas con tamaño de 30 a 100 nm. En otros, se presentaron aglomerados con grupos granulares sobresalientes que parecían gusanos interconectados entre sí. Las películas parecían más compactas cuando aumentaba la temperatura de recocido y aumentaba el tamaño de los aglomerados. El tamaño máximo se alcanzó cuando la temperatura fue de 200 °C, y los valores oscilaron entre 100 y 500 nm, lo que concuerda con lo observado en el análisis MFA (Figura 4.8 e).

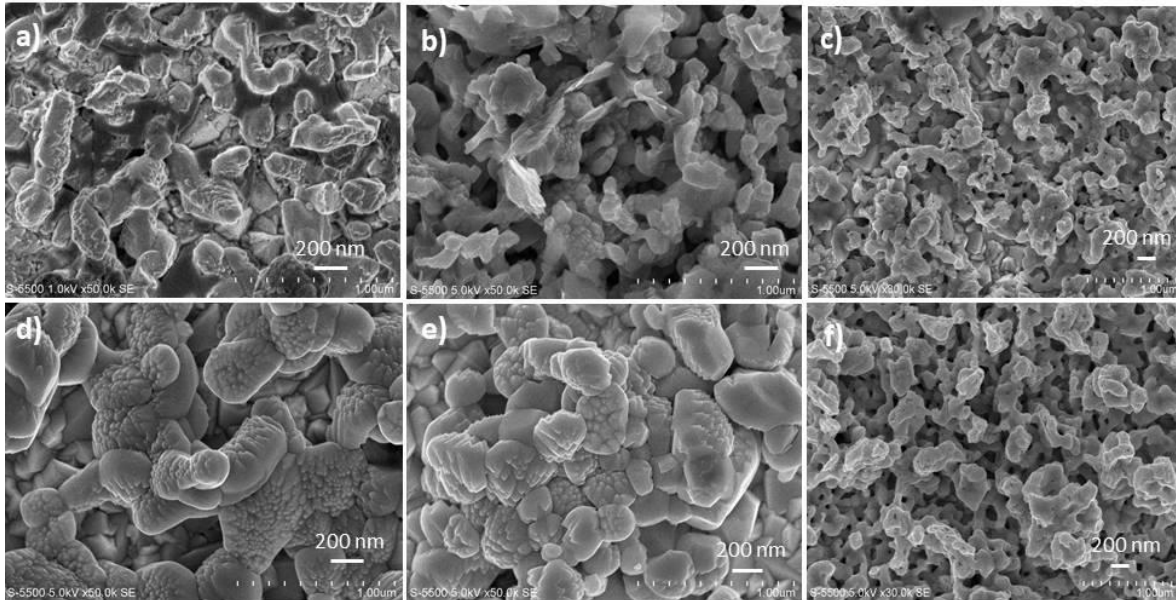


Figura 4.10 Imágenes FESEM de las películas delgadas de BiVO_4 tratadas térmicamente a: a) temperatura ambiente, b) 100 °C, c) 150 °C, d) 180 °C, e) 200 °C y f) 250 °C.

A la temperatura de recocido de 250 °C, el aumento aparente en la redistribución de los aglomerados que forman la película se debe a aumento del tamaño de partícula. Esta condición concuerda con el análisis estructural. El aumento de la compactación y la disminución de los desniveles generados entre la interconexión de los aglomerados es una condición que favorece el transporte de carga. Dado que los límites de los portadores son más pequeños, se reduce el efecto de recombinación. Por otro lado, la presencia de aglomerados favorece un mejor contacto con el electrolito, favoreciendo el transporte de carga entre el electrolito y la superficie de la película. Por lo tanto, las películas delgadas depositadas a 200 °C son las más adecuadas para el desempeño fotoelectroquímico. Se han informado resultados similares anteriormente [90].

La composición atómica de las películas delgadas de BiVO_4 se determinó mediante EDS, no solo para fines estequiométricos sino también para el rendimiento fotoelectroquímico, es muy relevante, es deseable una relación Bi/V cercana a 1 [91].

La Tabla 4 presenta las concentraciones de Bi, V y O. El análisis cuantitativo de EDS mostró que la relación atómica de Bi: V: O, es de aproximadamente 1:1:4. El valor de Bi/V fue cercano a 1 cuando las películas de Bi se recocieron a 200 °C, lo que indica que se obtuvo un BiVO_4 estequiométrico, de acuerdo con los resultados de DRX. No se presentan los valores obtenidos para el sustrato FTO.

Tabla 4. Análisis de composición elemental de las películas de BiVO₄ (% atómico).

Elemento	RT	100 °C	150 °C	180 °C	200 °C	250 °C
Bismuto	6.71	18.68	13.28	12.95	13.26	15.51
Vanadio	3.30	11.38	5.73	8.22	12.98	7.61
Oxígeno	24.49	37.69	40.51	45.74	46.78	41.54
Relación Bi/V	2.03	1.64	2.31	1.57	1.02	2.03

4.1.2.5 Caracterización óptica de las películas de BiVO₄.

Las películas obtenidas fueron de color amarillo con buena adherencia a los sustratos. Los espectros de transmitancia óptica se midieron con una longitud de onda de 250 a 1500 nm. El ancho de banda prohibida se pudo estimar a partir de las mediciones de la transmitancia y la reflectancia.

En la Figura 4.11, se puede apreciar el ancho de banda prohibida de cada una de las muestras obtenidas observando una tendencia de disminución del ancho de banda prohibida con el aumento de la temperatura en los tratamientos térmicos lo que posiblemente podría generar más pares hueco/electrón en presencia de irradiación de luz visible esto puede deberse que con el aumento de la temperatura se puede observar en las mediciones de rayos X un aumento de la cristalinidad de cada muestra disminuyendo los defectos estructurales. Todas las muestras presentan anchos banda prohibida que pueden absorber parte del espectro de luz visible con un rango de borde de absorción de 490-510 nm que es razonable de acuerdo con el valor informado en la literatura para la estructura scheelite monoclínica BiVO₄ [27], [54], [92] y [93].

Los valores aproximados de E_g de BiVO₄ variaron de 2.53 eV a 2.44 eV, que son similares a informes anteriores reportados en otras investigaciones [94] y [95].

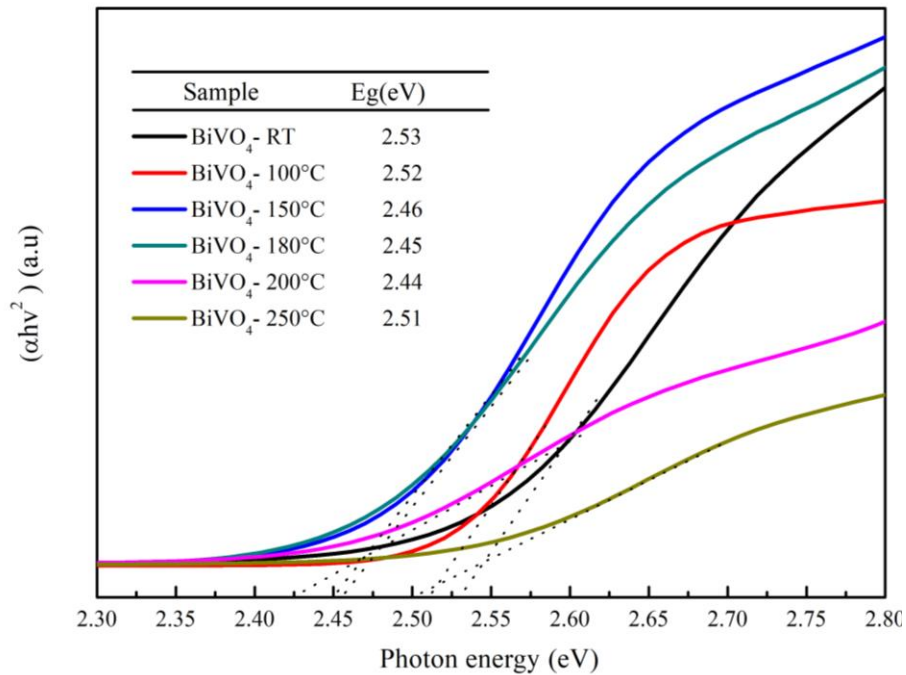


Figura 4.11 Espectros de absorción UV-Vis de las películas BiVO₄.

La disminución de la banda prohibida durante el aumento de la temperatura de recocido se puede explicar de la siguiente manera: La disminución del espesor se observa con el aumento de la temperatura de recocido, estimándose la película más delgada a 200 °C (aproximadamente 178 nm de espesor). Por lo tanto, el ancho de banda prohibida fue la más baja (alrededor de 2.44 eV). En consecuencia, esta reducción de espesor provoca una menor capacidad de absorción de luz de las películas. Es bien sabido que la disminución del tamaño de los cristalitas promueve un aumento de la banda prohibida (efectos de confinamiento). Por esta razón, cuando el tamaño de los cristalitas crece durante el proceso de recocido promueve la reducción del ancho de banda prohibida [96]. Por otro lado, la energía de Urbach aumenta con la temperatura de recocido (alcanzando el máximo a 200 °C). Esto implica un aumento de los defectos estructurales que favorece la presencia de estados localizados en la banda prohibida y reduce su valor [97].

En la Figura 4.13 se observa que a medida que aumenta la energía de Urbach disminuye el ancho de banda prohibida, esto puede atribuirse a que se forman sub-bandas entre las bandas de valencia y conducción dando como resultado el estrechamiento de la banda prohibida como se observan en otras investigaciones [98].

4.1.2.6 Caracterización fotoelectroquímica.

4.1.2.6.1 Fotocorriente.

Este método determina el comportamiento de los semiconductores en condiciones transitorias, cuando el potencial del electrodo y la intensidad de la luz se modifican

simultáneamente. Las mediciones se realizan en condiciones potencio-dinámicas, por lo general utilizando una velocidad de exploración de potencial de 25 mV s^{-1} , la luz se enciende y apaga periódicamente. La respuesta transitoria de la corriente proporciona información sobre la curvatura de la banda en el semiconductor [43].

Tal y como se describió en el Capítulo 2, las medidas en celda fotoelectroquímica se realizaron con configuración de 3 electrodos, utilizando un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ y sulfato de sodio ($\text{pH}=7$), antes de realizar alguna medición en la celda se midió el potencial en reposo o potencial en circuito abierto alcanzado, al poner en contacto el semiconductor con el electrolito dicho potencial es el resultado de la distribución de cargas entre la interfase del electrodo de trabajo (fotoánodo) y el contraelectrodo (Pt), esto debido a que el movimiento de cargas se demora un tiempo hasta alcanzar un valor de potencial estable. Al medir este potencial se asume que no hay ninguna carga eléctrica externa conectada a los terminales del sistema y no fluye corriente eléctrica entre el fotoánodo y el Pt. Después de que las muestras mostraran un comportamiento estable se hicieron las mediciones con luz intermitente.

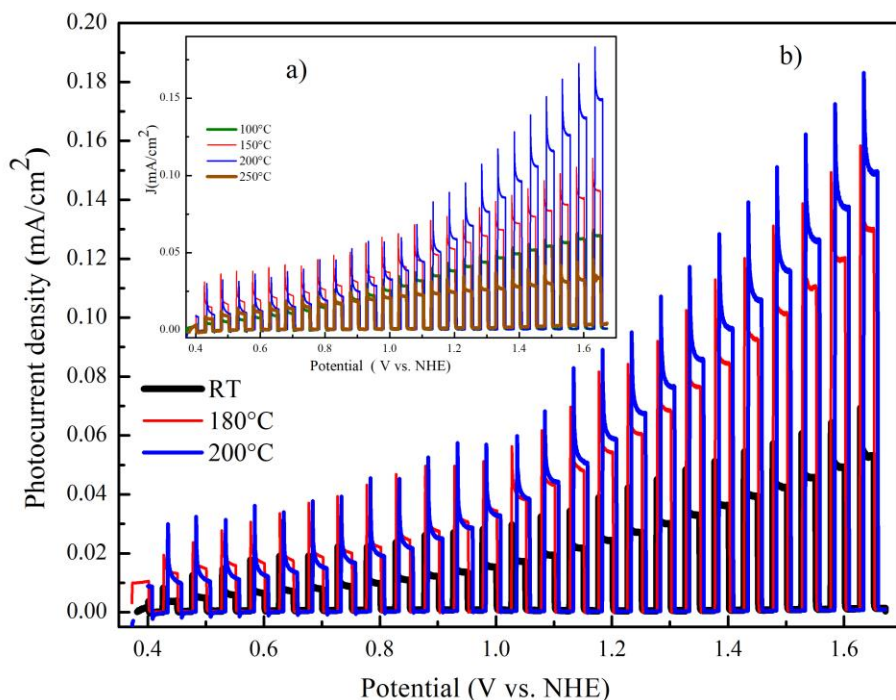


Figura 4.12 Curva de fotocorriente-voltaje ($j - V$) de BiVO_4 tomada bajo iluminación intermitente.

La fotocorriente generada por los electrodos de BiVO_4 preparados se muestra en la Figura 4.12 y se observa que las muestras de BiVO_4 sirven como fotoánodos y generan fotocorrientes anódicas en presencia del electrolito NaSO_4 . La fotocorriente observada en este electrolito corresponde a oxidación del agua.

Se puede observar el fenómeno de recombinación en la superficie en los gráficos de fotocorriente-voltaje ya que la respuesta de la fotocorriente muestra un decaimiento característico de un "pico" a un estado estable durante el período de iluminación, y cuando la luz se apaga, la fotocorriente muestra un decaimiento exponencial, y durante el período de oscuridad la corriente decae de nuevo a cero. Este comportamiento es típico en el proceso de recombinación de las cargas fotogeneradas [99].

El adecuado desempeño del fotoánodo recocido a $200\text{ }^\circ\text{C}$ puede explicarse por varios factores como los siguientes: tiene un ancho de banda prohibida más pequeña, por lo que su región de absorción es más amplia en el espectro de luz, absorbiendo más fotones. También es la película más delgada, compacta y densa, sus partículas en la parte superior de la superficie son las más grandes y los portadores tienen que viajar menos distancia y enfrentar menos límites de grano. Se ha observado un comportamiento óptico, morfológico y fotoelectroquímico similar en fotocátodos de Cu_2O desarrollados por Reyes et al., [100]. La estequiometría Bi/V es la más cercana a 1, favoreciendo una correcta cristalización. Tiene los valores más altos de la UE y se informa que el aumento de la energía de Urbach mejora el transporte de carga en los óxidos metálicos.

Los defectos estructurales resultantes, se pueden utilizar para visualizar el aumento de la conductividad [101]. El incremento de la fotocorriente (medido a 1.23 V en NHE) sigue la misma tendencia que EU, y la dirección es opuesta a la tendencia de banda prohibida (Figura 4.13), alcanzando los valores más alto y más bajo a $200\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Esta condición explica su mayor capacidad de transporte de portadores y la reducción de la banda prohibida, además por su mayor valor UE se puede asumir que esta película es la más conductora.

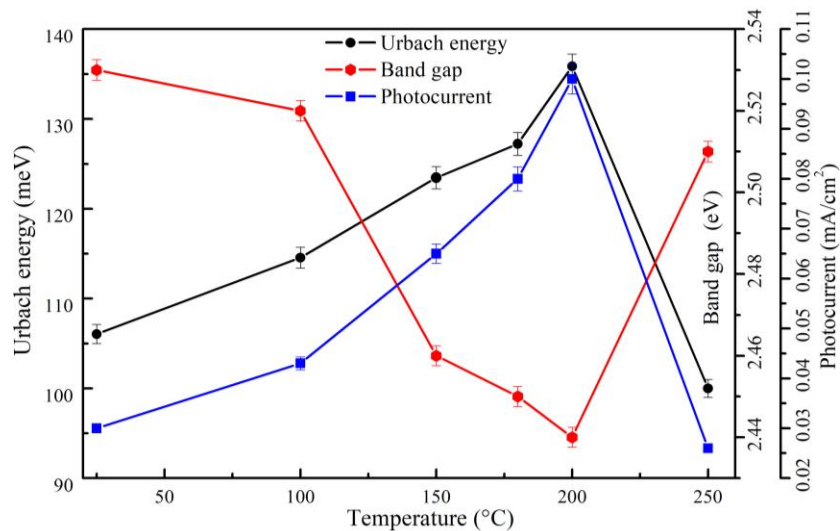


Figura 4.13. Fotocorriente medida a 1.23 V (NHE), energía de Urbach y variaciones de banda prohibida de las películas delgadas de BiVO_4 .

4.1.3 Análisis Mott-Schottky de películas de BiVO_4 .

Se realizó la medición por espectroscopía de impedancia electrónica (EIS) para determinar el potencial de banda plana (E_{FB}) y la densidad del donante de electrones (N_D) de las películas delgadas BiVO_4 .

A partir del análisis de la literatura, las posiciones relativas de banda del BiVO_4 pueden tener un efecto positivo en la superficie de separación de carga. La Figura 4.14 muestra el inverso del cuadrado de la capacidad (CPE) del fotoánodo de BiVO_4 versus el potencial aplicado. Esta curva es relacionada mediante la ecuación de Mott-Schottky, con lo cual se calcula el potencial de banda plana y el número de portadores como se estableció en el capítulo 3.

Realizando un ajuste lineal a las gráficas para la muestra de RT, 180 °C y 200 °C se obtienen pendientes positivas demostrando la naturaleza electrónica tipo “n” del material [102] [103], esto indica que los portadores mayoritarios son electrones.

En la tabla 5, se enlistan los valores numéricos del “potencial de banda plana” (E_{FB}) con respecto al electrodo de referencia y al electrodo estándar de hidrógeno y el número de portadores de carga (N_D) obtenidos de los correspondientes diagramas de Mott-Schottky para cada muestra estudiada.

La Figura 4.14 muestra que los valores de E_{FB} tienden hacia valores más positivos con el aumento de la temperatura de recocido de las películas de Bi metálico. El cambio positivo

sugiere un aumento en la flexión del borde de la banda, lo que mejora la separación de carga, disminuye la recombinación de huecos y electrones fotogenerados y también mejora el rendimiento de PEC [104]. Los valores más negativos de E_{FB} corresponden a las películas obtenidas a TR y 180 °C, que presentan una mayor acumulación de trampas de electrones. Esto puede atribuirse al espesor de estas películas, que varía entre 300 y 200 nm. Por lo tanto, los electrones fotogenerados viajan una gran distancia desde el centro hasta la interfase. Su posibilidad de recombinación con los huecos fotogenerados reduce los sitios activos utilizados en las reacciones de oxidación. Los potenciales de banda plana calculados son -0.17, -0.09 y 0.0 eV frente a Ag|AgCl, que equivalen a 0.441, 0.511 y 0.611 eV frente a NHE, respectivamente. Por otro lado, las vacantes de oxígeno también están relacionadas con la capacidad de transporte de carga [105]. Favorece la conductividad de tipo n [106] y confirma que la pendiente es positiva en el diagrama de Mott-Schottky.

La densidad de donantes se estimó a partir de los gráficos de Mott-Schottky considerando la pendiente del ajuste lineal (Ecuación 3.5 sección 3). Las densidades de portador calculadas son 6.24×10^{17} , 4.28×10^{17} y $3.70 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente, estos valores se enumeran en la Tabla 5. La película delgada recocida a 200 °C tiene el valor más alto de densidad de portador, lo que es consistente con la variación de los valores de EU y de la foto respuesta medida (Figura 2.13), lo que explica su mejor desempeño fotoelectroquímico observado en la Figura 9. Los valores reportados de la densidad de portadores están dentro de los rangos reportados en investigaciones similares [107], [108], [109].

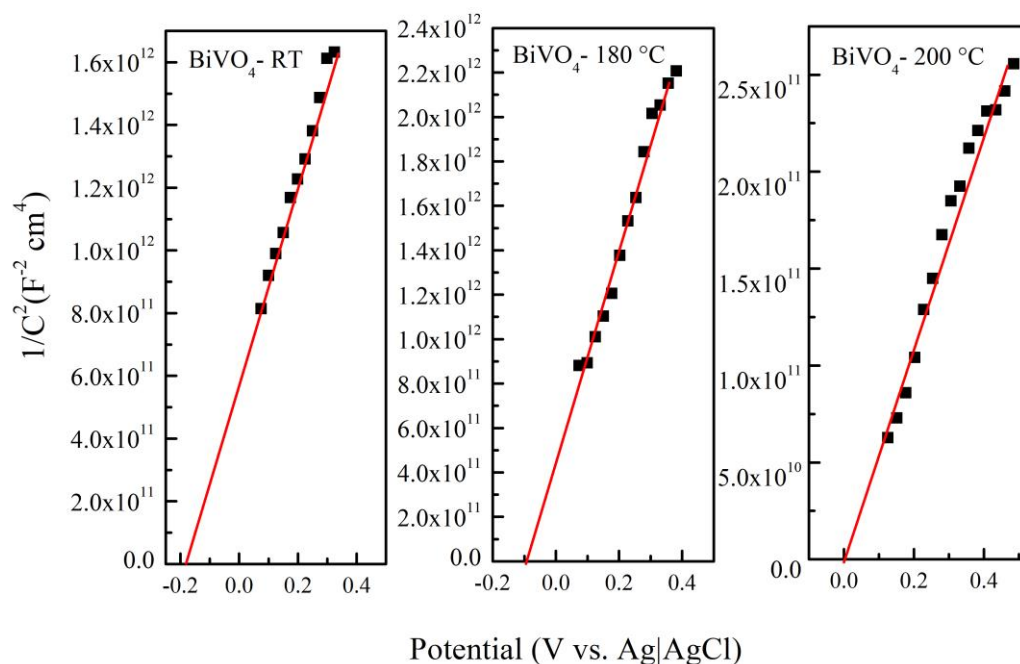


Figura 4.14 Diagramas de Mott-Schottky para películas de BiVO₄ con una frecuencia de 1 kHz.

Tabla 5. Potenciales de banda plana y densidad de portadores de las películas delgadas de BiVO₄ no recocidas y recocidas a 180 y 200 °C.

Muestra	E _{FB} (V vs Ag AgCl)	E _{FB} (V vs NHE)	N _D (cm ⁻³)
BiVO ₄ - RT	-0.17	0.441	6.24x10 ¹⁷
BiVO ₄ - 180 °C	-0.09	0.521	4.28 x 10 ¹⁷
BiVO ₄ - 200 °C	0.0	0.611	3.70 x 10 ¹⁸

El potencial de banda plana E_{FB}, es un parámetro muy importante en toda caracterización fotoelectroquímica, debido a que es el potencial necesario que tendría que ser impuesto entre el semiconductor y el electrolito para alcanzar la situación de banda plana en el semiconductor, lo que permite conocer la posición de las bandas de energía en dicha interfase.

Una vez conocido el potencial de banda plana es posible determinar la posición de las bandas de energía (VB, banda de valencia y CB, banda de conducción) si se asume que $V_{fb} \approx E_{BC}$. Dicha aproximación de la posición de la energía de la CB del semiconductor en la superficie de la interfase semiconductor/electrolito ha sido demostrada para semiconductores tipo n [11].

Después podemos conocer la banda de valencia de la siguiente ecuación 4.1 [110].

$$CB = VB - E_g \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$VB = CB + E_g \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Los valores de CB calculados fueron 0.441, 0.521 y 0.611 eV frente a NHE, mientras que los bordes de VB fueron 2.971, 2.971 y 3.051 eV, respectivamente. Valores similares han sido reportados previamente [111], [112]. Esta alineación de bandas confirma la capacidad de las películas delgadas de BiVO₄ depositadas en sustratos FTO para funcionar como fotoánodos para la división del agua solar, como se puede ver en la Figura 4.15.

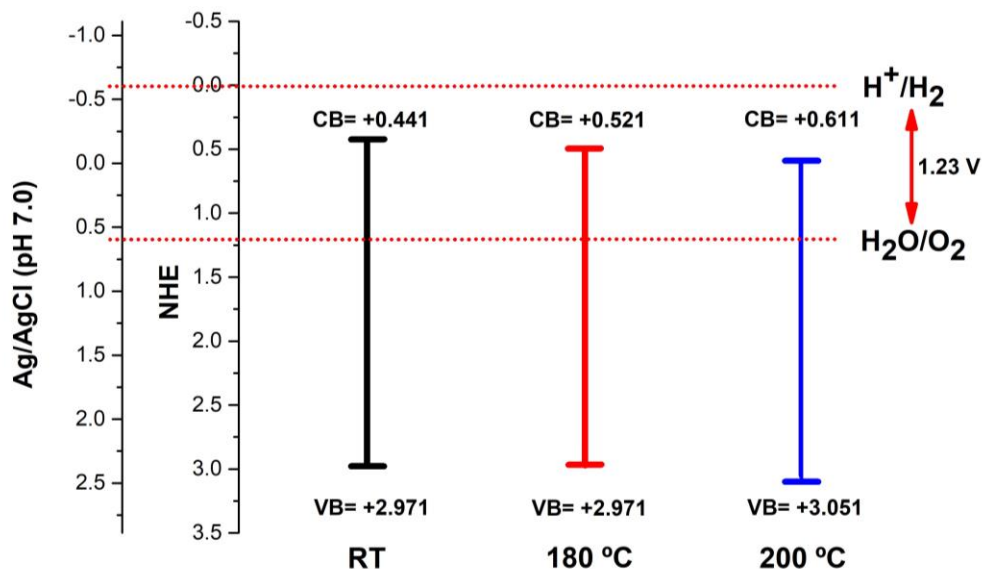


Figura 4.15 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos $BiVO_4$.

4.1.4 Resultados películas $FeOOH$ y $BiVO_4/FeOOH$.

Se obtuvieron películas precursoras de $FeOOH$, a diferentes cargas con el fin de evaluar la influencia de estos materiales sobre el $BiVO_4$ se decidió estudiar sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y electroquímicas por aparte.

4.1.4.1 Difracción de rayos X $FeOOH$ y $BiVO_4/FeOOH$.

La Figura 4.16 representa los patrones de difracción de las películas $FeOOH$, no se observan picos que estén indexados a la fase de $FeOOH$, esto puede deberse a que el $FeOOH$ es considerado un material amorfo como se han descrito en otras investigaciones [113] [114]. No es posible identificar el $FeOOH$ por difracción de rayos X, sin embargo, se puede observar que los planos del SnO_2 (vidrio conductor FTO) disminuyen conforme aumenta la carga de depósito lo que es un indicativo de adherencia de material, como también puede observarse en las micrografías transversales en la Figura A-1 del anexo. Además de que el $FeOOH$ depositado como precursor, se convirtió con éxito en $\alpha-Fe_2O_3$, pues se observan en la Figura 4.31 los picos característicos de $\alpha-Fe_2O_3$ (012), (104), (110), (113), (024), (116) y (214). Aunque los patrones de rayos X no mostraron diferencias para las películas modificadas de $BiVO_4$ con el $FeOOH$ electrodepositado, las imágenes microscópicas indicaron un cambio de morfología después del depósito (Figura 4.22).

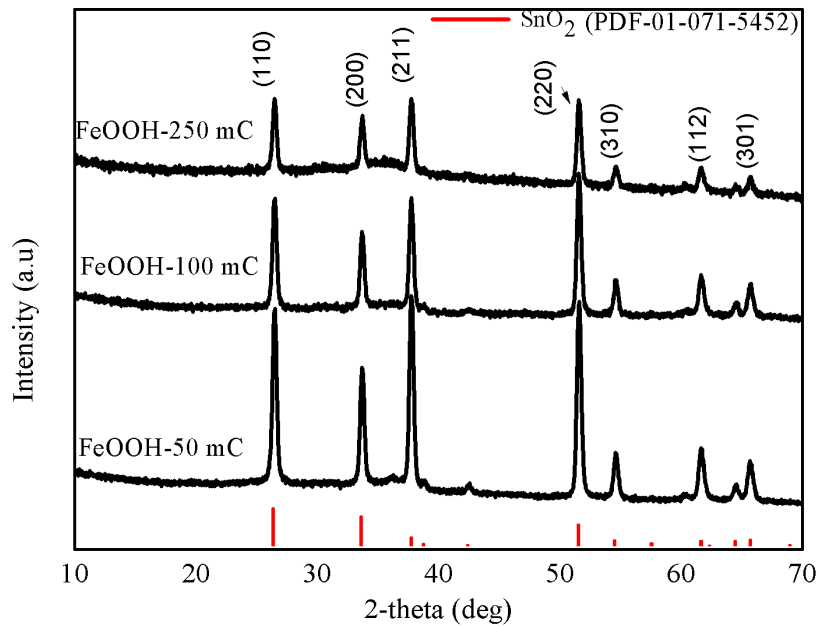


Figura 4.16 Difracción de rayos X de películas de FeOOH depositadas a diferentes cargas.

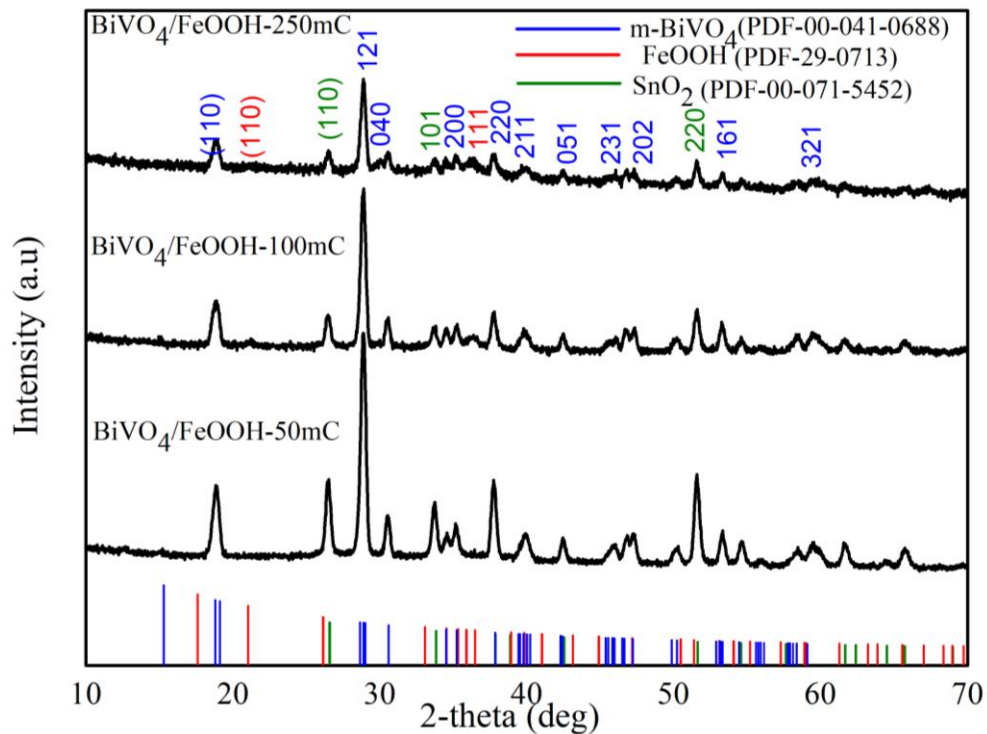


Figura 4.17 Difracción de rayos X de películas de BiVO₄/FeOOH depositadas a diferentes cargas.

Las tres muestras de BiVO₄/FeOOH sintetizadas se caracterizaron por DRX. Como se observa en la Figura 4.17, todos los picos podrían estar indexados al BiVO₄ monoclinico (PDF No.14-0688) y FTO, lo que demuestra que la estructura cristalina de BiVO₄ no se ve afectada por α -FeOOH mediante electrodeposición. Tras el depósito de las especies de Fe en BiVO₄, dos picos característicos son evidentes con 2θ que se detectaron a 26.3° y 33.2° en el patrón

DRX, que coincide bien con los planos cristalinos (120) y (130) de la fase cristalina estándar de α -FeOOH (PDF No. 29-0713), patrones similares se encuentran en la investigación de Araujo et al., [114] y Zhang et al., [115]. A medida que aumenta la carga depositada, aumenta el espesor de FeOOH (Tabla 6), lo que promueve una disminución en la intensidad de los picos de BiVO_4 . El tamaño de los cristalitas y las microtensiones se calcularon por el método de Williamson-Hall. Se estima un aumento del tamaño de los cristalitas a medida que aumenta la carga del depósito, así como una disminución de los defectos como se puede apreciar al disminuir las dislocaciones y las microtensiones (Strain), lo que también es consistente con la disminución de la energía de Urbach asociada al desorden estructural (Tabla 6).

Tabla 6. Parámetros estructurales: D= Tamaño de cristal, E_g =Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ϵ =micro-strain y R= Rugosidad.

Muestra	D (nm)	ϵ (strain)	δ (10^{-3} nm^{-2})	t (nm)	E_g (eV)	E_u (mV)	R (nm)
BiVO_4 -FeOOH-50 mC	11.56	6.94×10^{-3}	7.48	566	2.03	909.1	-----
BiVO_4 -FeOOH-100 mC	12.45	5.85×10^{-3}	6.45	740	2.15	813.0	-----
BiVO_4 -FeOO-250 mC	13.80	3.46×10^{-3}	5.25	1492	2.2	609.7	-----

4.1.4.2 UV-Vis FeOOH y $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$.

Para realizar los cálculos del ancho de banda prohibida, fue necesario medir el espesor de las películas por perfilómetro (Figura 4.18 y 4.19).

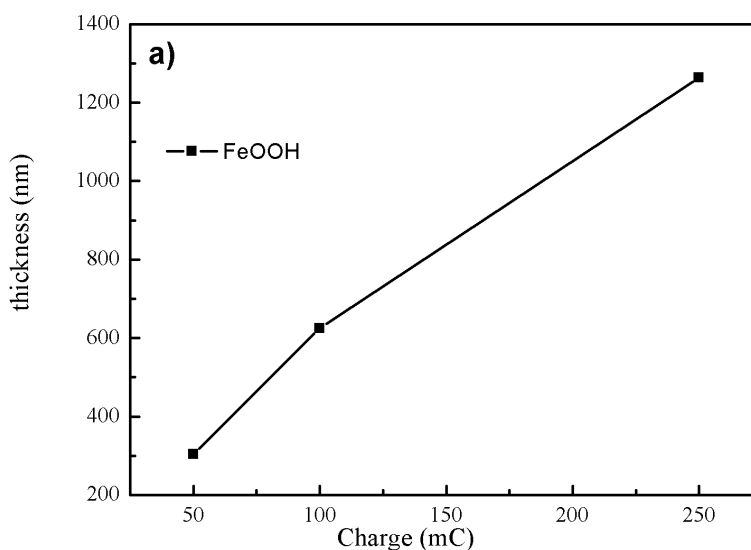


Figura 4.18 Espesor de películas de FeOOH depositadas a diferentes cargas.

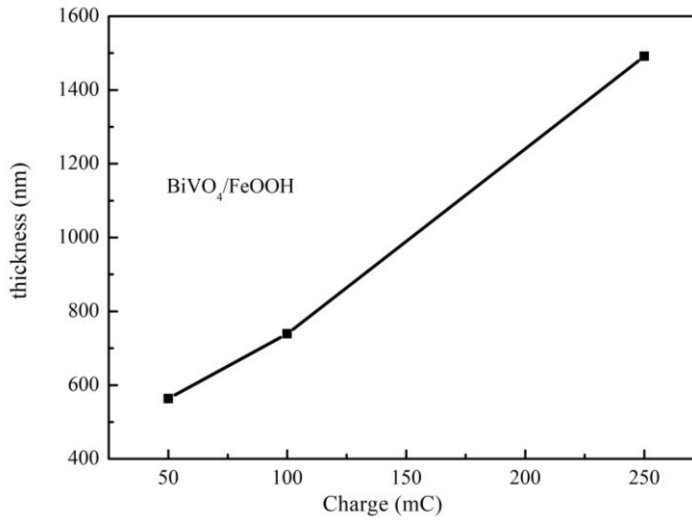


Figura 4.19 Espesor de películas de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ depositadas a diferentes cargas

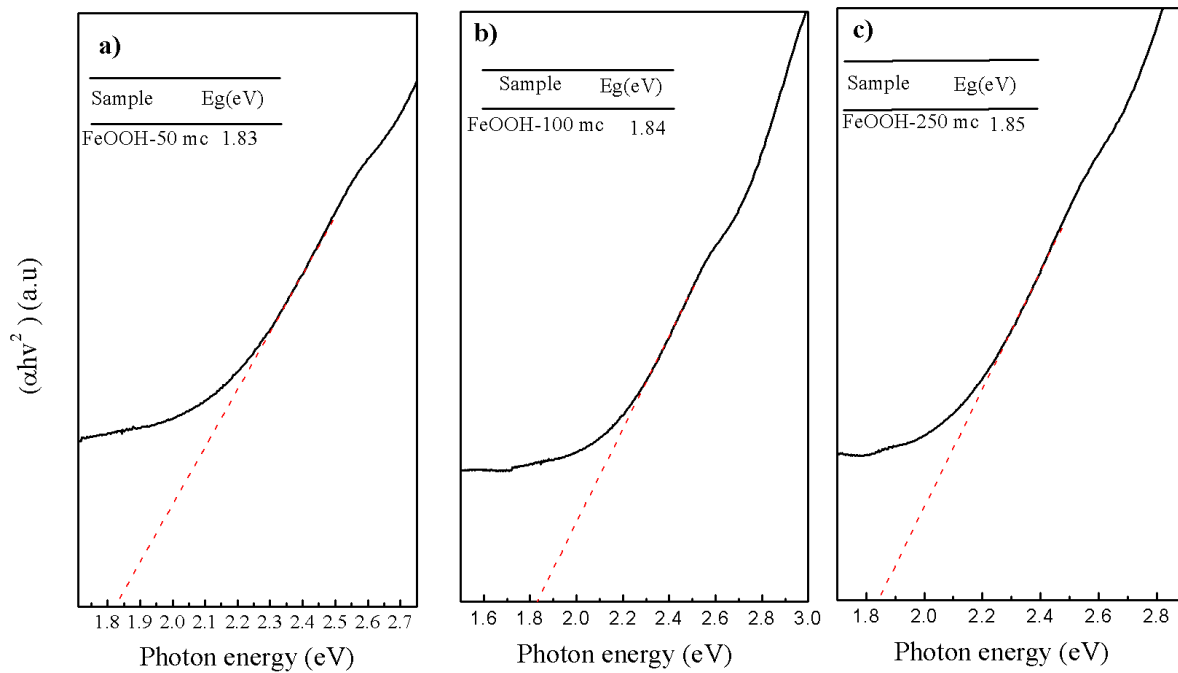


Figura 4.20 Ancho de banda prohibida de películas de FeOOH depositadas a diferentes cargas.

En la figura 4.20, se muestra los valores del ancho de banda prohibida de FeOOH, los cuales se estimaron en 1.83, 1.84 y 1.85 eV, respectivamente, a pesar del aumento de espesor, estos valores se mantienen constantes y son similares a los observados en otras otras investigaciones [116] que corresponder al material. También se observa un aumento del ancho de banda prohibida de las muestras de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ (figura 4.21) en un intervalo de 2.03, 2.15 y 2.2 eV, este aumento en los valores de E_g con el aumento de espesor está relacionado con la reducción del desorden estructural (EU) debido a estados menos localizados entre las bandas de valencia y conducción [117] lo que coincide con las variaciones de microestrés de la Tabla 6. El ancho de banda prohibida del BiVO_4 fue

estimada por nuestro grupo en un informe anterior en 2.34 eV [118], por lo que se puede ver su disminución con la incorporación de película de FeOOH, que mejora la absorción de luz en comparación con BiVO₄ prístino, lo que sugiere una mayor eficiencia de recolección de luz (Tabla 6).

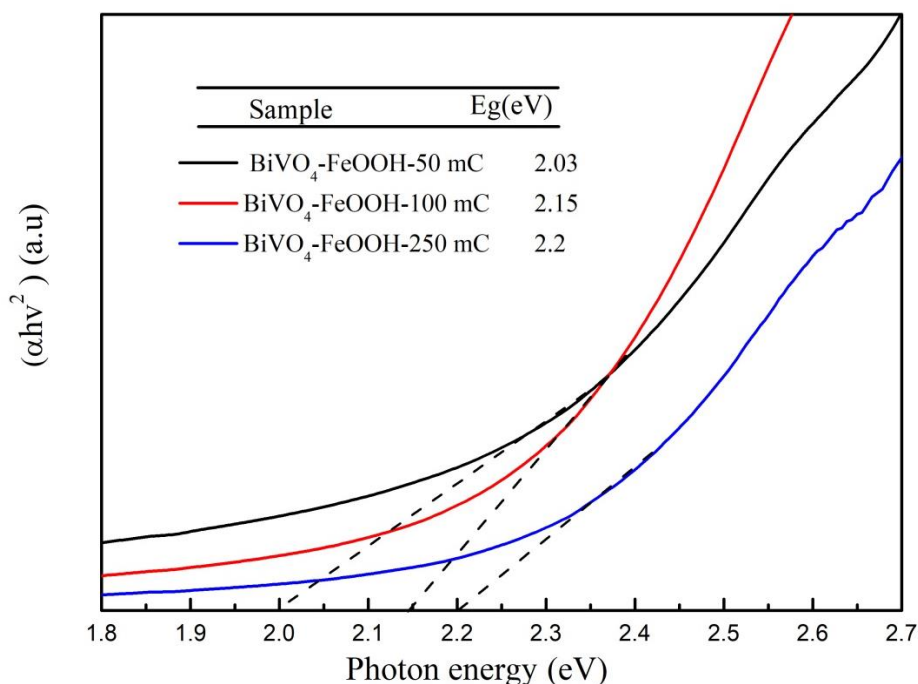


Figura 4.21 Ancho de banda prohibida de películas de BiVO₄/FeOOH depositadas a diferentes cargas.

4.1.4.3 Propiedades Morfológicas

En la Figura 4.22, se muestran las morfologías de las películas de FeOOH/FTO, en la que se observan partículas con formas de nanoláminas delgadas densas, con espesores muy estrechos que crecen verticalmente al sustrato FTO en forma de una red interconectada, esta estructura también exhibe espacios libres entre las hojas. A medida que aumenta la carga depositada, las nanoláminas se interconectan a tal manera que varios marcos son formados como pétalos de flores interconectadas. El aumento de esta arquitectura porosa mejora la conductividad, favoreciendo la transferencia de carga que puede ser evidenciada en la Figura 4.26 con la muestra de FeOOH tratada a 250 mC que presenta una mayor respuesta electrocatalítica. Morfologías similares se han observado en la investigación de B Shen et al., [119].

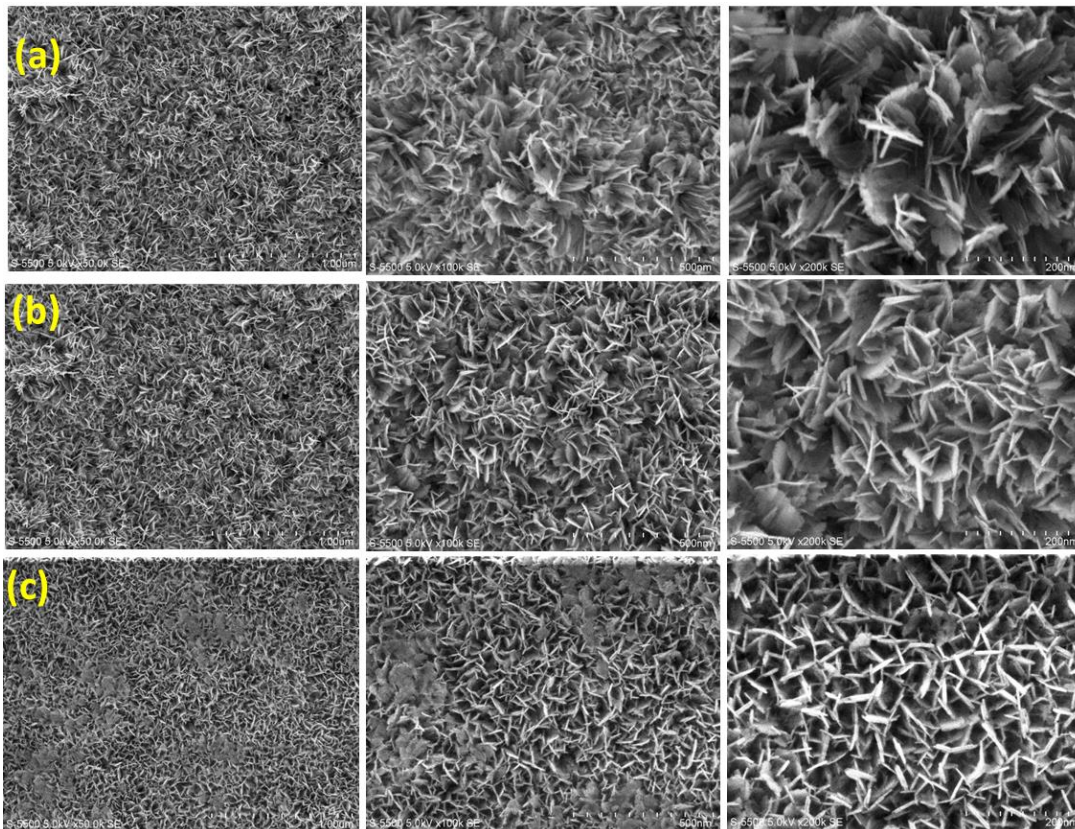


Figura 4.22 Imágenes FESEM de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) FeOOH-50 mC, b) FeOOH-100 mC y c) FeOOH-250 mC.

En la Figura 4.23, se exhiben partículas del BiVO_4 prístino en forma de gusano con un tamaño entre 100 y 500 nm, después de la electrodeposición del FeOOH sobre el BiVO_4 se observa una coalescencia con partículas en forma de nanoláminas que fueron morfologías características del FeOOH puro (Figura 4.24), este aumento de la superficie rugosa resulta beneficioso para el aumento de sitios reactivos ya que aumenta el área de contacto semiconductor/electrolito, esto también puede observarse en las imágenes de MFA (Figura 4.25). También se puede apreciar en la Tabla 6, los valores de rugosidad para las películas de FeOOH siendo de 15.37, 20.48 y 18.33, respectivamente.

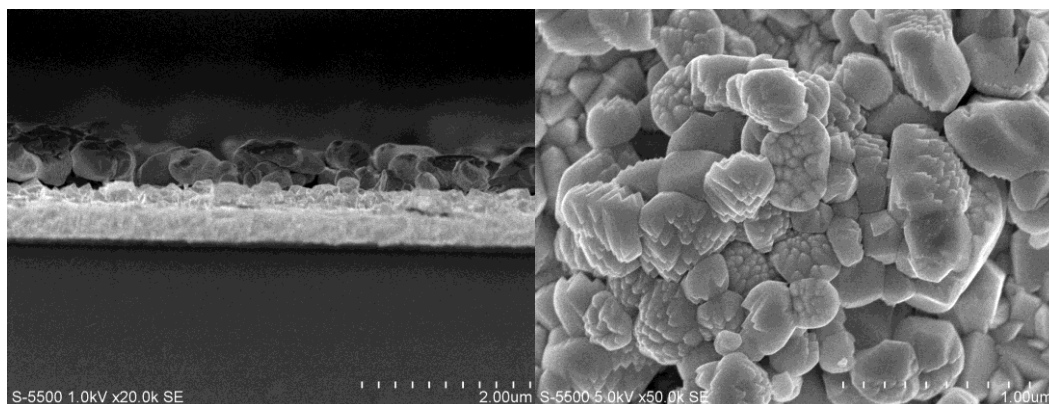


Figura 4.23 Imágenes FESEM de la película de BiVO_4 a 200 °C depositadas sobre sustratos FTO.

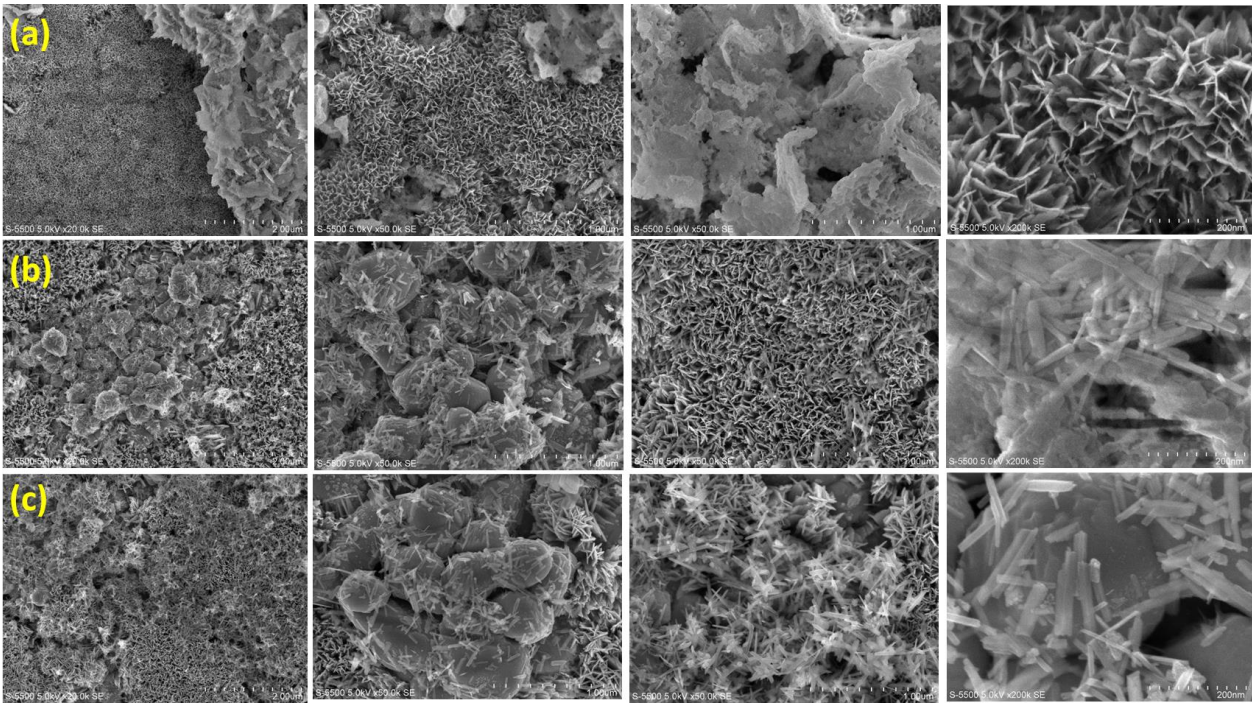


Figura 4.24 Imágenes FESEM de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ -50 mC, b) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ -100 mC y c) $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ -250 mC.

En la Figura 4.25 se observa que a medida que aumenta la carga la película se vuelve más densa.

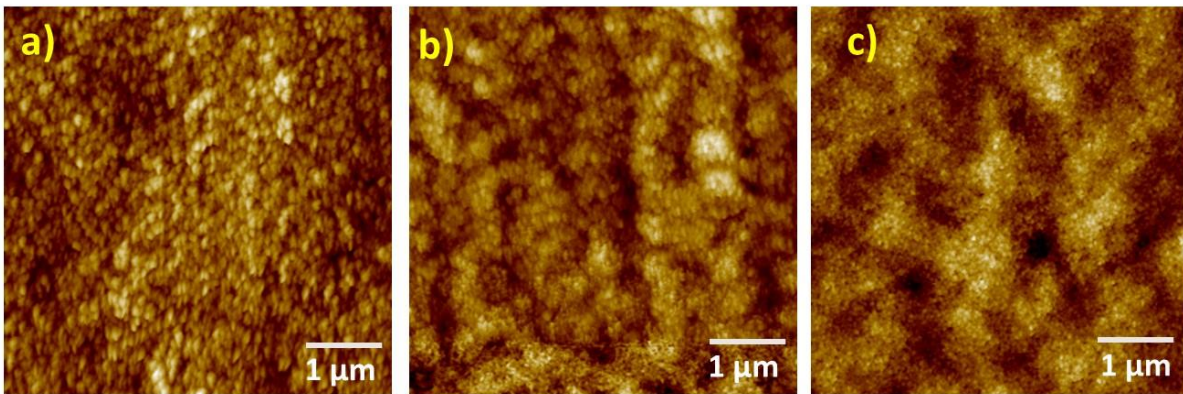


Figura 4.25 Imágenes MFA de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) FeOOH -50 mC, b) FeOOH -100 mC y c) FeOOH -250 mC.

4.1.4.4 Fotocorriente de películas de FeOOH y $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$.

La Figura 4.26a muestra los gráficos de foto-respuesta de las películas delgadas de FeOOH depositadas sobre FTO aplicando cargas de 50, 100 y 250 mC. Sin embargo, se observa que no hay generación de fotocorriente ya que el FeOOH es un material que actúa como centro

de mediación de transferencia de carga y no como catalizador por sí mismo, esta hipótesis ha sido apoyada por una ausencia de cambio en el potencial de arranque, sin fotocorriente de saturación, como se ha demostrado en otras investigaciones [120] [121].

Se observa un potencial de partida de 1.2V para las muestras obtenidas a 250 y 100 mC y de 1.35V para la muestra depositada a 50 mC. También se observa un aumento en la corriente anódica en todas las muestras, lo que sugiere que tienen una mayor capacidad electrocatalítica hacia las reacciones OER ([121] [122]). En la Figura 4.26 (b) se pueden observar que todas las muestras presentan una respuesta, la fotocorriente generada es inclusive mejor que el BiVO_4 prístino de esta investigación (alrededor de 0.1 mA). Sin embargo, se observan picos de fotocorriente muy agudos presentes en el voltamperograma esto denota una alta densidad de estados superficiales indeseables que actúan como centros de recombinación de los portadores fotogenerados, los defectos en la estructura cristalina y las vacantes de oxígeno se atribuyen principalmente a estos estados [123], estos picos de corriente anódica se deben a la acumulación de huecos en la interfase electrodo/electrolito, estos huecos no se inyectan al electrolito debido a la lenta cinética de oxidación del agua.

Por el contrario, los picos de corriente catódica se generan cuando la luz está apagada, lo que denota la recombinación de los huecos acumulados en la unión semiconductor/electrolito por los electrones que se difunden desde el circuito externo [124]. Se puede observar que para la muestra $\text{BiVO}_4\text{-FeOOH-50 mC}$ a potenciales altos tiene una mayor acumulación de carga en el interfaz semiconductor/electrolito. Sin embargo, con el aumento de carga se observa una mayor estabilidad, siendo la muestra $\text{BiVO}_4\text{-FeOOH-250 mC}$ la que presenta una mejor estabilidad, lo que significa que los huecos fotogenerados se inyectaron en el electrolito, impulsando la reacción de oxidación del agua y suprimiendo la recombinación superficial. La división fotoelectroquímica del agua se ve obstaculizada en gran medida por la cinética lenta de la reacción de evolución de oxígeno (OER), la deposición de la capa de FeOOH no solo actúa como un co-catalizador para las reacciones OER que mejoran la cinética de oxidación del agua, sino que también promueve el transporte de huecos fotogenerados a la interfaz electrodo/electrolito debido a la posición de los bordes entre BiVO_4 y FeOOH (Figura 4.28). Los huecos foto-excitados en la banda de valencia de BiVO_4 quedan atrapados por el FeOOH, lo que conduce a una mejor separación de los portadores y contribuye a la estabilidad de los portadores y a una mayor fotocorriente. Aunque se registra un aumento de la fotocorriente con el aumento de la carga depositada, el efecto es menor en comparación con el comportamiento de los picos anódico y catódico. Esto indica que el aumento de espesor promueve una mayor estabilidad que la fotocorriente, especialmente si lo comparamos con el comportamiento observado cuando se deposita Fe_2O_3 .

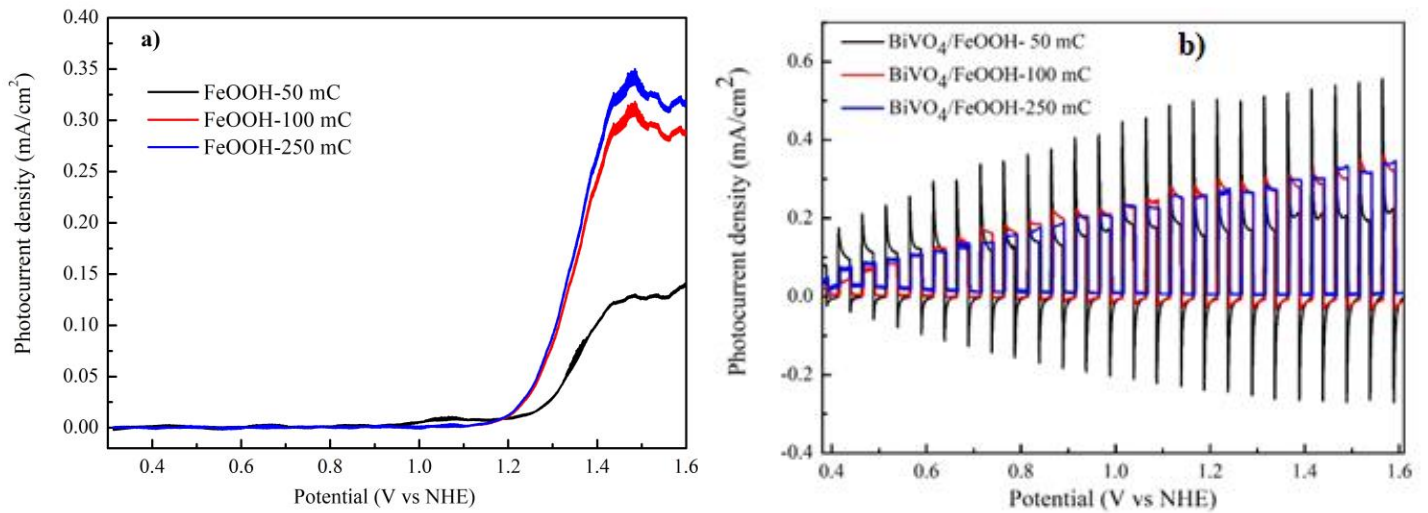


Figura 4.26 Fotocorriente de películas: a) FeOOH y b) BiVO₄/FeOOH.

4.1.4.5 Análisis electroquímico de películas FeOOH y BiVO₄/FeOOH.

El potencial de banda plana, E_{FB} y la densidad de portadores se estiman a partir de la intercepción en el eje x del ajuste lineal del diagrama de Mott-Schottky y su pendiente, respectivamente; estos valores se presentan en la Tabla 7. La pendiente positiva en los gráficos de MS confirma un comportamiento de semiconductor de tipo n (Figura 4.27 y Figura 4.28) [125]. La información indica la movilidad de la mayoría de los portadores en las muestras.

Se puede observar el cambio hacia el lado positivo del potencial de banda plana (Figura 4.29 a y b) cuando se adiciona el FeOOH (Tabla 7) lo que sugiere un aumento en la flexión de banda lo que mejora la separación de carga [105], al disminuir la recombinación de huecos y electrones fotogenerados, como se puede observar en la Figura 4.28, siendo la muestra de BiVO₄/FeOOH tratada a 250 mC la que presenta mayor estabilidad al no tener los picos de corriente catódica y anódica que son característicos de una recombinación rápida de estas cargas fotogeneradas. Seabold et al., 2012 reportaron que el uso de FeOOH acoplado a fotoánodos de BiVO₄ resultó en una mejora de la fotocorriente [126].

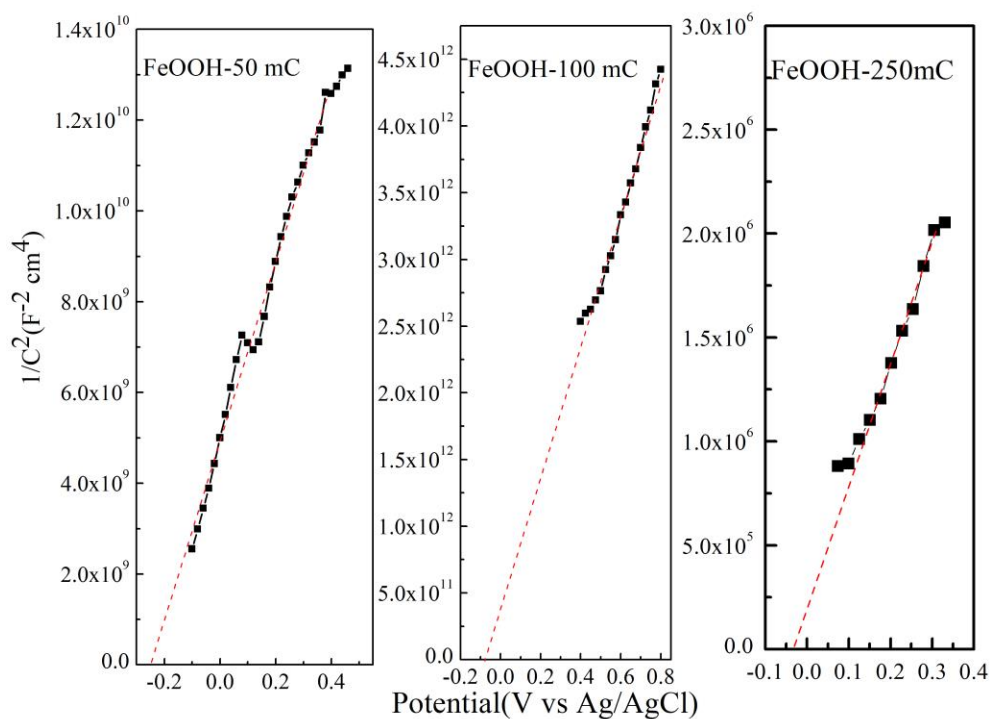


Figura 4.27 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de FeOOH a 50-100 y 250 mC, respectivamente.

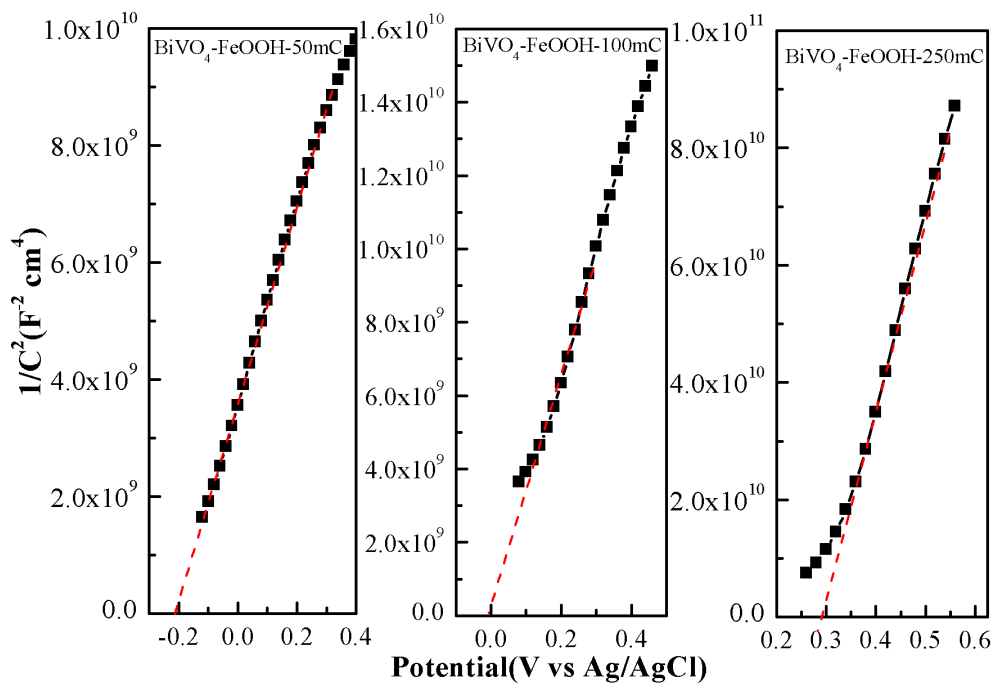


Figura 4.28 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de BiVO₄-FeOOH a 50-100 y 250 mC, respectivamente.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos: E_{FB} = potencial de banda plana y N_D = densidad de donantes

Muestra	E_{FB} (V vs Ag AgCl)	E_{FB} (V vs NHE)	N_D (cm^{-3})
FeOOH-50 mC	-0.25	0.360	6.64×10^{18}
FeOOH-100 mC	-0.18	0.430	2.59×10^{16}
FeOOH-250 mC	-0.08	0.530	2.60×10^{16}
BiVO ₄ -FeOOH-50 mC	-0.21	0.401	1.16×10^{18}
BiVO ₄ -FeOOH-100 mC	-0.01	0.601	5.23×10^{17}
BiVO ₄ -FeOOH-250 mC	0.28	0.891	5.90×10^{16}

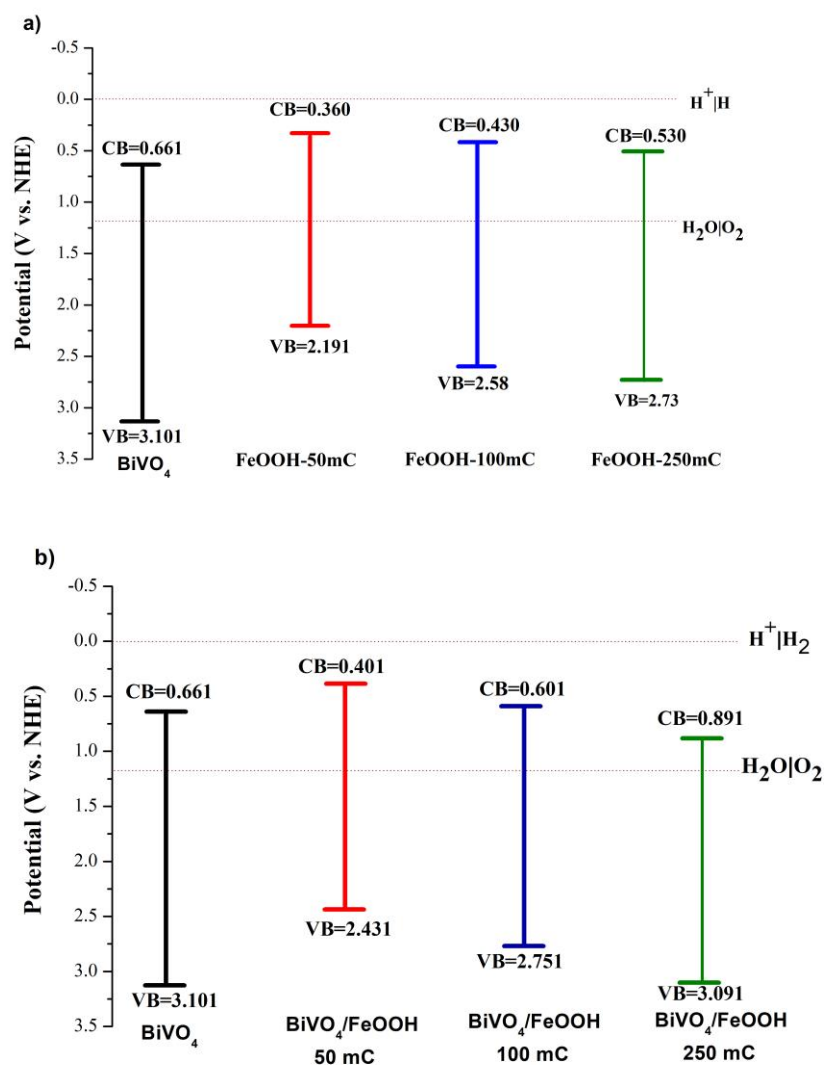


Figura 4.29 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos: a) FeOOH y b) BiVO₄/FeOOH.

El N_D más alto podría haber jugado un papel en mejorando la respuesta fotoelectroquímica debido a dos razones principales la primera de ellas sería que eleva el nivel de Fermi, generando una mayor flexión de banda en la región de carga espacial debido a la mayor diferencia entre el nivel de Fermi y el potencial redox del electrolito. Debido a la flexión de la banda, el campo eléctrico en la capa de carga espacial se mejora y esto reduce la recombinación de huecos y de electrones. En segundo lugar, mejora la conductividad eléctrica de los fotoánodos, mejorando así el transporte de carga dentro del material.

También se observa un alineamiento de bandas correcto para la transferencia de carga (Figura 4.30). Sobre la base de los resultados anteriores, el sistema $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ puede ser resumido en la Figura 4.30. Bajo iluminación, los pares electrón-hueco son fotogenerados por el BiVO_4 . Los huecos fotogenerados se pueden transferir eficientemente desde el VB de BiVO_4 a la capa FeOOH debido a que las interfaces FeOOH bien cristalizadas coinciden bien con BiVO_4 , lo que podría facilitar la captura y migración del hueco. Durante el proceso de oxidación del agua, el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} tomando electrones de H_2O para producir O_2 . Además, debido a que los huecos tienen una alta capacidad de oxidación, el Fe^{3+} se puede regenerar mediante la oxidación de huecos de Fe^{2+} simultáneamente [11] [115].

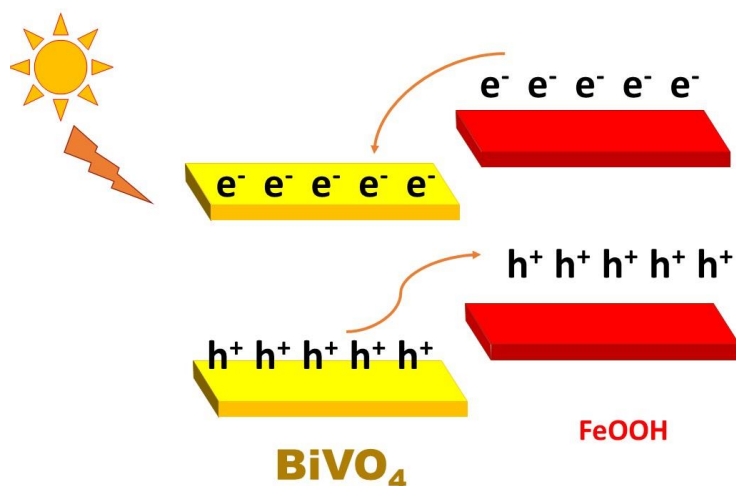


Figura 4.30 Diagrama de bandas de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$.

4.1.5 Resultados de películas de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

4.1.5.1 Difracción de Rayos X de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La Figura 4.31, muestra los picos característicos en los planos (012), (104), (111), (113), (024) y (116) de la fase de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF No. 01-076-8397), y son similares a los reportados en otras investigaciones [127], también se observa que con el aumento de la

carga hay una disminución en la densidad de los picos, de microdeformaciones y dislocaciones, esto se atribuye a la disminución en los niveles de defectos debido al aumento en el tamaño del cristalito (Tabla 8) [128].

La Figura 4.32, muestra los patrones DRX de las muestras $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, mostrando picos indexados a la fase de BiVO_4 consistentes con la fase de scheelita monoclinica (PDF No. 00–014-0688). Además, revela la formación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bien cristalizado (PDF No. 01–089-0599) en la superficie de la película BiVO_4 . Los espectros de BiVO_4 y Fe_2O_3 no presentan indicios de picos de impurezas. La intensidad de los picos de BiVO_4 disminuye con el aumento de la carga y, en consecuencia, el aumento del espesor de Fe_2O_3 . Además, también se usó la ecuación de Williamson-Hall para calcular el tamaño promedio de los cristalitos, y se encontró que el tamaño de las partículas disminuyó con el aumento de la carga de deposición, lo que demuestra la presencia de una tensión reticular en la muestra que está de acuerdo con la microdeformación [129] y los valores de energía de Urbach estimados ya que esta se relaciona con el desorden en la estructura cristalina [130] (Tabla 8), lo que podría promover un aumento en la conductividad [131]. La razón atiende a que la disminución del tamaño del cristal lleva a un aumento del número de fronteras de grano como pueden apreciarse en las imágenes de MFA (Figura 4.37).

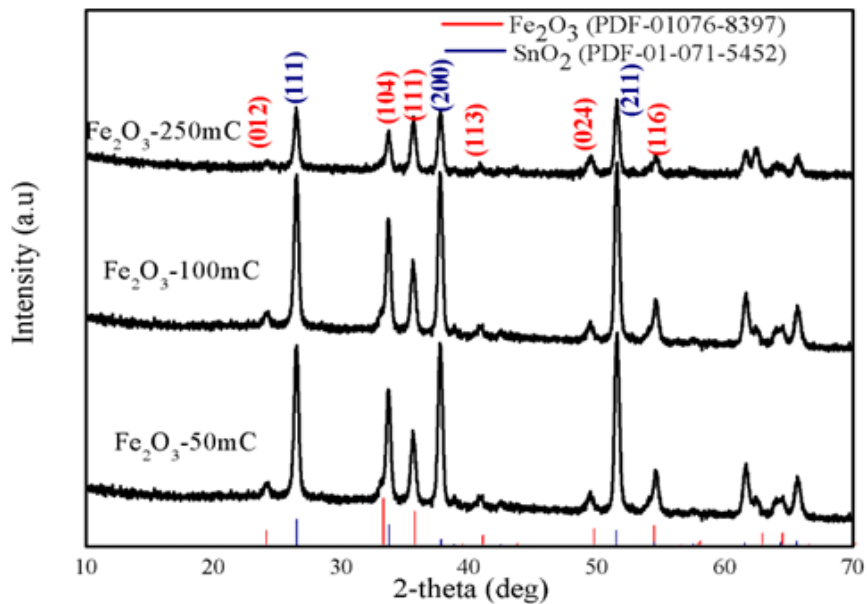


Figura 4.31 Difracción de rayos X de películas de Fe_2O_3 depositadas a diferentes cargas

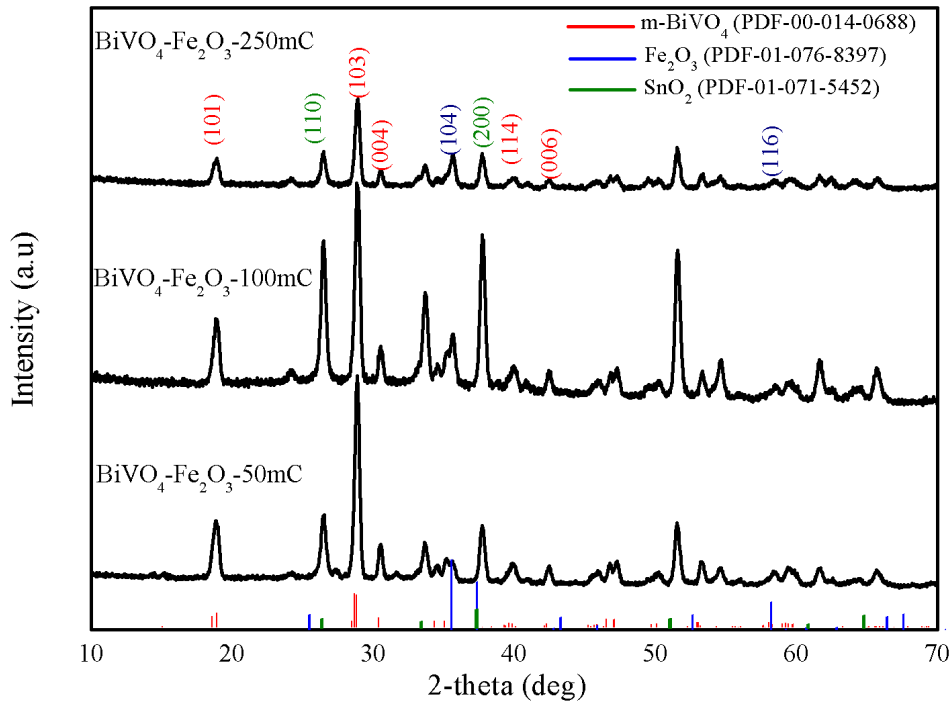


Figura 4.32 Difracción de rayos X de películas de BiVO₄/Fe₂O₃ depositadas a diferentes cargas.

Tabla 8. Parámetros estructurales: D= Tamaño de cristal, Eg=Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ϵ =micro-strain y R= Rugosidad.

Muestra	D (nm)	ϵ (strain)	δ (10^{-3} nm^{-2})	t (nm)	Eg (eV)	Eu (mV)	R (nm)
Fe ₂ O ₃ -50 mC	14.36	2.67×10^{-3}	4.84	307	1.84	172.4	40.48
Fe ₂ O ₃ -100 mC	15.35	2.03×10^{-3}	4.24	625	1.87	171.2	23.91
Fe ₂ O ₃ -250 mC	18.76	1.05×10^{-3}	2.84	1100	1.88	145.8	41.52
BiVO ₄ -Fe ₂ O ₃ - 50 mC	15.33	2.17×10^{-3}	4.22	590.8	2.26	1039	-----
BiVO ₄ -Fe ₂ O ₃ - 100 mC	15.05	2.20×10^{-3}	4.29	826.2	2.1	3672	-----
BiVO ₄ -Fe ₂ O ₃ - 250 mC	14.59	2.28×10^{-3}	4.69	971.875	2.05	4009	-----

4.1.5.2 UV-Vis de Fe₂O₃ y BiVO₄/Fe₂O₃.

El espesor se obtuvo por Perfilometría (Figura 4.33). En la figura 4.34a, se observa que a medida que aumenta la carga de depósito de las películas de hematita el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más altas obteniendo valores de ancho de banda

prohibida en un intervalo de 1.84, 1.87 y 1.88, respectivamente. La película muestra una amplia absorción en la región visible (entre 400 y 620 nm) esto es debido a la excitación de transición prohibida de espín 3d-3d de Fe^{3+} [132]. Esta diferencia en las densidades ópticas de las muestras puede deberse a variaciones en el espesor de las películas. Al igual que se puede observar en la figura 4.34b), la banda prohibida de las muestras de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ estimándose en 2.26, 2.1 y 2.05 eV para las muestras depositadas a 50, 100 y 250 mC, respectivamente, las cuales están relacionadas con el aumento del desorden estructural medido como microdeformación y energía de Urbach (Tabla 8) durante el aumento de espesor de las películas. Esta reducción del ancho de banda prohibida se puede atribuir a las propiedades ópticas de Fe_2O_3 , que mejoran la absorción de luz visible de BiVO_4 prístino. Se muestra un borde de absorción alrededor de 660 nm lo que indica que la muestra tiene una fuerte tendencia a absorber un número máximo de fotones y producir más portadores de carga.

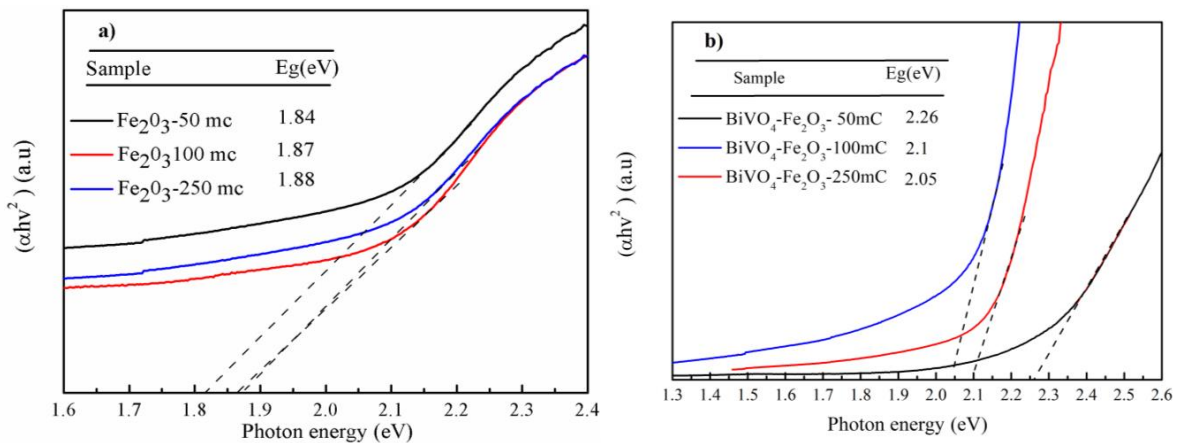


Figura 4.33 Espesor de películas de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

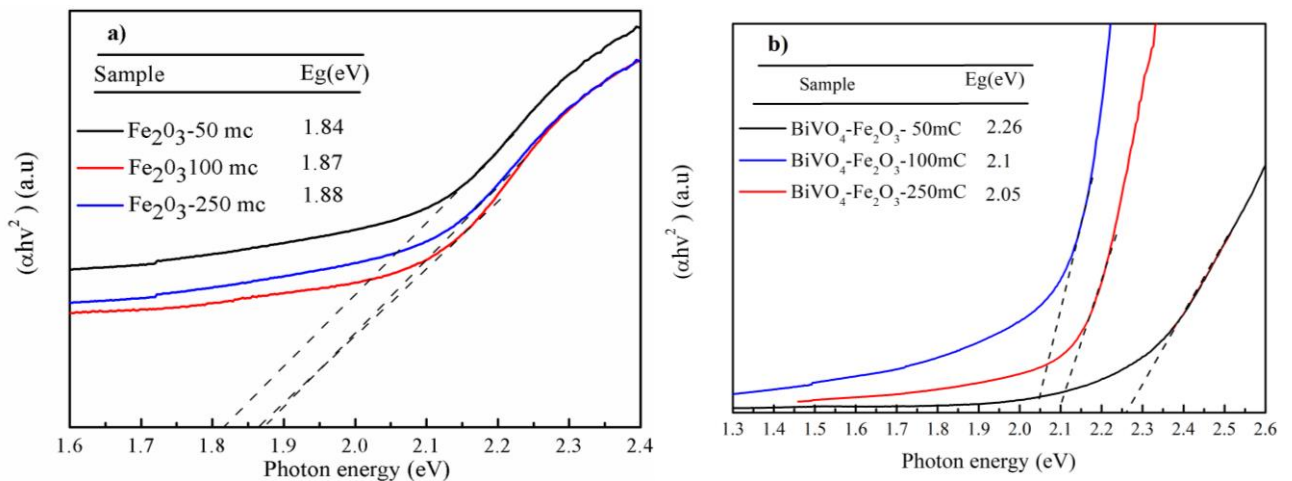


Figura 4.34 Ancho de banda prohibida de películas: a) Fe_2O_3 y b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ depositadas a diferentes cargas.

4.1.5.3 Propiedades Morfológicas.

En la Figura 4.35 a, b y c se observan las películas de hematita depositadas a 50 ,100 y 250 mC, respectivamente, formadas por cristalitos que tienen una distribución de granos entre 15 nm hasta los 100 nm dispersa homogéneamente con nanoestructuras similares a nanoláminas. Generalmente en un foto-electrodo plano convencional la absorción de luz y la acumulación de carga están en la misma dirección, sin embargo, cuando tenemos estructuras en 2D como las nanoláminas podemos encontrar múltiples reflexiones que mejoran la absorción de luz y mejoran el transporte de carga, este tipo de estructuras se han estudiados en otras investigaciones como la de Min Zhou et al., [133]. Esta mejora en el transporte de carga se puede evidenciar en la Figura 4.38a, ya que no se presentan estos picos en sentido catódico o anódico que son característicos de fuertes recombinaciones [134].

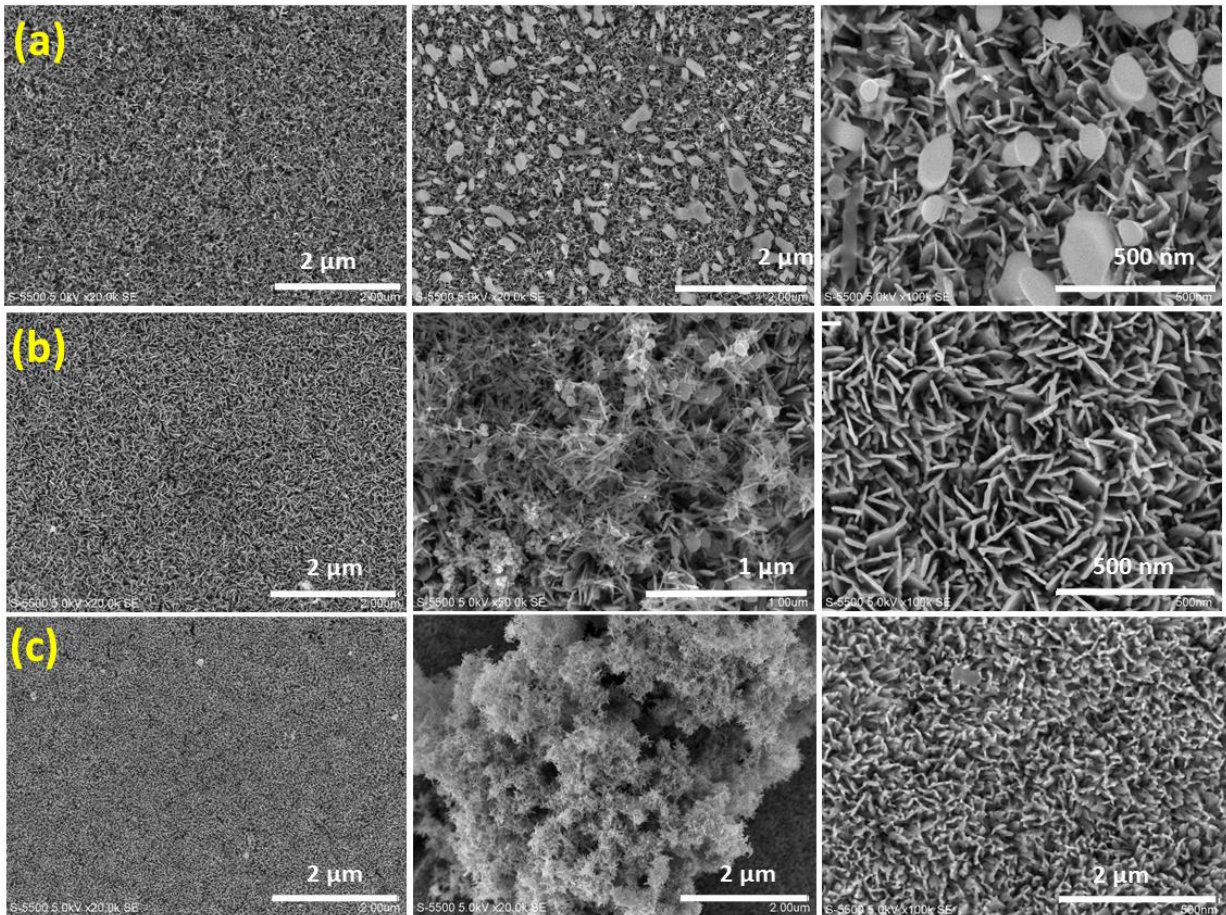


Figura 4.35 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) Fe_2O_3 -50 mC, b) Fe_2O_3 -100 mC y c) Fe_2O_3 -250 mC.

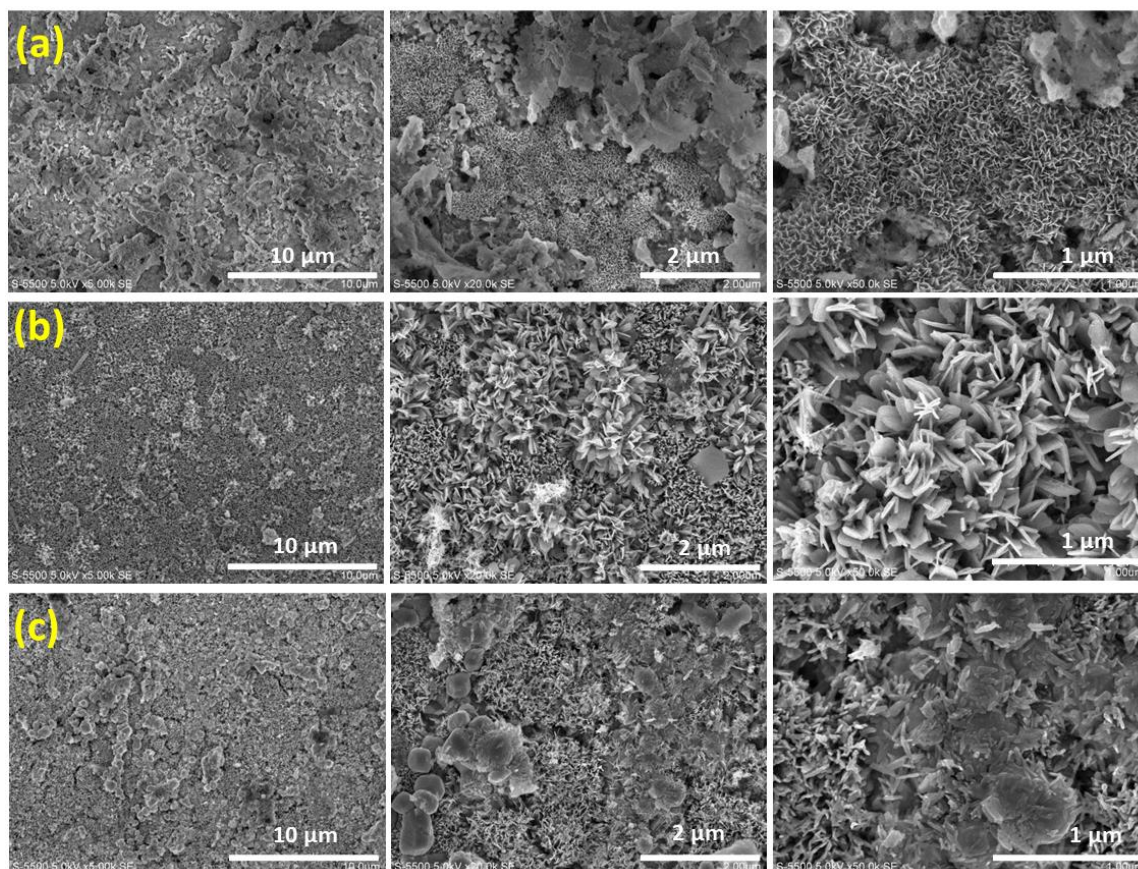


Figura 4.36 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 50-mC, b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 mC y c) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -250 mC.

En la Figura 4.36, se presentan las micrografías de las muestras de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, se observa que después de la heterounión con el Fe_2O_3 , el BiVO_4 presenta una modificación en la superficie con estructuras en forma de nanoláminas. Se han informado en otros estudios que estas morfologías pueden optimizar la migración de carga y la absorción de luz porque pueden aumentar la interacción fotón-material a través de múltiples reflejos y dispersión en el interfaz semiconductor/electrolito [22]. Estas nanoláminas 2D presentan una mayor área superficial y pueden reducir la resistencia de transferencia de carga interfacial [135], que es muy característico en materiales con una cinética lenta para la reacción de división de la molécula de agua como el BiVO_4 . Este aumento en la transferencia de carga puede observarse en la

Figura 4.38b, al tener una mejor fotocorriente cuando se tiene el acoplamiento con la hematita siendo la muestra depositada a 250 mC, la que presenta una mejor respuesta y una menor recombinación.

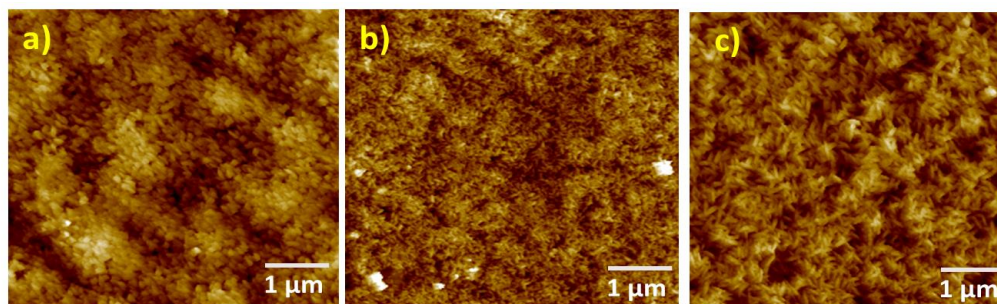


Figura 4.37 Imágenes MFA de películas depositadas sobre sustratos FTO: a) Fe_2O_3 -50 mC, b) Fe_2O_3 -100 mC y c) Fe_2O_3 -250 mC.

4.1.5.4 Fotocorriente de películas de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.38a, se observa que la hematita es más estable ya que tiene un potencial de inicio en cero, no se observan picos en sentido catódico y anódico que son característicos de fuertes recombinaciones. La muestra tratada a 250 mC presenta una mejor respuesta a la fotocorriente, sin embargo, se observa que a potenciales altos la fotocorriente decrece, esto puede deberse a la cinética lenta de la transferencia de carga, así como alta resistencia intrínseca en estos óxidos de hierro, lo que induce a una degradación adicional del rendimiento [136].

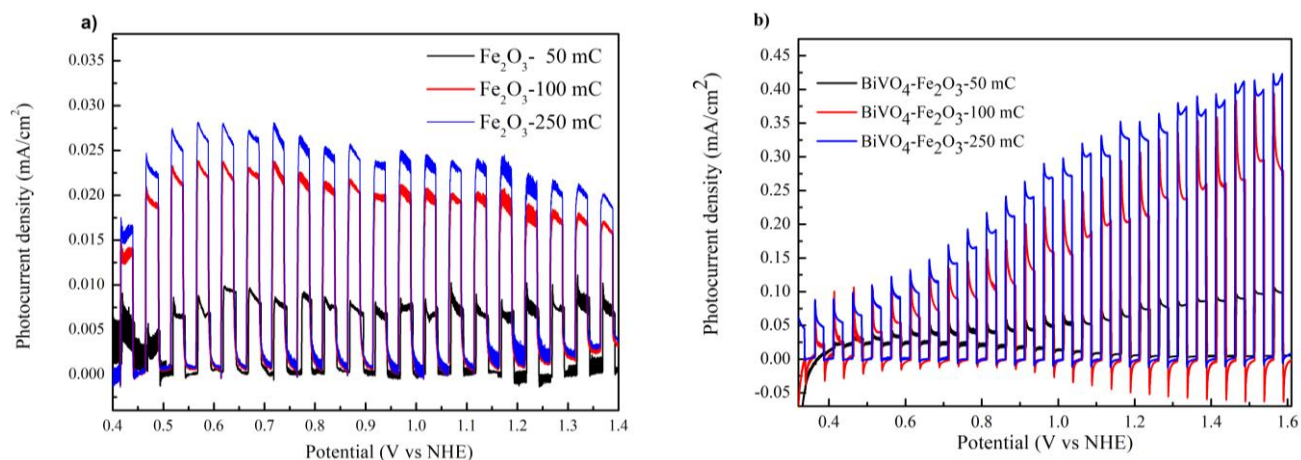


Figura 4.38 Fotocorriente de películas: a) Fe_2O_3 y b) $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

En la figura 4.38b se muestran las películas de BiVO_4 con hematita, se observa que la fotocorriente aumenta al extender la carga de depósito, lo que indica que a una mayor cantidad incorporada de Fe_2O_3 se puede inducir una mayor densidad de fotocorriente, esta aumenta hasta un máximo de 0.35 mA/cm^2 a un potencial de 1.23 V frente a NHE bajo la iluminación de luz solar simulada. Este aumento puede estar relacionado a las nanoestructuras en forma de nanoláminas acopladas a la morfología del BiVO_4 siendo la

muestra de 250 mC la que tiene un mayor crecimiento de estas nanoestructuras, además de ser la muestra que presenta un ancho de banda prohibida menor por lo cual tendría una mayor absorción de fotones.

4.1.5.4 Análisis de Mott-shotty de películas de Fe_2O_3 y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Los gráficos M-S se llevan a cabo para estimar el potencial de la banda plana y la densidad del portador de los foto-electrodos preparados (ecuación 3.4 y 3.5). Como se muestra en la Figura 4.39 y 4.40, las gráficas M-S muestran pendientes positivas, lo que sugiere que estos foto-electrodos están hechos de semiconductores de tipo n [65]. El valor de E_{FB} de para la hematita sola son de 0.32, 0.26 y 0.621 V frente NHE, respectivamente. La densidad de los portadores calculados fue obtenida alrededor de 9.91×10^{16} , 1.98×10^{18} y 1.94×10^{17} , respectivamente, para cada carga de depósito, estos valores similares de donantes se han encontrado en otras investigaciones [137].

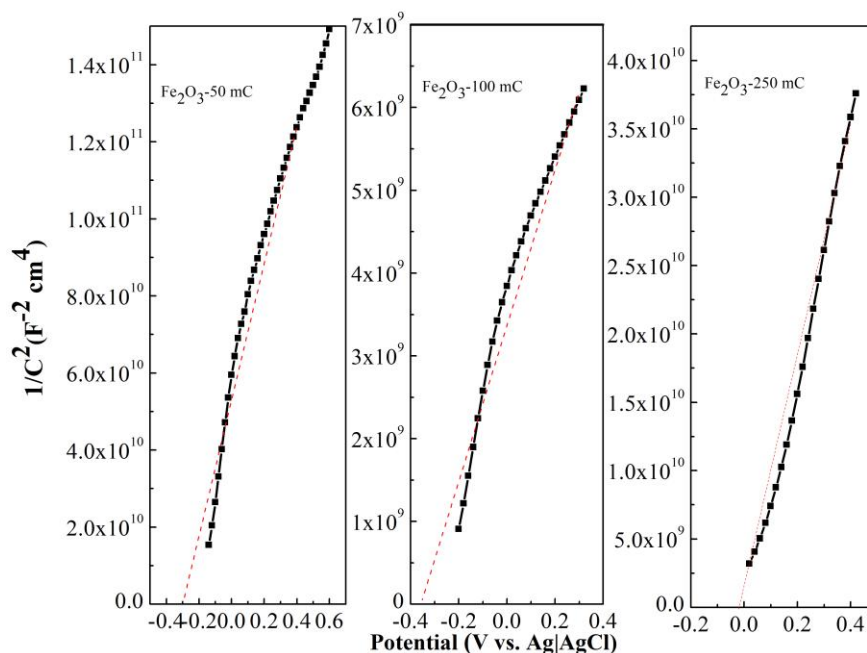


Figura 4.39 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de Fe_2O_3 a 50-100 y 250 mC.

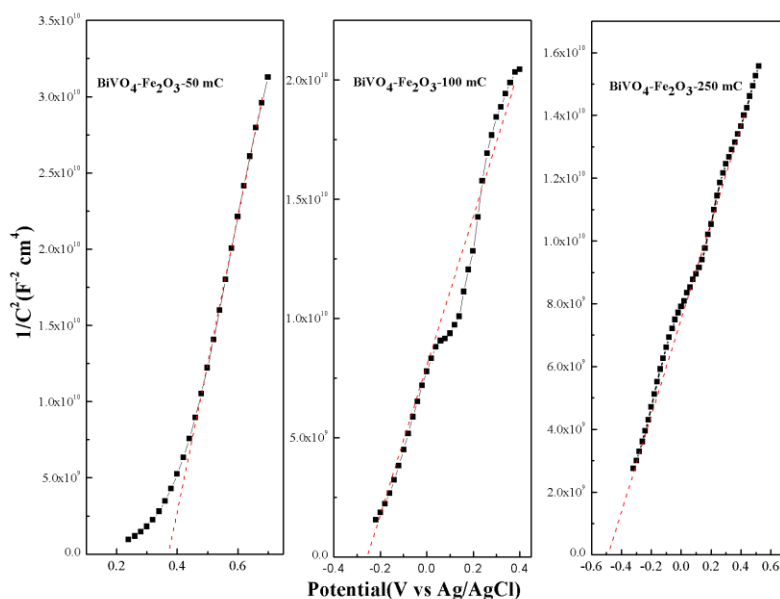


Figura 4.40 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ a 50-100 y 250 mC, respectivamente.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos: E_{FB} = Potencial de banda plana, and N_D = densidad de donantes.

Muestra	E_{FB} (V vs Ag/AgCl)	E_{FB} (V vs NHE)	N_D (cm^{-3})
Fe_2O_3 -50 mC	-0.29	0.32	9.91×10^{16}
Fe_2O_3 -100 mC	-0.35	0.261	1.81×10^{18}
Fe_2O_3 -250 mC	-0.04	0.570	1.94×10^{17}
BiVO_4 - Fe_2O_3 -50 mC	0.38	0.99	2.52×10^{17}
BiVO_4 - Fe_2O_3 -100 mC	-0.25	0.36	5.47×10^{17}
BiVO_4 - Fe_2O_3 -250 mC	-0.48	0.13	1.17×10^{18}

Teniendo en cuenta los análisis anteriores, un mecanismo para explicar la mejora significativa en el rendimiento de los fotoánodos es que al iluminarse el foto-electrodo tanto el BiVO_4 como el Fe_2O_3 se excitan generando pares hueco-electrón, entonces los electrones de la banda de conducción del Fe_2O_3 pueden migrar fácilmente a la banda de conducción del BiVO_4 , esto se debe a la heterounión tipo cascada, es decir una heterounión tipo II, (Figura 4.41 y 4.42) entre los dos materiales que facilita el transporte de carga.

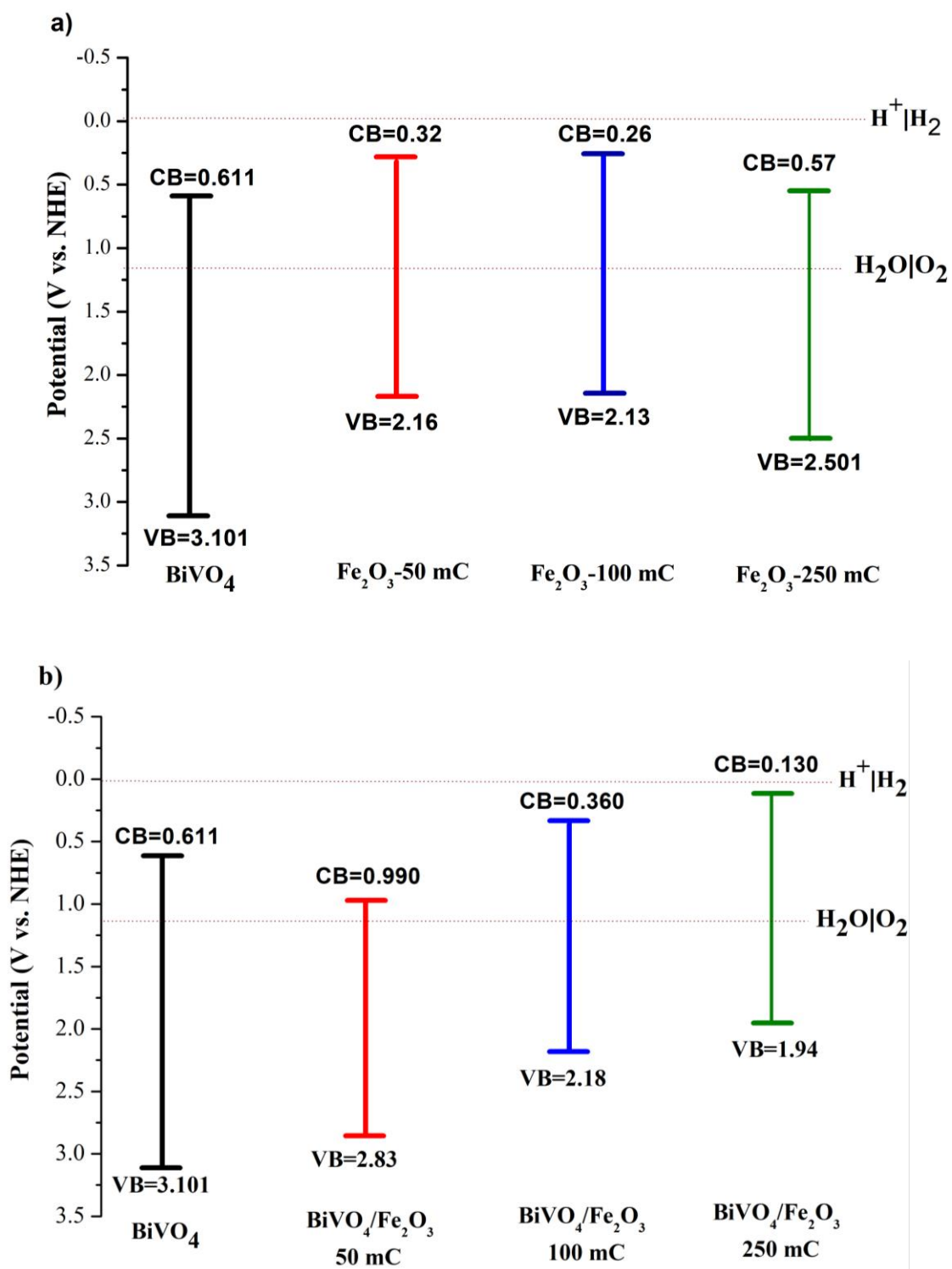


Figura 4.41 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos: a) Fe₂O₃ y b) BiVO₄/Fe₂O₃.

El valor de E_{FB} refleja la posición relativa del Nivel de Fermi (E_F) y electrodo de referencia (NHE), los diferentes E_{FB} indican un desplazamiento hacia el lado positivo del BiVO_4 cuando se forma la heteroestructura con la hematita (Figura 4.41b). El cambio hacia arriba de E_F es ventajoso en vista de las últimas aplicaciones PEC, ya que promueve la separación de portadores de carga fotogenerados en el interfaz semiconductor/electrolito (Figura 4.42) [137].

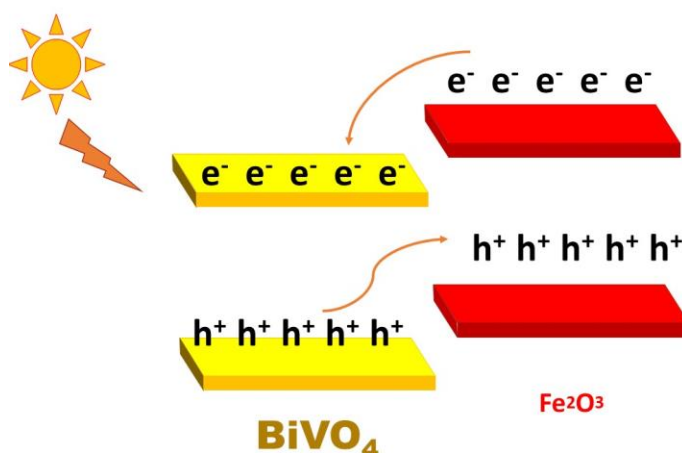


Figura 4.42 Diagrama de bandas de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$

4.1.6 Resultados de películas de ZnFe_2O_4 y $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

4.1.6.1 Difracción de Rayos X de ZnFe_2O_4 y $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

En la figura 4.43, los picos de los planos en (220), (311), (400), (422), (511) y (440) corresponden a la fase de espinela cúbica ZnFe_2O_4 (ZFO) (PDF No. 01-070-6493) similar a lo reportada en la bibliografía [138]. La densidad de dislocación y la microdeformación fue calculada a partir de los patrones de difracción de rayos X por el método de Williamson-Hall. Se puede observar en la Tabla 10, que las microtensiones se reducen a medida que aumenta la carga, lo que se relaciona con una disminución del desorden (medido como energía de Urbach), estos datos son comparables con los patrones observados en otras investigaciones como la obtenida por Reddy et al., 2018 [139].

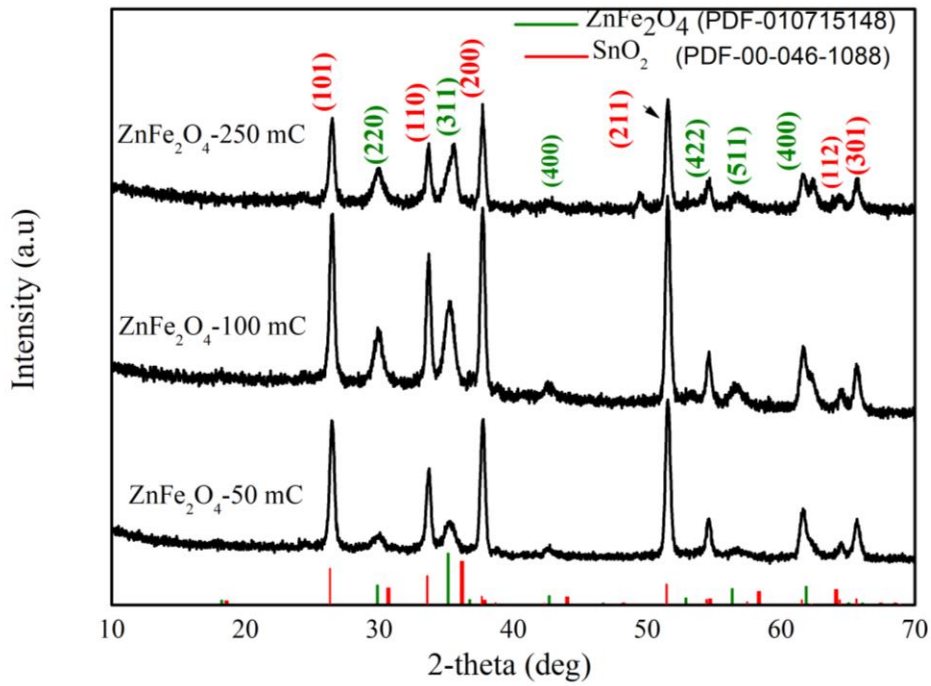


Figura 4.43 Difracción de rayos X de películas de ZnFe₂O₄ depositadas a diferentes cargas.

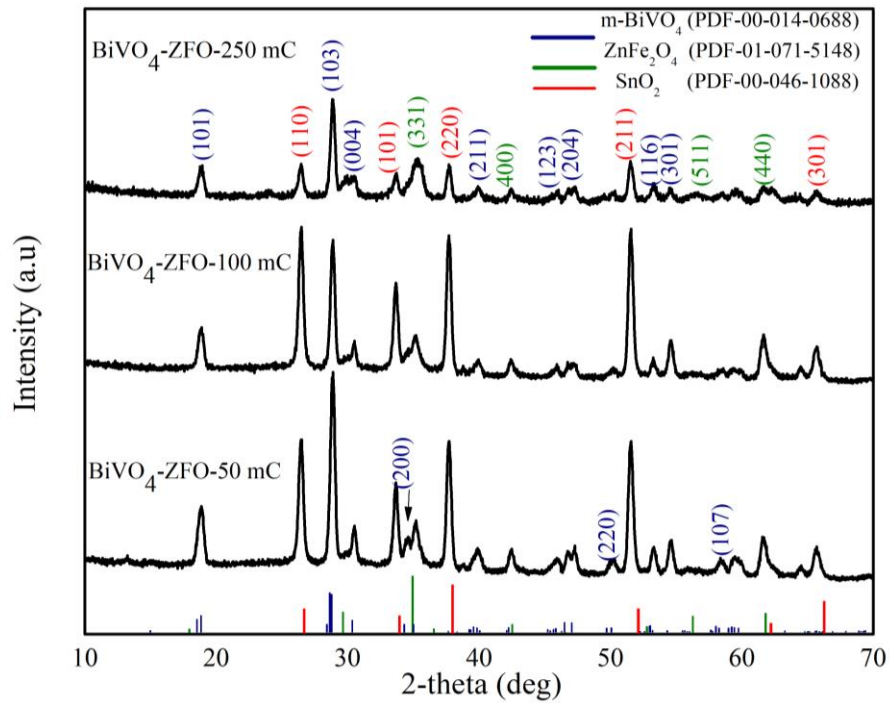


Figura 4.44 Difracción de rayos X de películas de BiVO₄/ZFO depositadas a diferentes cargas.

Tabla 10. Parámetros estructurales: D= Tamaño de cristal, Eg=Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ϵ =micro-tensión y R= Rugosidad.

Muestra	D (nm)	ϵ (Micro tensión)	δ (10^{-3} nm^{-2})	t (nm)	Eg (eV)	Eu (mV)	R (nm)
ZnFe ₂ O ₄ -50 mC	11.0	7.17 x10 ⁻³	8.1	471	1.75	458.5	15.3
ZnFe ₂ O ₄ -100 mC	10.7	6.15 x10 ⁻³	8.6	738	1.80	356.9	29.03
ZnFe ₂ O ₄ -250 mC	11.7	3.22 x10 ⁻³	7.2	1287	1.96	150.1	17.86
BiVO ₄ - ZnFe ₂ O ₄ -50 mC	13.9	2.01 x10 ⁻³	5.1	579	1.90	1351	-----
BiVO ₄ - ZnFe ₂ O ₄ -100 mC	14.8	1.97x10 ⁻³	4.55	849	2.0	909	-----
BiVO ₄ - ZnFe ₂ O ₄ -250 mC	17.1	1.36 x10 ⁻³	3.39	1430	2.15	415	-----

En la Figura 4.44, se observa el análisis de la estructura cristalina de las películas de BiVO₄/ZFO. Los planos (101), (103), (004) y (211) difractados en los ángulos $2\theta=18.78^\circ$, 29.02° , 31.08° y 39.93° , respectivamente, corresponde a la fase monoclinica de scheelita del BiVO₄ (ficha JCPDS No 00-014-0688), mientras que los planos (331), (400), (511) y (440) en $2\theta = 35.16^\circ$, 42.34° , 58.08° y 61.64° , respectivamente confirman la formación de la ZnFe₂O₄ cubica (tarjeta PDF-01-071-5148) sobre el BiVO₄. Esto es de acorde a lo que se encuentra reportado en la literatura [140]. El tamaño promedio de los cristalitos se calculó con la ecuación de Williamson-Hall y se observa un aumento de este conforme aumenta la carga del depósito como se muestra en la Tabla 10. El tamaño promedio de los cristalitos se calculó con la ecuación de Williamson-Hall (ecuación 3.4) y la densidad de dislocación (ecuación 3.5). Se observa que, con el aumento de la carga de depósito, aumenta el tamaño de cristal induciendo una relajación en la red cristalina lo que provoca la disminución de microstrain y la disminución de las dislocaciones esta tendencia se puede observar también los picos más definidos y el ancho medio del pico disminuye como efecto de la disminución de defectos en la red, como se observa en la Tabla 10.

4.1.6.2 UV-Vis de ZnFe₂O₄ y BiVO₄/ZnFe₂O₄.

Los espectros de absorción óptico se observan en la figura 4.45 (el espesor se midió por perfilometría Figura 4.45). Todas las muestras presentaron un rango de absorción en la región de luz visible siendo para las muestras de ZnFe₂O₄ alrededor de 1.75, 1.85 y 1.96 eV, estos valores son similares a los reportados en literatura [141].

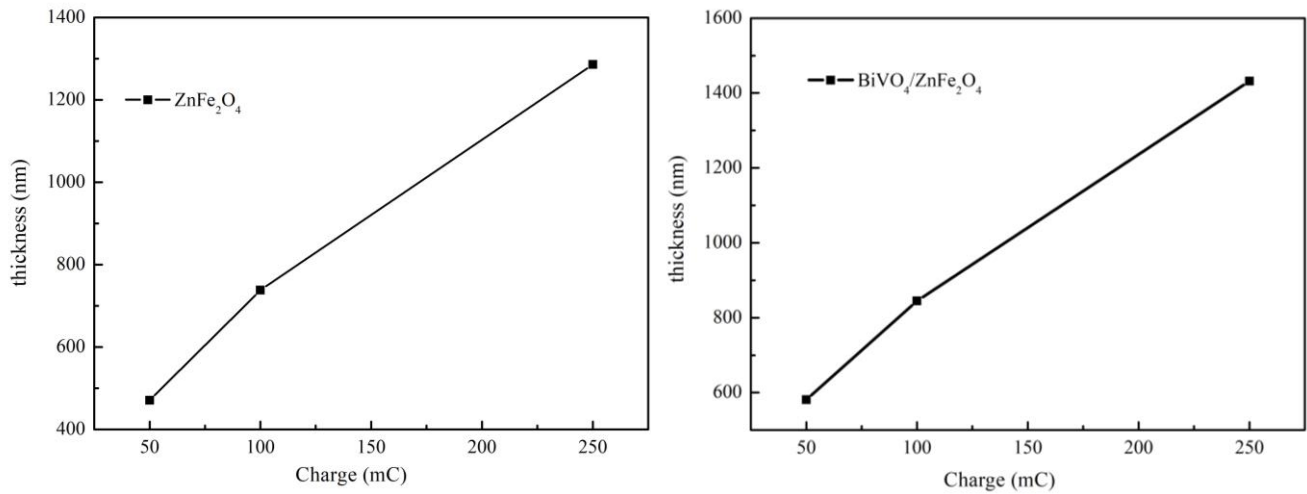


Figura 4.45 Espesor de películas de ZnFe₂O₄ y BiVO₄/ZnFe₂O₄.

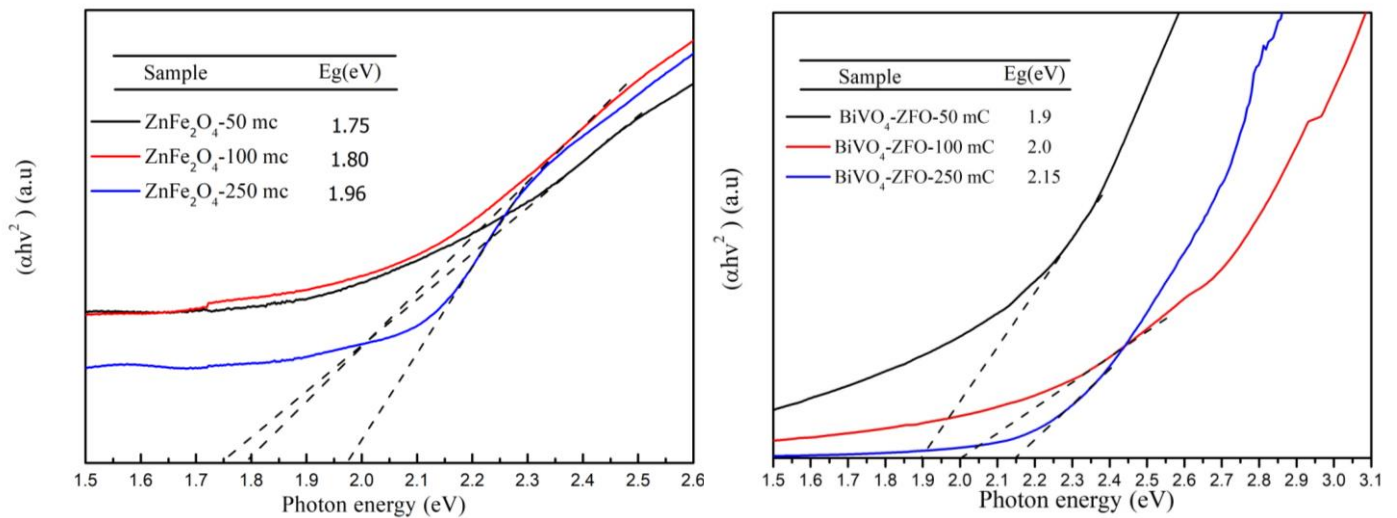


Figura 4.46 Ancho de banda prohibida de películas de: a) ZnFe₂O₄ y b) BiVO₄/ZnFe₂O₄ depositadas a diferentes cargas.

En la figura 4.45 se observan que las películas de BiVO₄/ZFO tienen un borde de absorción cercano a los 650 nm, en comparación con el BiVO₄ prístino de esta investigación que fue cercano a 2.34 eV, lo que demuestra que la heterounión entre el vanadato de bismuto y la ferrita tiene una mejor absorción de fotones lo que podría generar más portadores de carga. Las bandas prohibidas para el BiVO₄/ZFO fueron de 1.9, 2.0 y 2.15, respectivamente. Esto indica que la heterounión puede mejorar la respuesta en la región visible. Sin embargo, no se puede afirmar esta mejora únicamente con los datos de absorción, se requieren datos de la medición de fotocorriente que se analiza más adelante en la sección de fotocorriente.

4.1.6.4 Propiedades morfológicas de ZnFe_2O_4 y $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$.

Las imágenes FESEM de las películas de ZnFe_2O_4 se presentan en la figura 4.46 a, b y c. Las dos primeras condiciones promueven una apariencia suave que está relacionada con la mayor cantidad de ZnO removida durante el proceso de eliminación con NaOH, mientras que cuando la carga fue de 250 mC se formó menos ZnO debido a que se dispuso de más precursor de Fe para la formación de la fase ZnFe_2O_4 , en consecuencia, se elimina menos ZnO, lo que da como resultado una apariencia áspera. Además, se confirma en las imágenes de MFA de la Figura 4.48c, en las que se observa el aspecto más poroso cuando se depositan 250 mC de FeOOH. Estos resultados concuerdan con los tamaños de cristalitas, calculándose los valores más pequeños cuando se depositan 50 y 100 mC de FeOOH.

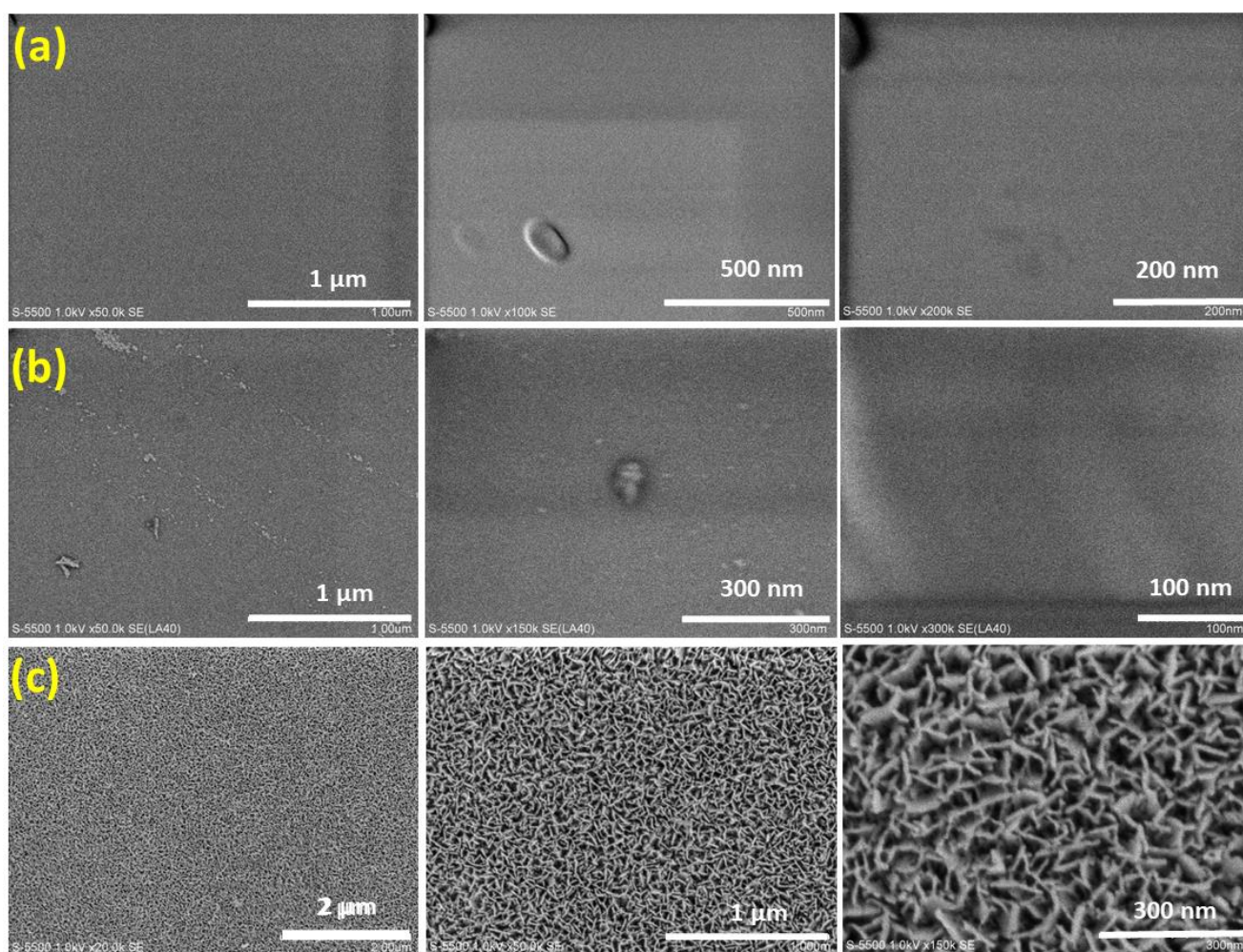


Figura 4.47 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) ZnFe_2O_4 -50 mC, b) ZnFe_2O_4 -100 m y c) ZnFe_2O_4 -250 mC.

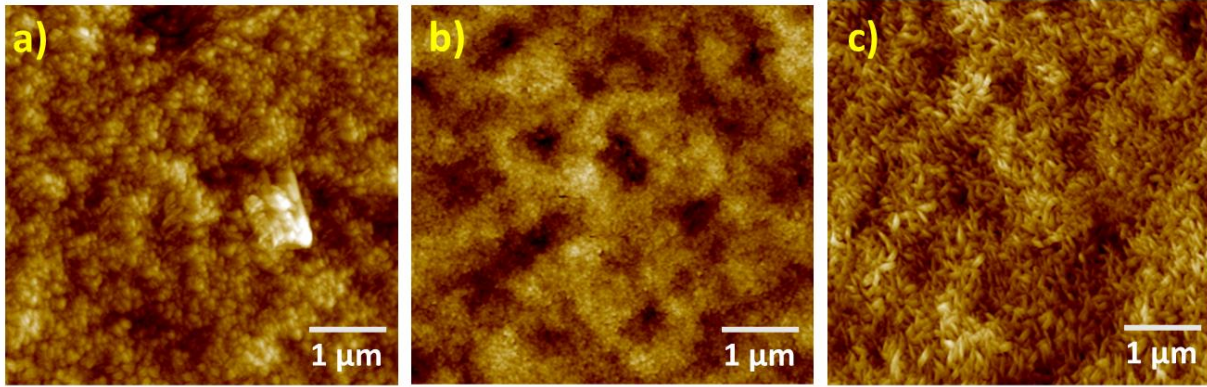


Figura 4.48 Imágenes MFA de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) ZnFe_2O_4 -50 mC, b) ZnFe_2O_4 -100 mC y c) ZnFe_2O_4 -250 mC.

La ventaja de usar el exceso iones Zn^{2+} en la síntesis y la eliminación de ZnO residual después de la síntesis en lugar de usar una cantidad estequiométrica de Zn^{2+} es la formación de un revestimiento de ZnFe_2O_4 más uniforme, al garantizar el suministro suficiente de Zn^{2+} en toda la película durante la reacción de estado sólido, donde la difusión de iones Zn^{2+} puede ser limitada como lo indican las micrografías.

Se observa un crecimiento en forma de nanoláminas en las micrografías de 250 mC, sin embargo, se ha demostrado en otras investigaciones que a pesar de ser morfologías que benefician los rendimientos PEC, el contacto óhmico entre el sustrato conductor y la película basada en láminas 2D depositada no se establece fácilmente, lo que dificulta el transporte rápido de electrones y, por lo tanto, aumenta la recombinación de portadores.

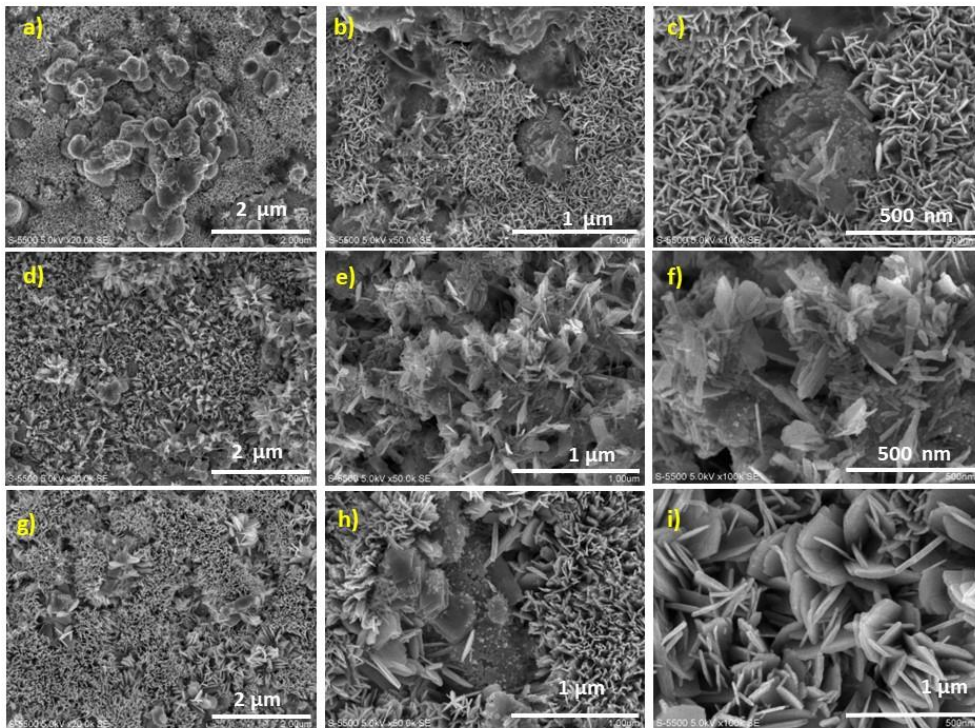


Figura 4.49 Imágenes FESEM de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO: a) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -50 mC, b) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -100 mC y c) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -250 mC.

En la figura 4.48, se observan las micrografías de las películas de BiVO_4 modificadas. Se puede observar que conforme aumenta la carga de depósito se tiene una distribución desigual de las nanoláminas, se ha demostrado en otras investigaciones que las morfologías en 2D en forma de nanoláminas tienen una fuerte absorción de la luz solar y mejoran los rendimientos PEC de las celdas [135]. Sin embargo, se observa que el depósito a 100 y 250 mC generó una aglomeración y re-apilamiento durante el depósito de los electrodos, este crecimiento sin orientación disminuye el área efectiva para el fotón capturando. Se observa que la película depositada a 50 mC presenta un crecimiento de estas nanoestructuras de manera más uniforme en una dirección vertical al sustrato, y el acoplamiento con las nanoestructuras del BiVO_4 en forma de gusano le proporciona una mejor adherencia al sustrato conductor. Estas estructuras en 2D al presentar una mayor área superficial, reducen la resistencia a la transferencia de carga, además la dispersión múltiple y la reflexión dentro de las cavidades entre nanomateriales 2D adyacentes pueden mejorar la absorción de luz [135] [133].

4.1.6.4 Fotocorriente de películas de ZnFe_2O_4 y $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$.

En la Figura 4.50, se observa la ferrita de espinela de las películas tratadas a 50 y 100 mC en donde han mostrado picos positivos reducidos lo que converge en la disminución de la recombinación interfacial y la mejora de transferencia de carga, sin embargo, se observa un bajo rendimiento de la ferrita de espinela, lo que apunta a una fuerte recombinación de las cargas fotogeneradas. La muestra tratada a 250 mC presenta picos de corriente anódica que tienen su origen en la acumulación de huecos en la interfaz electrodo/electrolito, estos huecos no se inyectan al electrolito y se acumulan. Por el contrario, los picos de corriente catódica se generan cuando la iluminación de la luz está apagada, lo que denota la recombinación de los huecos acumulados en la unión semiconductor con los electrones de la banda de conducción [76].

En la sección b), de esta, se muestran las películas de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, se observa que cuando la carga de depósito aumenta, la fotocorriente disminuye. Este fenómeno sugiere que después del crecimiento prolongado de ZnFe_2O_4 , los límites de grano por el exceso de nanopartículas de ferrita podrían actuar como centro de recombinación de los portadores fotogenerados, lo que lleva a la disminución del rendimiento de PEC.

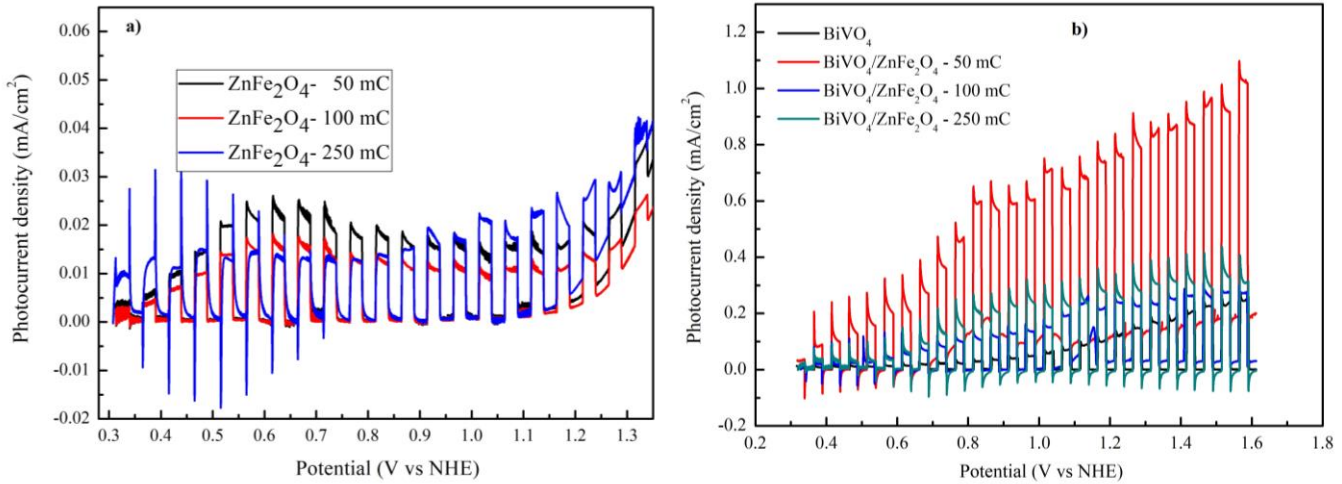


Figura 4.50 Fotocorriente de películas: a) ZnFe₂O₄ y b) BiVO₄/ZnFe₂O₄.

Sin embargo, se observa una mejora en la respuesta de fotocorriente del BiVO₄ cuando se hace el acoplamiento con la ferrita de zinc, esto puede deberse a varias causas, primero las nanoestructuras de ZnFe₂O₄ ensambladas al BiVO₄ le proporcionan mayor área superficial además que la forma de nanoparedes le proporciona una mayor área de contacto con el electrolito. Esta estructura híbrida favorece la dispersión de la luz y amplía la distancia que recorre la luz dentro del fotoánodo, esto permite una mejor absorción de fotones dando lugar a una mayor generación de cargas fotogeneradas. En segundo lugar, por la extensión del espectro de absorción a la región visible debido a la estrecha banda prohibida de la ferrita. El efecto del espesor de la capa de ZnFe₂O₄ también juega un papel importante se puede observar en la sección de la Figura 4.50b) que se obtiene una alta fotocorriente con una capa delgada de ferrita, es decir una deposición de 50 mC, sin embargo, aún se observa inestabilidad en el electrodo BiVO₄/ZnFe₂O₄ lo que sugiere la acumulación de huecos en la capa más delgada del ZnFe₂O₄. Sin embargo, se observa que con una capa más gruesa de ZnFe₂O₄ hay una disminución de la fotocorriente lo que sugiere un transporte de carga deficiente como lo sugieren algunos estudios como Kim & Choi et al [57].

Otra de las causas de la mejora en la fotocorriente es la alineación de las bandas tipo II (Figura 4.53) donde los electrones se transfieren del ZnFe₂O₄ al BiVO₄ cuando se forma la unión, hasta que sus niveles de Fermi se alinean en equilibrio. Una vez que los fotones incidentes son absorbidos por la ferrita los electrones foto excitados en la banda de conducción migraran a la banda del BiVO₄ para disminuir su nivel de energía. Tal alineación de bandas inhibe de manera efectiva la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, lo que conduce a una mejor actividad fotoelectroquímica [140].

4.1.6.5 Mott-shotty de películas de $ZnFe_2O_4$ y $BiVO_4/ZnFe_2O_4$.

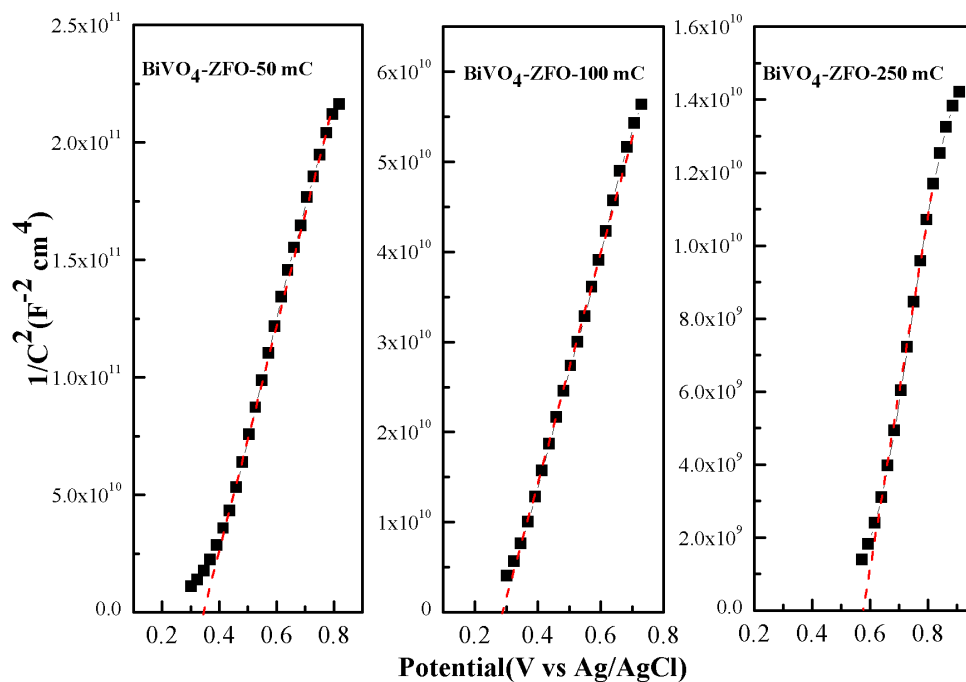


Figura 4.51 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de $ZnFe_2O_4$ a 50-100 y 250 mC, respectivamente.

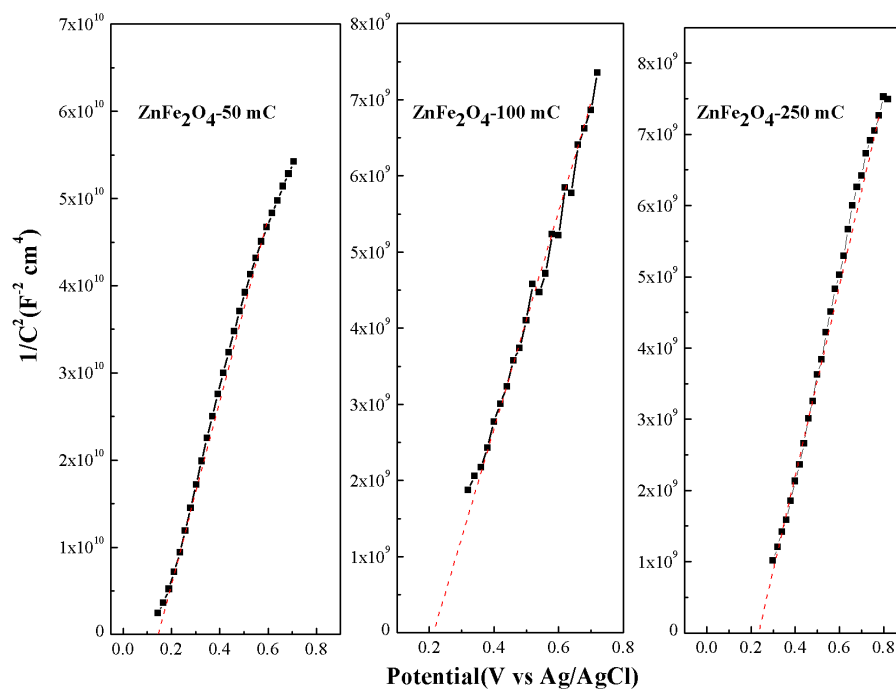


Figura 4.52 Potencial de banda plana de películas delgadas depositadas sobre sustratos FTO de $BiVO_4$ - $ZnFe_2O_4$ a 50-100 y 250 mC, respectivamente.

En la figura 4.50 y 4.52 se presentan los diagramas de Mott-Schottky de las películas de ZnFe_2O_4 (ZFO) y la heterounión de BiVO_4/ZFO . Un gráfico de Mott-Schottky entre $1/C^2$ y el potencial aplicado da el valor del potencial de banda plana (E_{FB}) y la naturaleza de las películas preparadas, se puede observar en dicho grafico que todas las películas tienen una pendiente positiva que es característica de un semiconductor tipo n. Además, se calculó la densidad de donantes de todas las películas delgadas y se observó que el valor de densidad de donantes de la ZnFe_2O_4 y la heterounión de BiVO_4/ZFO aumenta conforme incrementa la carga de depósito.

La Tabla 11, muestra el potencial de banda plana y el valor de densidad de donantes de todas las películas depositadas. Dado que los potenciales CB y VB de ZnFe_2O_4 y BiVO_4 eran diferenciales, los electrones y huecos foto-producidos migrarían a una posición con un potencial relativamente positivo y un potencial relativamente negativo, respectivamente, lo que mejoró la eficiencia de separación entre los electrones y huecos, esto contribuyó aún más a la mejora de la actividad fotocatalítica (Figura 4.54).

Tabla 11. Parámetros electroquímicos: E_{FB} = Potencial de banda plana y N_D = Densidad de donantes.

Muestra	E_{FB} (V vs Ag/AgCl)	E_{FB} (V vs NHE)	N_D (cm^{-3})
ZnFe ₂ O ₄ -50 mC	-0.09	0.52	6.71×10^{16}
ZnFe ₂ O ₄ -100 mC	-0.29	0.32	6.20×10^{15}
ZnFe ₂ O ₄ -250 mC	-0.40	0.21	5.38×10^{15}
BiVO ₄ - ZnFe ₂ O ₄ -50 mC	0.35	0.96	5.94×10^{16}
BiVO ₄ -ZnFe ₂ O ₄ -100 mC	0.29	0.9	2.07×10^{17}
BiVO ₄ -ZnFe ₂ O ₄ -250 mC	0.57	1.187	7.07×10^{17}

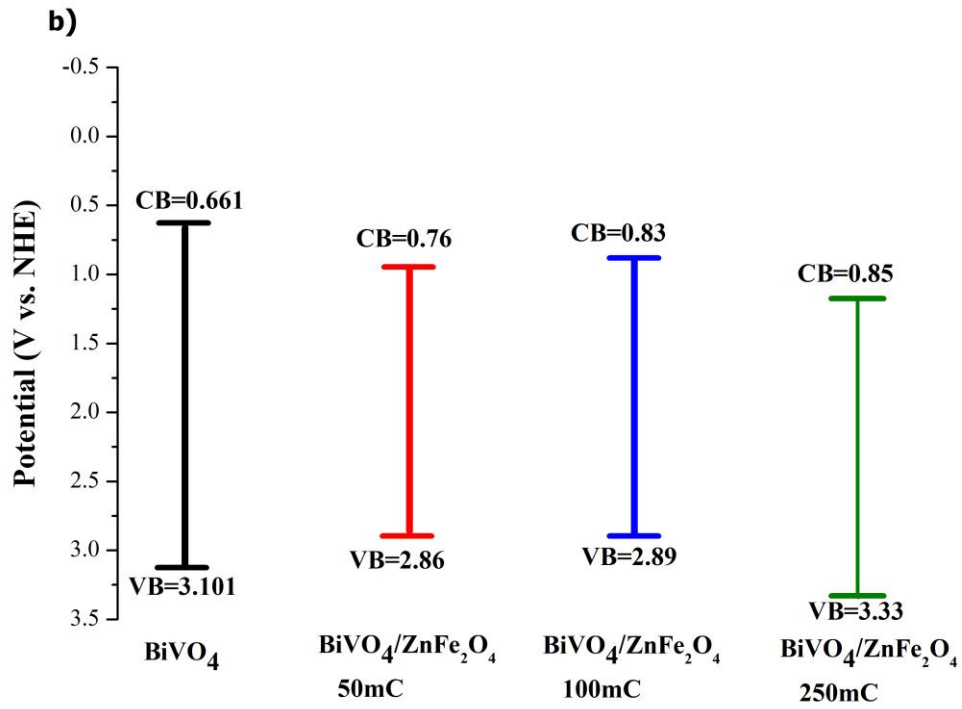
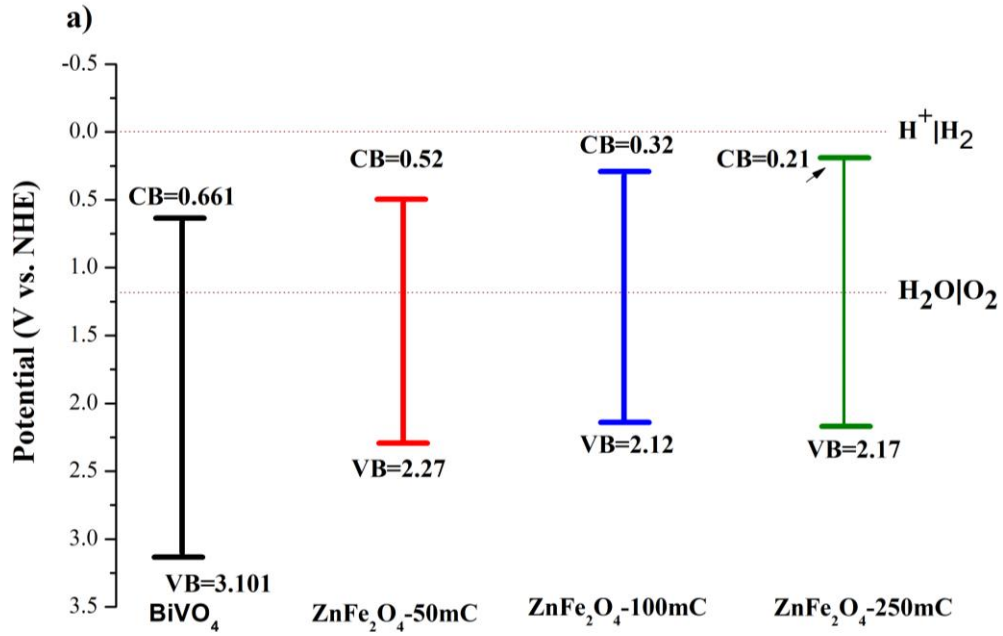


Figura 4.53 Representación esquemática de las bandas de energía de los foto-electrodos: a) ZnFe₂O₄ y b) BiVO₄/ZnFe₂O₄.

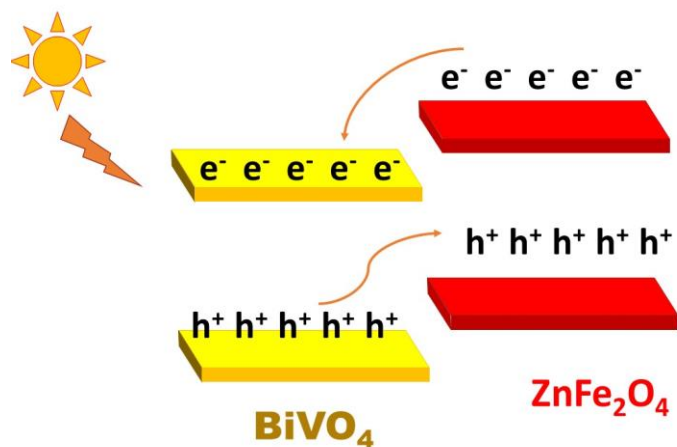


Figura 4.54 Diagrama de bandas de BiVO₄/ZnFe₂O₄.

Tabla 12. Comparación de las muestras sintetizadas: D= Tamaño de cristal, Eg=Ancho de banda prohibida, t= Espesor, ε=micro-tensión y E_{FB} = potencial de banda plana N_D= Densidad de donantes.

Muestra	D (nm)	ε (micro tensión)	δ (10 ⁻³ nm ⁻²)	t (nm)	E _g (eV)	E _u (mV)	Morfología	Densidad de corriente mA/cm ²	E _{FB}	N _D (cm ⁻³)
BiVO ₄ -200 C	27.766	1.64	1.3	180	2.34	140	Morfología similar a la de un maní, la cual está formada por partículas con tamaño de 30 a 100 nm.	0.1	0.611	3.70 x10 ¹⁸
BiVO ₄ /FeOOH-250 mC	13.80	3.46 x10 ⁻³	5.25	1492	2.2	609.7	Acoplamiento de estructuras en forma de maní característica del BiVO ₄ con las estructuras de nanoláminas.	0.2	0.891	5.90 x10 ¹⁶
BiVO ₄ /Fe ₂ O ₃ -250 mC	14.59	2.28 x10 ⁻³	4.69	971.875	2.05	4009	Acoplamiento de estructuras en forma de maní característica del BiVO ₄ con las estructuras de nanoláminas.	0.35	0.13	1.17x10 ¹⁸
BiVO ₄ /ZnFe ₂ O ₄ -50 mC	13.9	2.01 x10 ⁻³	5.1	579	1.90	909	Acoplamiento de estructuras en forma de maní característica del BiVO ₄ con las estructuras de nanoláminas. Sin apilamiento en la superficie.	0.95	0.96	5.94x10 ¹⁶

Capítulo 5

Conclusiones y trabajos a futuro.

5.1 Conclusiones.

Se demostró una mejor densidad de fotocorriente en la muestra de BiVO_4 -200 °C cercana a 0.1 mA/cm^2 , con respecto a las otras muestras incluyendo a la que no se le dio tratamiento térmico, esto generalmente dictado por las siguientes propiedades fisicoquímicas: un tamaño de cristalito más alto y una mejora en la cristalinidad con el aumento de la temperatura, lo que se traduce en una muestra que no contiene muchos defectos estructurales. Se observó para esta muestra un ancho de banda prohibida de 2.44 eV lo que indica que tiene una mayor absorción de fotones, así como un estudio de portadores mayoritarios mostró que esta película contiene mayor portador de carga al ser un semiconductor tipo n en donde estos portadores son los electrones.

Con la técnica de impedancia se calcularon los potenciales de banda plana, observando un cambio positivo del potencial de banda plana con respecto al tratamiento térmico. Lo que sugiere un aumento en la flexión de los bordes de la banda mejorando la separación de carga de acuerdo a otras investigaciones.

Cuando se depositaron películas cristalinas de FeOOH , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnFe_2O_4 sin el BiVO_4 los resultados fueron los siguientes: Las películas de FeOOH exhibieron alta actividad hacia reacciones de evolución de oxígeno, siendo la muestra depositada a 250 mC la de mayor actividad electrocatalítica, sin embargo, no hay generación de fotocorriente ya que el FeOOH es un óxido que actúa como centro de mediación para la transferencia de carga y no como catalizador cómo se observó en las gráficas de generación de fotocorriente. Por otro lado, la hematita es un material que presenta mayor estabilidad en un ambiente acuoso bajo las condiciones típicas de estudio, tiene una banda prohibida pequeña (1.84-1.88 eV) lo que favorece la absorción de luz. Sin embargo, debido a la resistencia intrínseca, hubo una disminución en la foto-respuesta debido a la lenta capacidad de transferencia de carga. La ferrita de zinc presenta una mayor inestabilidad debido a la formación de picos en las corrientes catódicas y anódicas, lo que se debe a la recombinación de cargas fotogeneradas y a altos potenciales se vio favorecida hacia reacciones OER. Todas las películas delgadas exhiben un comportamiento de tipo n de acuerdo con las gráficas de Mott-Schottky. Estos resultados obtenidos abrieron la posibilidad de investigar la combinación con el BiVO_4 para incrementar sus rendimientos en reacciones redox. Por lo cual las películas en heteroestructura con el BiVO_4 mostraron una mayor fotocorriente. Las fotocorrientes más altas obtenidas para el nanocompuesto pueden ser debido a su mayor

absorción de luz incidente, menor resistencia al electrolito, menor resistencia de transferencia de carga y reducción de la tasa de recombinación. En todas las heteroestructuras se observan un acoplamiento de las morfologías características de BiVO_4 en forma de gusano con las nanoláminas características de los materiales a base de hierro. Este acoplamiento permite una mayor absorción de luz, así como una mayor área de contacto entre el semiconductor y el electrolito, también se observa en todos los casos un desplazamiento de los bordes de absorción hacia la región visible. Se observa para los casos de $\text{BiVO}_4/\text{FeOOH}$ y $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ que a una mayor carga de depósito (250 mC) se tienen mayor estabilidad y una mejora en la fotorespuesta de 0.2 y 0.35 mA/cm^2 . El primer caso se debe a que conforme aumenta la carga existen menos defectos estructurales como lo deja en evidencia los resultados obtenidos por difracción de rayos X y la distribución de las morfologías no genera apilamientos que puedan interferir en la absorción de luz además de que las flexiones de banda tienen un desplazamiento hacia el sentido positivo lo que indica una mejora en la transferencia de carga.

También se logró depositar con éxito el acoplamiento de la heteroestructura de $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ y se observó que con una carga de 50 mC del precursor de hierro se obtuvo una mejora en la fotocorriente cercano a 1 mA/cm^2 . Esto puede deberse a que en primer lugar es la muestra que presenta menos defectos estructurales como se demostró con el análisis por rayos X, también no se genera un efecto de apilamiento en las morfologías lo que distribuye mejor la luz absorbida, se tiene un ancho de banda prohibida más pequeña por lo cual se espera una mayor absorción de luz, y a través del estudio de potenciales de banda plana se obtuvieron los bordes de banda de cada uno de los materiales. Se observa una alineación de bandas tipo II lo que beneficio una mejora en la transferencia de carga y disminuye el efecto de recombinación además de que la ferrita también tiene comportamientos electrocatalizadores que disminuye el efecto del sobrepotencial, para fines comparativos en la Tabla 12 se aprecian las propiedades de las muestras que presentaron mejor respuesta a la fotocorriente.

5.2 Trabajos a futuro.

- Optimizar las condiciones de síntesis para realizar el depósito del material. Se podría hacer un barrido de temperaturas de depósito del primer material con la finalidad de obtener una mejor adherencia del precursor de Bismuto metálico.
- Optimizar la oxidación de la película de bismuto a BiVO_4 con una atmósfera de Oxígeno para obtener estequiometrias diferentes y observar el comportamiento del material.

- Realizar una heteroestructura con el $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ y observar si existe una mejora en el rendimiento.
- Realizar pruebas de Nyquist y Bode para determinar la capacidad resistiva del material.

Referencias

- [1] B. Global:, «“BP Statistical Review of World Energy”,» Junio 2012..
- [2] OECD/IEA, «World Energy outlook 2011,» *IEA Publications*, 2011.
- [3] A. L. a. C. Z. Shan Wang, «Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts,» vol. 8:4, 2021.
- [4] I.-G. J. L., «Proyecto sobre almacenamiento de hidrógeno,» de *Cap. IX libro Actividad científica y tecnológica en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*, México DF, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, 2008.
- [5] D. W. Z. M. P. S. B. Y. C. Z. C. T. S. Xin Yao, «Scale-Up of BiVO₄ Photoanode for Water Splitting in a Photoelectrochemical Cell: Issues and Challenges,» *Energy Technol*, vol. 6, p. 100 – 109, 2018.
- [6] S. J. A. M. W. Z. a. J. T. Chaoran Jiang, «Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges,» *Chem. Soc. Rev*, vol. 46, 2017.
- [7] S. J. M. ,. A. W. ,. T. Z. y. J. T. Chaoran Jiang, «Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges,» *Chem. Soc. Rev*, pp. vo.46 p.p 4645-4660, 2017.
- [8] A. A. D. W.-N. S.-M. C. B.-J. H. Andebet Gedamu Tamirat, «Sequentially surface modified hematite enables lower applied bias photoelectrochemical water splitting,» *Phys. Chem. Chem. Phys*, p. vol. 19 20881, 2017.
- [9] R. Z. Z. S. J. &. Y. X. Liu, «Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of semiconductors by surface passivation layers,» *Energy and Environmental Science*, vol. 7, pp. 2504-2517, 2014.
- [10] H.-C. F.-C. K. R.-H. H. a. J.-H. H. Purushothaman Varadhan, «An efficient and stable photoelectrochemical system with 9% solar-to-hydrogen conversion efficiency via InGaP/GaAs double junction,» *Nat Commun*, vol. 10, pp. 1-9, 2019.
- [11] L.-Y. L.-Y. H. H.-S. L. a. Y.-T. S. Bing-Chang Xiao, «Synthesis of a monoclinic BiVO₄ nanorod array as the photocatalyst for efficient photoelectrochemical water oxidation,» vol. 7, nº 7547-7554, 2017.

- [12] N. F. M. N. v. d. K. a. K. E. Haibo Gong, «BiVO₄ photoanodes for water splitting with high injection efficiency, deposited by reactive magnetron co-sputtering,» *AIP Advances*, vol. 6, 2016.
- [13] M. A. A. E. D. F. M. Murilo F. Gromboni, «Photoanodes on titanium substrates: one-step deposited BiVO₄ versus two-step nano-V₂O₅ films impregnated with Bi³⁺,» *J Solid State Electrochem*, vol. 20, p. 273–283, 2016.
- [14] M. L. C. Zhou, «Interstitial Lithium Doping in BiVO₄ Thin Film Photoanode for Enhanced Solar Water Splitting Activity,» *Chemistry of Materials*, pp. 1-9, 2020.
- [15] P. D. P. B. O. & Y. A. Sharma, «Bismuth vanadate thin films for efficient photoelectrochemical water splitting,» *Emergent Materials*, vol. 3, pp. 187-194, 2020.
- [16] A. Sacco, «Photo-catalytic activity of BiVO₄ thin-film electrodes for solar-driven water splitting,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 20, 2015.
- [17] D. F. S. A. a. C. L.-R. S. Hilliard, «Solar water splitting BiVO₄ thin film photoanodes by sol-gel dip coating technique,» *ChemPhotoChem*, vol. 1, nº 6, pp. 273-280, 2017.
- [18] N. F. N. R. v. d. K. K. E. Haibo Gong, «BiVO₄ photoanodes for water splitting with high injection efficiency, deposited by reactive magnetron co-sputtering,» *AIP ADVANCES*, vol. 6, (2016).
- [19] B. J. T. a. W. A. Smith, «Photocharged BiVO₄ photoanodes for improved solar water splitting,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 2919-2926, 2016.
- [20] B. c. B. t. f. f. e. s. w. splitting, «Miao Zhong, Takashi Hisatomi, Tsutomu Minegishi,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 9858-9864, 2016.
- [21] J. L. J. B. L. C. B. Z. Ligang Xia, «BiVO₄ Photoanode with Exposed (040) Facets for Enhanced Photoelectrochemical Performance,» *Nanomicro Lett.*, vol. 10, p. 1, 2018.
- [22] D. W. Z. B. Y. C. C. T. S. Xin Yao, «Scale-Up of BiVO₄ Photoanode for Water Splitting in a Photoelectrochemical Cell: Issues and Challenges,» *Energy Technology*, 2017.
- [23] H. C. C. A. T. G. R. P. Jinguo Li, «Hematite Photoanodes for Water Oxidation: Electronic Transitions, Carrier Dynamics, and Surface Energetics,» *Angewandte Chemie*, nº 18528-18544, p. 133 (34), 2021.
- [24] D. C.-M. Miguel García-Tecedor, «The Role of Underlayers and Overlayers in Thin Film BiVO₄ Photoanodes for Solar Water Splitting,» *Wiley VCH*, 2015.

- [25] H. J. H. J. B. m. Y. H. O.-S. J. SY Chae, «Dimensional morphology control for highly efficient heterojunction photoanodes used for solar water splitting.,» *J. Mater. Chem*, 2014.
- [26] O. K. ., K. H. Kudo A, «A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties,» vol. 121, nº 11459–11467, 1999.
- [27] M. K. C. K. Park Y, « Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation,» nº 2321–2337, 2013.
- [28] A. N. T. A. T. S. R. A. M. Y. T. O. Y. I. Y. H. S. K. Sayama, « Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment.,» vol. 110, nº 11352-11360, 2006.
- [29] V. I. Merupo, Synthesis and characterization of metal doped BiVO₄ nanostructured materials for photocatalytic applications, Mexico: Cinvestav IPN-México DF, 2016.
- [30] J. J. K. K. H. K. J. K. H. J. K. P. J. L. W.J. Jo, «Phosphate doping into monoclinic BiVO₄ for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity,» vol. 51, nº 3147-3151, 2012.
- [31] A. M. M. M. S. M. R. P. V. D. S. a. A. N. Francesco Malara, « α -Fe₂O₃/NiOOH: An Effective Heterostructure for Photoelectrochemical Water Oxidation,» *ACS Catalysis*, vol. 9, nº 5292-5300, 2015.
- [32] S. L. J. S. J. a. J. S. L. Suk Joon Hong, «Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation.,» *Energy and Environmental Science*, 2011.
- [33] J. X. Y. Z. H. T. Y. B. T. K. M. T. J. Y. J. Cao, «Photoelectrochemical properties of nanomultiple CaFe₂O₄/ZnFe₂O₄ pn junction photoelectrodes,» nº 3116-3124, 2013.
- [34] Z. Z. M. B. K. Y. Xuefeng She, «Photoelectrochemical enhancement of ZnO/BiVO₄/ZnFe₂O₄/rare earth oxide hetero-nanostructures,» vol. 429, nº 29-36, 2018.
- [35] R. Abe, «Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation,» vol. 11, nº 179-209, 2010.
- [36] M. Grätzel, «Photoelectrochemical cells,» *insight*.

- [37] B. R. y. col, *Dalton Transactions*, pp. 9374-9384, 2009.
- [38] F. Osterloh, «Inorganic Material as Catalyst for Photoelectrochemical Water,» *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 35-54., 2018.
- [39] H. N. D. Zhebo Chen, *Photoelectrochemical Water Splitting*, SPRINGER BRIEFS IN ENERGY, 2013.
- [40] E. V. a. B. P. V. Rupali Nagar, *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, In Woodhead Publishing in Materials, 2018.
- [41] R. Beranek, «(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials,» 2011.
- [42] G. G.-B. J. B. P. B. A. Z. F. Fabregat-Santiago, « "Mott-Schottky Analysis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in Dielectric State Deposited on SnO₂ (F) Conducting Substrates".,» , *J. Electrochem. Soc*, Vols. %1 de %2150, , nº E293, 2003.
- [43] c. F. E. B.-L. C. A. R. a. G. H. K. Anna Hankin, «Flat band potential determination: avoiding the pitfalls,» vol. 7, nº 26162, 2019.
- [44] Y. e. a. Lee, «Preparation and characterization of sodium tantalate thin films by hydrothermal-electrochemical synthesis,» *Chemistry of Materials*, vol. 17, nº 16, pp. 2422-2426, 2017.
- [45] Y. e. a. Li, «Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution.,» vol. 34, nº 14.
- [46] C. K. P. V. y. H. S. Nasr, « Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin films. Photosensitization of the SnO₂/TiO₂ coupled system with a ruthenium polypyridyl complex.,» vol. 102, nº 97, 1988.
- [47] M. e. a. Takahashi, « Enhanced photocurrent in thin film TiO₂ electrodes prepared by sol-gel method. Thin Solid Films,» vol. 388, nº 1-2, 2001.
- [48] A. R. d. Castro, «Nuevas formas de aprovechar la energia solar y obtener hidrogeno,» *Revista de Química PUCP*, 2012.
- [49] H. U. K. M. Bandar Y. Alfaifi, «From, Photoelectrochemical solar water splitting: basic principles to advanced devices,» *Veruscript Functional Nanomaterials*, 2018.
- [50] V. S. S. G. W. Z. J. A. B. M. S. Kronawitter C., «A perspective on solar driven water splitting with all oxide heteronanostructures.,» vol. 4, nº 3889–3899. , 2011.

- [51] B. W. J. G. H. A. M. Sinclair T.S Hunter, «Factors affecting bismuth vanadate photoelectrochemical performance,» nº 22-24, 2015.
- [52] J. B. X. Z. X. G. W. W. L. a. Y. X. Min Zhou, «Photoelectrodes Based upon Mo:BiVO₄ Inverse Opals for Photoelectrochemical Water Splitting,» vol. 8 (7), nº 7088-7098, 2014 .
- [53] T. J. S. M. M. M. B. D. a. R. v. d. K. Fatwa F. Abdi, «The Origin of Slow Carrier Transport in BiVO₄ Thin Film Photoanodes: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study,» vol. 4(16), nº 2752-2757, 2013.
- [54] A. A. G.P.Nagabhushana, «Energetics of bismuth vanadate,» vol. 225, nº 187–192, 2015 .
- [55] W. W. L. Z. H. X. a. W. Z. Lin Zhou, «Single-Crystalline BiVO₄ Microtubes with Square Cross-Sections: Microstructure, Growth Mechanism, and Photocatalytic Property,» vol. 111, nº 13659-13664, 2007.
- [56] A. M. W. S. S. C. M. Michelle R.Dolgos, «The electronic structures of vanadate salts: Cation substitution as a tool for band gap manipulation,» vol. 182, nº 1964–1971, 2009.
- [57] T. W. K. a. K.-S. Choi, «Improving Stability and Photoelectrochemical Performance of BiVO₄ Photoanodes in Basic Media by Adding a ZnFe₂O₄ Layer,» *The Journal Physical chemistry letters*, 2016.
- [58] X. L. ., Q. Z. ., X. Q. ., G. C. Y. Hou, «Degradación fotocatalítica electroquímicamente asistida de 4-clorofenol por ZnFe₂O₄ electrodo de matriz de nanotubos de TiO₂ modificados bajo irradiación de luz visible,» *Reinar. Sci. Tecnol*, pp. 5098-5103, 2010.
- [59] R. D. A. C. U. K. C. L. B. T. B. D. W. B. M. W. Dereje H. Taffa, «Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (MxFe_{3-x}O₄) for water splitting: a mini-review,» *Journal of Photonics for Energy*,, vol. 7, 2016.
- [60] 1. S. A. S. D. J. M. Z.-X. G. a. J. T. Savio J. A. Moniz, «Visible-Light Driven Heterojunction Photocatalysts for Water Splitting– A Critical Review».
- [61] K. O. a. H. K. Akihiko Kudo, «A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties,» *J. Am. Chem. Soc*, pp. 11459-11467, 1999.

- [62] F. GOZZO, «The instrumental resolution function of synchrotron radiation powder diffractometers in the presence of focusing optics.,» vol. 39, nº 347-357., 2006.
- [63] TOPAS, Technical Reference, BRUKER AXS, 2014.
- [64] M. E. L. a. F. V. Monica Monsalve, «Técnicas utilizadas para la medición de esfuerzos residuales en películas delgadas depositadas por pvd,» nº ISSN 0122-1701 , 2017.
- [65] L. Z. L. G. Mingtao Li, «Preparation and photoelectrochemical study of BiVO₄ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis,» vol. 35, 2010.
- [66] A. A. A. A.S. Hassanien, «Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdS_{Se} thin films,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 89, pp. 153-169, 2016.
- [67] F. Urbach, «The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids,» *Physical Review*, vol. 92, nº 5, p. p. 1324, 1953.
- [68] M. R. d. S. & L. H. D. & L. V. A. S. D. I. d. S. & L. O. R. & A. Urbano, «Deposition and characterization of BiVO₄ thin films and evaluation as photoanodes for methylene blue degradation,» 2012.
- [69] X. M. N. M. T.G. Sánchez, «Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack,» vol. 445, nº 15-23, 2016.
- [70] J. G. a. P. S. Odín Reyes-Vallejo, «Effect of complexing agent and deposition time on structural, morphological, optical and electrical properties of cuprous oxide thin films prepared by chemical bath deposition,» vol. 138, nº 106242, 2022.
- [71] S. R. P. ., A. R. ., F. L. F. a. J. R. D. Yimeng Ma, «Dynamics of photogenerated holes in undoped BiVO₄ photoanodes for solar water oxidation,» vol. 5, nº 2964-2973, 2014.
- [72] S. P. B. Huichao He, «Synthesis of BiVO₄ Nanoflake Array Films for Photoelectrochemical Water Oxidation».
- [73] T. R. Z. Y. Shujie Zhou, «Au Nanoparticles coupled Three-dimensional Macroporous BiVO₄/SnO₂ Inverse Opal Heterostructure For Efficient Photoelectrochemical Water Splitting,» vol. 248, nº 593-602, 2017.
- [74] Y. X. X. Y. W. L. M. F. H. Y. F. X. F. F. L. J. D. R. v. d. K. ., H. W. Jie Jian, «Embedding laser generated nanocrystals in BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting,» vol. 10, nº 2609, 2019.

- [75] M. Y. P. L. S. G. R. L. M. M. a. J. R. D. Chen, «“A Corrosion Sensor for Monitoring the Early-Stage Environmental Corrosion of A36 Carbon Steel,» vol. 7 (8), nº p.p 5746-5760, 2014.
- [76] M. D. R. T. M. B. D. M. V. W. A. S. S. Emin, «“Photoelectrochemical water splitting with porous $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films prepared from Fe/Fe-oxide nanoparticles”,» vol. 53, nº p.p 130-138, 2016.
- [77] E. M. B. V. Y. S. M. A. B. Y. N. V. A. N. a. I. V. R. V. V. Petrov, «“Structure and dielectric properties of thin nanocrystalline ZnFe_2O_4 films” FERROELECTRICS,» vol. 575, nº 130–139, 2021.
- [78] Y. X. X. Y. W. L. M. F. H. Y. F. X. F. F. L. J. D. F. R. v. d. K. ., H. W. Jie Jian, «Embedding laser generated nanocrystals in BiVO_4 photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting,» vol. 10, nº 2609, 2019.
- [79] J. García, «Efecto del dimetilsulfóxido en la respuesta quimioluminiscente y el consumo de oxígeno de neutrófilos humanos activados,» vol. 22, nº 1-2, 2001.
- [80] J. O. F. A. D. D.M. Oñalora B, «Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y oxido de bismutodepositados por magnetron sputtering UBM,» vol. 21, nº 105–111, 2015.
- [81] G. K.-I. I. P. Hye Rim Kima, «Optimization of porous BiVO_4 photoanode from electrodeposited Bi electrode: Structural factors affecting photoelectrochemical performance,» vol. 89, 2016.
- [82] C. S. D. Xiufang Qin, «Influence of substrate temperature on the morphology and structure of bismuth thin films deposited by magnetron sputtering,» *Vacuum*, vol. 66, pp. 316-322, 2019.
- [83] M. F. P. M. N. H. M. S. T. M. J. U. R. A. R. A. K. M. H. M. A. K. A. M. KHALID HOSSAIN, «Annealing temperature effect on structural, morphological and optical parameters of mesoporous TiO_2 film photoanode for dye-sensitized solar cell application,» vol. 35, nº 868-877, 2017.
- [84] J. W. M. Y. X. C. W. F. L. Long Chen, «Enhanced photocatalytic activity of hierarchically structured BiVO_4 oriented along {040} facets with different morphologies,» vol. 147, nº 1-3, 2015.
- [85] H. J. Z. X. Z. M. L. Donge Wang, «Crystal Facet Dependence of Water Oxidation on BiVO_4 Sheets under Visible Light Irradiation,» vol. 17, nº 1275 – 1282, 2011.

- [86] P. Z. , R. L. , J. L. , T. W. , S. W. W. , a. J. G. Changjiang Li, «Selective Deposition of Ag_3PO_4 on Monoclinic BiVO_4 (040) for Highly Efficient Photocatalysis,» vol. 9, nº 3905-4084, 2013.
- [87] C. S. a. L. D. Xiufang Qin, «Influence of substrate temperature on the morphology and structure of bismuth thin films deposited by magnetron sputtering,» *Vacuum*, vol. 166, nº 316-322, pp. 316-322, 2019.
- [88] M. J. W. X. H. a. R. Z. Huang, «Low-dimensional Mo:BiVO₄ photoanodes for enhanced photoelectrochemical activity,» vol. 6, nº 3602-3609, 2018.
- [89] K. R. Tolod, «Optimization of BiVO₄ photoelectrodes made by electrodeposition for sun-driven water oxidation,» vol. 45, 2020.
- [90] , Y. X. L. Z. Z. D. L. a. H. Y. Weiwei Yang, «Plasmonic Pd Nanoparticle- and Plasmonic Pd Nanorod-Decorated BiVO₄ Electrodes with Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting Efficiency Across Visible-NIR Region,» vol. 11, nº 283, 2016.
- [91] C. R. D. R. V. A. J. C. E. S. M. S. K. A. Juliat Josephine, «Effect of pH on visible-light-driven photocatalytic degradation of facile synthesized bismuth vanadate nanoparticles,» *Mater. Res. Express* , vol. 015036, 2020.
- [92] J. S. A. N. P. M. S. G. U. W. M. S. Paul Brack, «Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties,» vol. 20, nº 1-5, 2015.
- [93] , H. N. R. Conrado Martinez Suarez, «BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review,» vol. 504, nº 158-170, 2015.
- [94] H. J. X. Z. J. X. Y. G. Yunfeng Ma, «Synthesis of hierarchical m-BiVO₄ particles via hydro-solvothermal method and their photocatalytic properties,» vol. 40, nº 16485–16493, 2014.
- [95] K. L. C. a. L. Z. Jin Han, «Una técnica de desulfuración verde: utilización de gas de combustión SO₂ para producir H₂ a través de un proceso fotoelectroquímico basado en BiVO₄ dopado con Mo,» 2017.
- [96] P. G. G. M. E. D. R.E. Marotti, «Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures,» vol. 90, nº 15, 2016.
- [97] R. A.-B. S.J. Ikhmayies, «, A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films,» vol. 2, nº 13, 2016.

- [98] M. D. a. A. C. Biswajit Choudhury, «Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles,» vol. 3, nº 25, 2013.
- [99] L. M. Peter, «Energetics and kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of hematite,» vol. 17, nº pages315–326, 2013.
- [100] O. S.-A. R. F.-M. A. T.-A. S. & S. P. J. Reyes-Vallejo, «Evaluation of hydrogen evolution reaction on chemical bath deposited Cu₂O thin films: Effect of copper source and triethanolamine content,» 2022.
- [101] J. E.-G. P. S. O. Reyes-Vallejo, «Effect of complexing agent and deposition time on structural, morphological, optical and electrical properties of cuprous oxide thin films prepared by chemical bath deposition,» nº 106242, 2022.
- [102] R. Z. G. Z. J. Z. X. L. Z. a. H. H. Tianyuan Xu, «Mechanisms for the enhanced photo-Fenton activity of ferrihydrite modified with BiVO₄ at neutral pH,» vol. 212, nº 50-58, 2017.
- [103] M. M. Y. E. R. s. K. F. C. Goma A.M. Alia, «High performance MnO₂ nanoflower supercapacitor electrode by electrochemical recycling of spent batteries,» vol. 43, nº 8440-8448, 2017.
- [104] J. B. W. X. C. H. R. Z. M. Huang, «Low-dimensional Mo:BiVO₄ photoanodes for enhanced photoelectrochemical activity,» vol. 8, 2018.
- [105] C. V. R. M. C. D. K. J. S. N. Reddy, «Truffle-shaped ZnFe₂O₄-BiVO₄ nanostructures nanocomposite for photoelectrochemical activity under light illumination,» vol. 873, nº 114424, 2020.
- [106] S. Z. G. M. K. S. X. Nie, « Doping of TiO₂ Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties,» nº Article ID:29442 1-22., 2009.
- [107] F. F. J. J. Y. X. F. L. H. W. L. J. C Li, «Boosting carrier dynamics of BiVO₄ photoanode via heterostructuring with ultrathin BiOI nanosheets for enhanced solar water splitting,» vol. 79, nº 2128, 2021.
- [108] P. C. J. Y. Y. H. L. W. S. Wang, « Electrochemically Treated BiVO₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, Angew. Chem.,» vol. 129, nº 8620 – 8624, 2017.

- [109] I. V. B. H. B. V. B. C. S. S.-W. R. a. J.-S. H. P. Mane, «Bifacial Modulation of Carrier Transport in BiVO₄ Photoanode for Stable Photoelectrochemical Water Splitting via Interface Engineering.,» vol. 6, 2022.
- [110] X. Y. Q. Y. Z. X. L. a. Y. Z. Kai-Hang Ye, «Facile synthesis of bismuth oxide/bismuth vanadate heterostructures for efficient photoelectrochemical cells,» vol. 7, 2015.
- [111] J. Y. C. S. Y. C. L. L. H. Z. B. L. M. Xu, « Facile assembly of BiVO₄/protonated g-C₃N₄/AgI with a novel dual Z-scheme mechanism for visible-light photocatalytic degradation of Rhodamine B,,» vol. 56, nº 1328-1346., 2021.
- [112] S. C. D. R. G. D K. Zhong, «Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by “Co-Pi” Catalyst-Modified W:BiVO₄,» vol. 133, nº 18370–18377, 2011.
- [113] S. L. a. J.-W. Park, «Hematite/Graphitic Carbon Nitride Nanofilm for Fenton and Photocatalytic Oxidation of Methylene Blue,» *Sustainability* , vol. 12, p. 2866, 2020.
- [114] D. C. L. H. M. a. E. C. P. Moisés A. de Araújo, «The iron oxyhydroxide role in the mediation of charge transfer for water splitting using bismuth vanadate photoanodes,» *J Solid State Electrochem*, 2017.
- [115] J. M. L. X. L. X. J. T. Wen Zhang, «Well-crystallized α -FeOOH cocatalysts modified BiVO₄ photoanodes for efficient and stable photoelectrochemical,» *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, nº 6, p. 5927–5936, 2020.
- [116] M. B. S. F. L. Z. R. L. P. a. J. F. B. Hengzhong Zhang, «Size-Dependent Bandgap of Nanogoethite,» vol. 115(36), nº 17704–17710, 2011.
- [117] O. S.-A. R. F.-M. A. T.-A. S. & S. P. J. Reyes-Vallejo, «Evaluation of hydrogen evolution reaction on chemical bath deposited Cu₂O thin films: Effect of copper source and triethanolamine content,» *International Journal of Hydrogen Energy.*, 2022.
- [118] O. R.-V. E. R.-V. A. F.-M. F. P.-A. C. E.-F. E. R.-Á. J. M.-A. R.M. Sanchez-Albores, «Characterization and photoelectrochemical evaluation of BiVO₄ films developed by thermal oxidation of metallic Bi films electrodeposited,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 153, 2022.
- [119] R. G. L. L. L. L. a. X. Y. Baoshou Shen, «High-Temperature Flexible Supercapacitor Based on Pseudocapacitive Behavior of FeOOH in Ionic Liquid Electrolyte,» vol. 4 (21), nº 8316-8327, 2016.

- [120] D. C. L. H. M. a. E. C. P. Moisés A. de Araújo, «The iron oxyhydroxide role in the mediation of charge transfer for water splitting using bismuth vanadate photoanodes,» vol. 22, nº 1539–1548 , 2018.
- [121] L. A. J. Y. P. X. Z. Z. & Y. D. Xinyu Zhang, «Effective Construction of High-quality Iron Oxy-hydroxides and Co-doped Iron Oxy-hydroxides Nanostructures: Towards the Promising Oxygen Evolution Reaction Application,» vol. 7, nº 43590, 2017.
- [122] M. L. G. L. L. W. Hongjun Chen, «Abnormal Cathodic Photocurrent Generated on an n-Type FeOOH Nanorod-Array Photoelectrode,» vol. 22, nº 4802 – 4808, 2016.
- [123] M. Z. K. M. B. a. Z. H. Josef Krysa, «TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photoelectrochemical Water Splitting,» vol. 20, nº 1046-1058, 2015.
- [124] K. S. G. R. a. S. C. W. Hen Dotan, «Probing the photoelectrochemical properties of hematite (α -Fe₂O₃) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger,» vol. 4, nº 958–964, 2011.
- [125]]. M. L. ,. L. a. L. W. Hongjun Chen, «Abnormal Cathodic Photocurrent Generated on an n-Type FeOOH Nanorod-Array Photoelectrode,» vol. 22, nº 4802 – 4808, 2016.
- [126] C. K.-S. Seabold JA, «Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO₃ Photoanode,» vol. 23 (5), nº 1105–1112, 2011.
- [127] R. A. B. C. H. B. a. K. Y. R. S. S. Shinde, «Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photoelectrochemical solar cells,» vol. 32, nº 1, 2011.
- [128] M. G. B. A. B. A. L. A. B. R. C. Zied Braiek, «Correlation between physical properties and growth mechanism of In₂S₃ thin films fabricated by electrodeposition technique with different deposition times,» vol. 72, nº 1, 2015.
- [129] A. V. ,. K. A. ,. N. K. B. S. R. S. S. a. S. D. Sakshi Saxena, «BiVO₄/Fe₂O₃/ZnFe₂O₄; triple heterojunction for an enhanced PEC performance for hydrogen generation,» *RSC Adv*, vol. 12, p. 12552–12563, 2022.
- [130] K. K. D. Z. S. P. K. K. L. S. D. V. N. M. Z. a. A. K. N.P. Klochko, «Structure, optical, electrical and thermoelectric properties of solutionprocessed Li-doped NiO films grown by SILAR,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 83, pp. 42-49, 2018.
- [131] O. E.-G. J. & S. P. J. Reyes-Vallejo, «Effect of complexing agent and deposition time on structural, morphological, optical and electrical properties of cuprous oxide thin

films prepared by chemical bath deposition,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 138, p. 106242, 2022.

- [132] S. S. V. M. S. K. K. R. M.A. Mahadik, «Photoelectrocatalytic activity of ferric oxide nanocatalyst: A synergistic effect of thickness,» vol. 7, n° 9463-9471, 2014.
- [133] X. W. (. L. a. Y. X. Min Zhou, «Two-dimensional nanosheets for Two-dimensional nanosheets for Possibilities and opportunities,» vol. 8, n° 598-618, 2013.
- [134] L. M. Peter, «Energetics and kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of hematite,» vol. 17, n° 315-326., 2016.
- [135] F. H. H. W. L. L. B. Y. Z. L. Z. J. C. L. L. H. a. K. O. Jun Ke, «Nanocarbon-Enhanced 2D Photoelectrodes: A New Paradigm in Photoelectrochemical Water Splitting,» *Nano-Micro Lett*, vol. 13:24, pp. 1-29, 2021.
- [136] L. L. C. L. W. L. S. Z. S. S. M. Jin Wang, «Controlled synthesis of α -FeOOH nanorods and their transformation to mesoporous α -Fe₂O₃, Fe₃O₄@C nanorods as anodes for lithium ion batteries,» vol. 3, n° 15316-15326, 2013.
- [137] N. S. a. B. R. M. Aadesh P Singh, «Enhanced Photoelectrochemical Performance of Hydrogen Treated Hematite Thin Films Decorated with a Thin Akagane´ite (b-FeOOH) Layer,» vol. 2, n° 1413 – 1420, 2017.
- [138] M. M. N. M. V. Y. V. R. R. a. H. R. S. E. Sarala, «Green synthesis of Lawsonia inermis-mediated zinc ferrite nanoparticles for magnetic studies and anticancer activity against breast cancer (MCF-7) cell lines,» 2010.
- [139] C. V. R. A. S. J. S. M. C. K. Y. D. K. J. S. G. I. Neelakanta Reddy, «A stable novel nanostructure of ZnFe₂O₄ based nanocomposite for improved photoelectrocatalytic and photocatalytic activities,» vol. 823, n° 517-526, 2018.
- [140] A. V. A. K. B. S. ,. R. S. ,. S. a. S. D. Sakshi Saxena, «BiVO₄/Fe₂O₃/ZnFe₂O₄; triple heterojunction for an enhanced PEC performance for hydrogen generation,» vol. 12, n° 12552, 2022.
- [141] A. E. J. M. A. R. V. Radga .C. Sripriya, «Synthesis and Characterization studies of ZnFe₂O₄,» n° ISSN 2412-5954, 2017.

ANEXOS

Tabla A1. Equipos usados para la caracterización y depósito de las películas delgadas.

Lista de equipos para la caracterización y depósito de las películas	
Caracterización	Nombre del equipo
DRX	RIGAKU Ultima IV
UV-Vis	UV-3600 SHIMADZU
MEB y EDS	Hitachi FE-SEM S-5500
MFA	Park Systems XE7 en modo tapping
Potencial de banda plana y fotocorriente	Biologic VSP-300
DRX	RIGAKU Ultima IV
Mufla	Thermo Scientific Lindberg Blue
Parrilla con agitador magnético	IKA C-MAG HS7 DIGITAL
Baño ultrasónico	Branson CPX2800
Horno de secado	Thermo Fisher Scientific Logo

Tabla A2. Reactivos y solventes para la síntesis de las películas delgadas.

Lista de reactivos para el depósito de materiales			
REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA	MARCA
Nitrato de bismuto pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.7%	FERMONT
Acetilacetato de vanadilo	$\text{VO}(\text{acac})_2$	-----	Sigma aldrich
Cloruro ferroso tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98 %	MEYER
Hidróxido de sodio	NaOH	97%	MEYER

Agua destilada	H ₂ O destilada	99%	WHITEWATERS CHEMISTRY
Nitrato de Zinc hexahidratado	Zn (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	98 %	MEYER
Clorato de potasio	KClO ₄	99 %	Sigma aldrich
Dimetilsulfóxido	DMSO	100%	Sigma aldrich
Electrodo Ag AgCl(KCl sat)	Electrodo de plata cloruro de plata con cloruro de potasio saturado		
Sustratos FTO 15 ohms	Estaño dopado con flúor	-----	-----

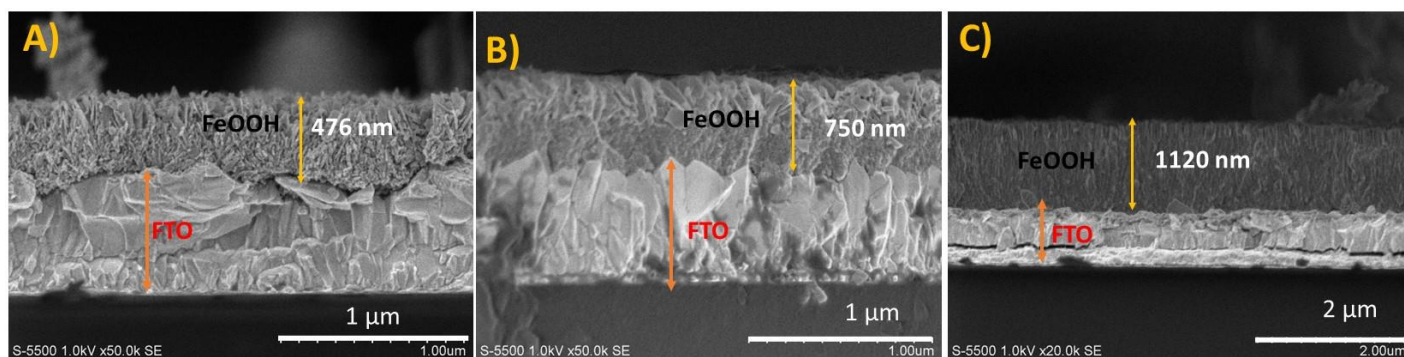


Figura A.1 Micrografías transversales de las películas de FeOOH: a) 50 mC, b) 100 mC y c) 250 mC.

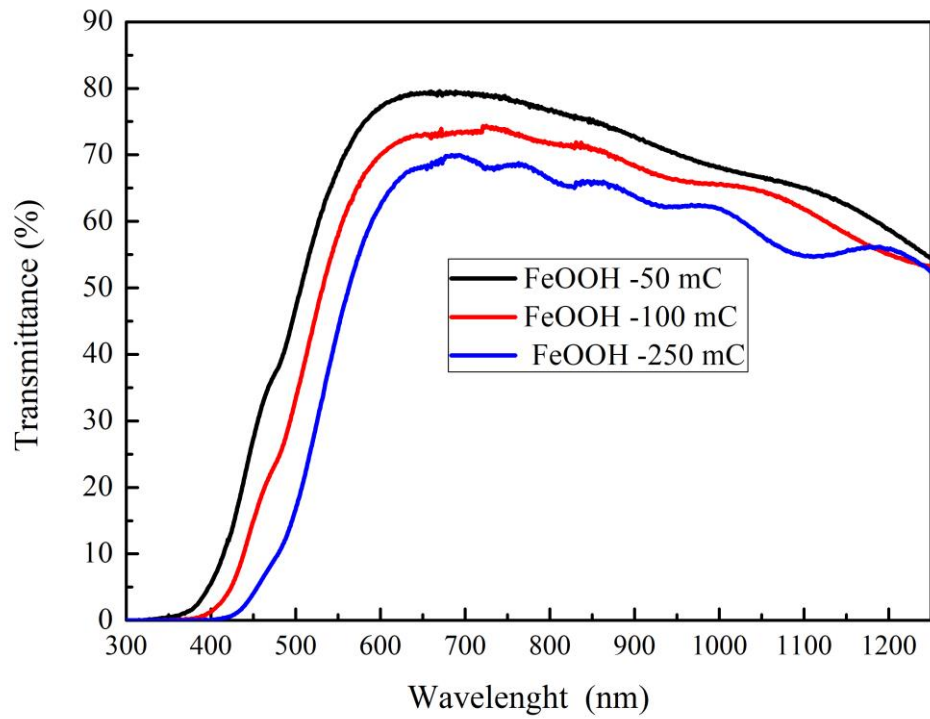


Figura A.2 Espectros de transmitancia de las películas de FeOOH a diferentes cargas.

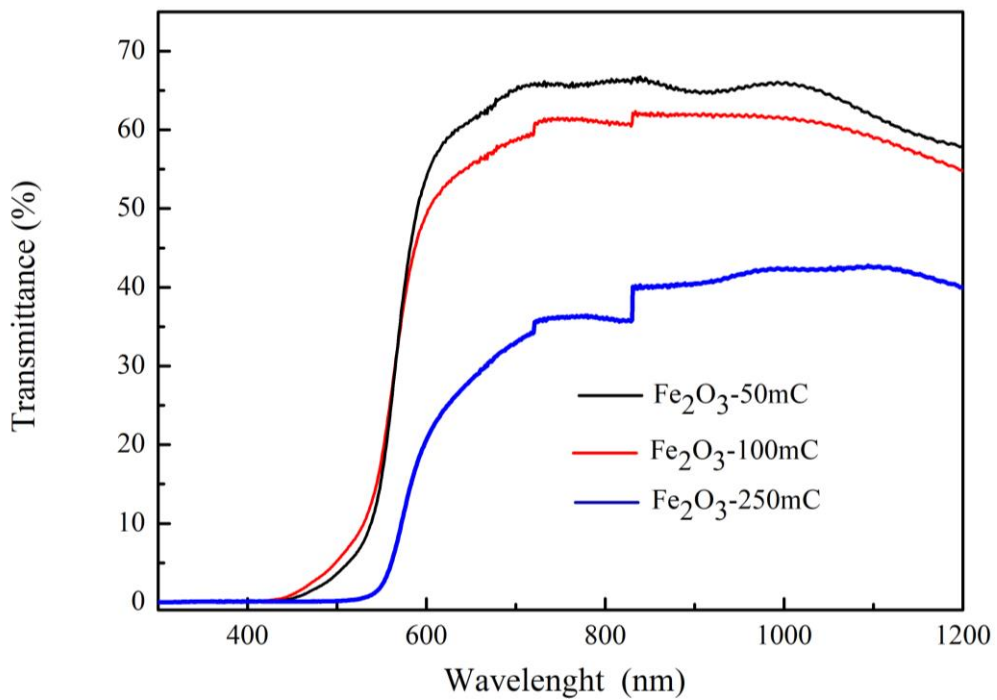


Figura A.3 Espectros de transmitancia de las películas de Fe₂O₃ a diferentes cargas.

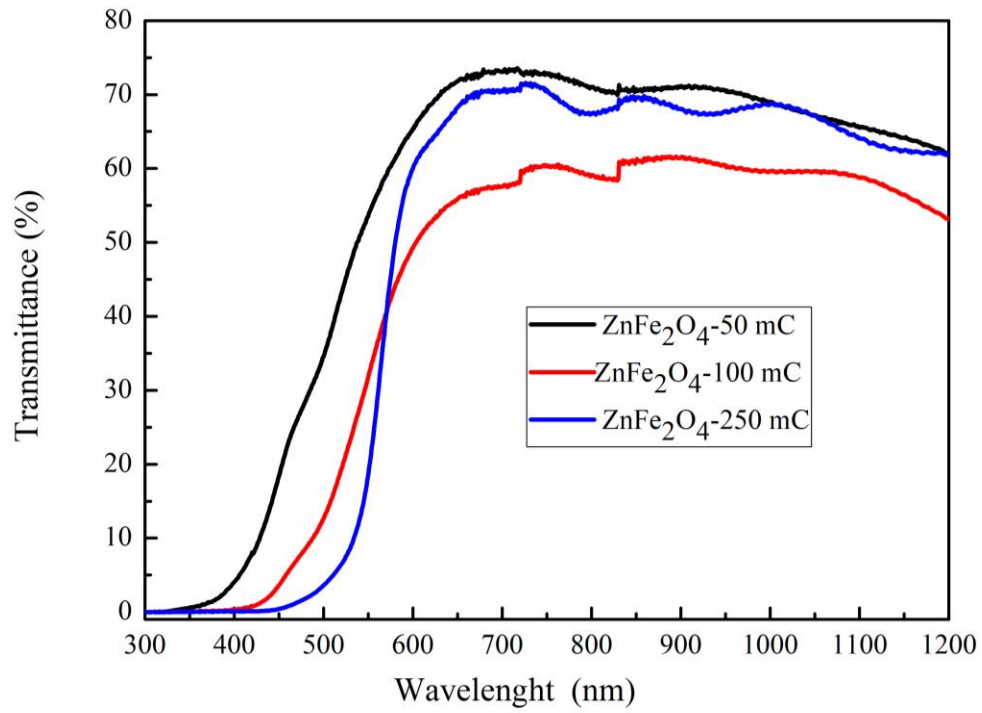


Figura A.4 Espectros de transmitancia de las películas de ZnFe₂O₄ a diferentes cargas.