



**Universidad Michoacana de San Nicolás de
Hidalgo**

Facultad de Ingeniería Química



Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

“Preparación de fotocátodos de CuBi_2O_4 a partir de óxidos mixtos de Cu y Bi soportados en TiO_2 y depositados sobre FTO, como perspectiva hacia la transformación fotoelectroquímica de CO_2 ; efecto del uso de P123 durante la síntesis.”

Autor:

I.Q. Uriel Cárdenas Rojas

Director de tesis:

Dr. Jaime Espino Valencia

Co-director:

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Morelia, Michoacán de Ocampo, octubre del año 2023.



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz,
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "PREPARACIÓN DE FOTOCÁTODOS DE CuBi_2O_4 A PARTIR DE ÓXIDOS DE Cu Y Bi SOPORTADOS EN TiO_2 Y DEPOSITADOS SOBRE FTO, COMO PERSPECTIVA HACIA LA TRANSFORMACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE CO_2 ; EFECTO DEL USO DE P123 DURANTE LA SÍNTESIS", después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Uriel Cárdenas Rojas**, con matrícula **2147509E**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director de Tesis: Dr. Jaime Espino Valencia 04001940

Co-director: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe EXT23105

Vocales:

Dr. José Luis Rico Cerda 94000409

Dr. José Ricardo Rangel Segura 86004808

Dra. Reyna Natividad Rangel 09100366

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 10 de octubre 2023.

Dr. Luis Fernando Lira Barragán
Coordinador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.



DIVISION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO DE ING. QUÍMICA



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería y Ciencias Exactas y Naturales

Morelia, Michoacán a 10 de octubre 2023.

RESUMEN

Título: Preparación de fotocátodos de CuBi_2O_4 a partir de óxidos mixtos de Cu y Bi soportados en TiO_2 y depositados sobre FTO, como perspectiva hacia la transformación fotoelectro- química de CO_2 ; efecto del uso de P123 durante la síntesis.

Alumno: Uriel Cárdenas Rojas

Fecha de obtención de grado: octubre, 2023

Grado por obtener: Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Jaime Espino Valencia

Asesor externo: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

En este trabajo se presenta la síntesis y exploración de las propiedades fotoelectroquímicas de fotocátodos de óxidos mixtos de Ti, Cu y Bi, a partir de la preparación de un *sol* en un solo paso de síntesis. El presente trabajo se divide de manera general en 2 partes experimentales. En la primera parte se explora la proporción de Ti con respecto a Cu y Bi, mientras que en la segunda parte se procede con un análisis experimental de las variables que intervienen en la síntesis de uno de los electrodos elegidos de la parte 1. Los resultados muestran la presencia de fases dispersas de CuBi_2O_4 , TiO_2 y óxidos mixtos de Ti y Bi. Finalmente, se presenta una prueba cualitativa de los fotocátodos en presencia de CO_2 en solución acuosa que confirma su capacidad de realizar la reacción de reducción de CO_2 .

Palabras clave: fotocátodos, fotoelectroquímica, CuBi_2O_4 , TiO_2 y CO_2 .

ABSTRACT

This work presents the synthesis and exploration of the photoelectrochemical properties of mixed oxide photocathodes of Ti, Cu and Bi, based on the preparation of a *sol* in a single synthesis step. This work is divided into 2 experimental parts. In the first part, the proportion of Ti with respect to Cu and Bi is explored, in the second part we proceed with an experimental analysis of the variables involved in the synthesis of one of the electrodes from part 1. The results show the presence of dispersed phases of CuBi_2O_4 , TiO_2 and mixed oxides of Ti and Bi. Finally, a qualitative test of the photocathodes in the presence of CO_2 in aqueous solution confirms their ability to carry out the CO_2 reduction reaction.

AGRADECIMIENTOS

Al CONAHCYT, por la beca otorgada.

Al programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT–DGAPA) UNAM por el financiamiento al proyecto con clave IV200222, "Electrodos basados en compuestos novedosos de bismuto para su uso en electroquímica y fotoelectroquímica", por el apoyo recibido para la realización de esta investigación.

A la UMSNH, al CCIQS y al CIDETEQ, por brindarme sus instalaciones, recursos y conocimientos para realizar este proyecto.

A los colegas del laboratorio de Cinética Química y Catálisis–UMSNH, del LEQES–CCIQS y del J–107–CIDETEQ, por su apoyo académico.

A la Dra. Reyna, al Dr. Jaime, al Dr. Bernardo Antonio y especialmente al Dr. Jesús Adrián, por el apoyo brindado, por alentarme y por su acompañamiento durante este proceso.

A mi familia, por su apoyo incondicional.

Agradezco también a todos los amigos y colegas que hice en el camino, por brindarme su confianza.

ÍNDICE

I.	JUSTIFICACIÓN.....	13
II.	OBJETIVOS	15
III.	HIPÓTESIS.....	16
IV.	MARCO TEÓRICO.....	17
IV.1.	Electroquímica	17
IV.2.	Fotoelectroquímica	19
IV.2.1.	Técnicas de caracterización	20
IV.2.2.	Reacción de reducción fotoelectroquímica de CO ₂ (PEC RR CO ₂).....	24
IV.3.	Semiconductores	27
IV.3.1.	Niveles energéticos.....	28
IV.3.2.	Mecanismo del proceso de fotocatalisis.....	30
IV.3.3.	Heterouniones p–n	32
IV.4.	Semiconductores de TiO ₂	34
IV.5.	Semiconductores de CuBi ₂ O ₄	36
IV.6.	Heterouniones de CuBi ₂ O ₄ y TiO ₂	39
V.	METODOLOGÍA.....	40
V.1.	Diseño de experimentos	40
V.1.1.	PARTE 1: Selección del porcentaje en peso de Cu y Bi en el sol	40
V.1.2.	PARTE 2: Selección de los parámetros de síntesis (temperatura de calcinación, velocidad de depósito <i>spin-coating</i> y adición del polímero P123)	41
V.2.	Síntesis del <i>sol</i> precursor del material	41
V.3.	Depósito por <i>spin-coating</i> sobre FTO.....	43
V.4.	Caracterización fotoelectroquímica.....	43
VI.	RESULTADOS	46
VI.1.	PARTE I: Variación de la proporción de Cu y Bi con respecto al Ti	46
VI.1.1.	Potencial a circuito abierto (OCP).....	48
VI.1.2.	Voltametría Cíclica (Cyclic Voltamperometry/CV)	50
VI.1.3.	Voltametría lineal (Linear Sweep Voltamperometry/LSV).....	52
VI.1.4.	Difracción de rayos X (X–Ray Diffraction/XRD)	55
VI.1.5.	Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM–EDX).....	61
VI.2.	PARTE II: Experimentación con electrodos de composición 75CBO	68
VI.2.1.	Espectrofotometría UV–vis	69

VI.2.2. Micrografías digitales	73
VI.2.3. Espectroscopía RAMAN.....	75
VI.2.4. Difracción de rayos X (XRD).....	75
VI.2.5. Voltametrías cíclicas y lineales (CV/LSV), y cronoamperometría (CA).....	79
VI.2.6. Análisis estadístico de la fotocorriente obtenida	83
VI.2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica	86
VI.2.8. Prueba cualitativa de los electrodos en presencia de CO ₂ disuelto.....	92
VII. CONCLUSIONES	94
VIII. ANEXOS	96
VIII.1. Espectroscopía UV-vis	96
VIII.2. Voltametría cíclica.....	96
VIII.3. Voltametría lineal.....	97
VIII.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	99
VIII.5. Análisis de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)	102
VIII.6. Análisis estadístico ANOVA	104
IX. BIBLIOGRAFÍA	105

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de una celda electroquímica. Modificado de [14]	18
Figura 2. Representación de una celda foto–electro–química con sólo fotocátodo. Modificado de [17]	19
Figura 3. Representación esquemática de un fotocatalizador durante el proceso de reducción de CO ₂ . VB y CB representan la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor, respectivamente. Reproducido de [19].	20
Figura 4. Distribución de especies para el CO ₂ en función del pH. Reproducida de [29].	26
Figura 5. Potencial de equilibrio de los principales productos de reducción del CO ₂ en función del pH a 25° C. Reproducida de [30].	26
Figura 6. Representación de las interfases formadas en el sistema electrodo semiconductor–electrolito: 1) sustrato conductor, 2) región de carga espacial (semiconductor), 3) plano interno de Helmholtz, 4) plano externo de Helmholtz y 5) seno del electrolito.	29
Figura 7. Representación de las bandas de valencia (VB) y de conducción (CB) en una heterounión <i>p–n</i>	33
Figura 8. Parámetros de celda el CuBi ₂ O ₄ en función de la temperatura de tratamiento. Reproducido de [72].....	37
Figura 9. Metodología para la obtención de electrodos de Cu, Bi y Ti calcinados a 500°C.	40
Figura 10. Izquierda: arreglo de la mesa óptica: a) simulador solar, b) <i>chopper</i> , y c) caja de Faraday. Derecha: celda fotoelectroquímica. Se distingue el arreglo de tres electrodos: contraelectrodo (azul), electrodo de trabajo (rojo) y electrodo de referencia (blanco).	44
Figura 11. Espectro de radiación AM 1.5 G 1.1 <i>suns</i> usado en el simulador solar <i>PICO G2V</i> ®.	44
Figura 12. Fotografía de los electrodos sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos correspondiente a la parte I–1.....	47
Figura 13. Fotografía de los electrodos sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos correspondiente a la parte I–2. Izquierda: electrodos de TO. Derecha: electrodos de 100CBO.	47
Figura 14. Potencial a circuito abierto del electrodo TO–550–2000 bajo condiciones de interrupción de luz.	48
Figura 15. Potencial a circuito abierto de los electrodos por duplicado de composición 25, 50, 75 y 100 CBO bajo condiciones de interrupción de luz. 10 minutos en oscuridad, 10 minutos en iluminación, y 10 minutos en oscuridad.	49
Figura 16. Fotopotencial catódico de los electrodos de composición 25, 50, 75 y 100% CBO obtenido a partir de la figura 15	49
Figura 17. Voltametrías cíclicas del electrodo de composición 75CBO–550°C–2000 rpm en a) aire (negro), b) N ₂ (rojo) y c) CO ₂ (azul).....	51
Figura 18. a) voltametría cíclica de electrodos calcinados a 550°C con distinta composición CBO–TO, b) voltametría cíclica de un electrodo de FTO calcinado a 550°C.	52
Figura 19. Voltametría lineal de electrodos con distinta composición CBO–TO.	53
Figura 20. Fotocorriente de electrodos con composición 25, 50 y 75CBO. Obtenida a partir de la figura 19	54
Figura 21. Difractograma obtenido del análisis de XRD de polvos con composición 25, 50, 75 y 100CBO sin P123 (0P) agregado durante la síntesis del sol, calcinados a 550°C.	56
Figura 22. Magnificación del difractograma 100CBO–550.	57

Figura 23. Difractograma obtenido del análisis de XRD de polvos con composición 25, 50, 75 y 100CBO con P123 (1P, excepto para la muestra 100CBO, la cual se sintetiza sin P123) agregado durante la síntesis del sol, calcinados a 550°C.	59
Figura 24. Difractograma obtenido del análisis de XRD de electrodos antes de las pruebas PEC con composición 25, 50, 75 y 100CBO con P123 (1P, excepto para la muestra 100CBO, la cual se sintetiza sin P123) agregado durante la síntesis del sol, calcinados a 550°C y depositados a 2000 rpm.	60
Figura 25. Imágenes SEM del electrodo 25CBO en distintas zonas a: a) 10 000 aumentos, b) 20 000 aumentos, c) zona 2, 75 000 aumentos y d) zona 3, 75 000 aumentos.	62
Figura 26. Imágenes SEM del electrodo 75CBO en distintas zonas a: a) 10 000 aumentos, b) y c) 20 000 aumentos, y d) 75 000 aumentos.	63
Figura 27. Imagen SEM a 75 000 aumentos de una zona semejante a la imagen de la figura 28-d del electrodo de 75CBO.	65
Figura 28. Imágenes SEM del electrodo 100CBO-550-2000 en distintas zonas a: a) 10 000 aumentos, b) 20 000 aumentos, c) y d) 75 000 aumentos.	66
Figura 29. Fotografía de los electrodos sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos correspondiente a la parte II.	68
Figura 30. a) espectro de absorbancia de electrodos de composición 75CBO depositados por spin-coating a 2000 rpm mostrando el efecto de la temperatura de calcinación (500 y 550 °C) y la adición de P123 (OP: sin P123, 1P: con P123) en la absorbancia, b) espectro de absorbancia de electrodos de composición 75CBO con velocidad de spin-coating de 1500 rpm calcinados a 500°C, mostrando el efecto de la adición de P123 en la absorbancia (OP: sin P123, 1P: con P123).	70
Figura 31. Espectro de absorbancia de electrodos de composición 75CBO y 100%CBO con velocidad de <i>spin-coating</i> de 2000 rpm calcinados a 500°C y 550°C, con y sin a adición de P123.	71
Figura 32. Sección lineal de las curvas de Tauc para transición directa de los electrodos de 100CBO-500 y 100CBO-550.	71
Figura 33. Secciones lineales de las curvas de Tauc para transición directa de los electrodos de composición 75CBO-(500-OP, 500-1P, 550-OP y 550-1P) en las zona de absorción de: izquierda) CuBi_2O_4 y derecha) TiO_2 .	72
Figura 34. Micrografías de los electrodos a), b), 75CBO-OP-500-2000 en dos zonas distintas tomadas con 500x; c), d), 75CBO-OP-550-2000 tomadas con 500x y 2000x; e), f), 75CBO-1P-500-2000 tomadas con 500x y 2000x.	74
Figura 35. Micrografía del electrodo 75CBO-1P-550-2000 tomada con 500x.	75
Figura 36. Espectroscopía RAMAN del electrodo 75CBO-1P-550-2000.	76
Figura 37. Difracción de rayos X de un electrodo de composición 75CBO-1P-2000-550 antes y después de la caracterización PEC.	77
Figura 38. Voltametría cíclica exploratoria del electrodo 75CBO-550-1P con saturación de N_2 en la celda.	80
Figura 39. Voltametría cíclica del electrodo 75CBO, con depósito a 2000 rpm calcinado a 500°C con el electrolito saturado con: a) nitrógeno (línea negra) y b) oxígeno (línea roja).	80
Figura 40. Voltametría lineal del electrodo 75CBO-550-OP depositado a 1000 rpm bajo condiciones de oscuridad e iluminación.	81
Figura 41. a) cronoamperometría con iluminación interrumpida (ejes izquierdo y superior) de los electrodos 75CBO-1P, 75CBO-OP y 100CBO depositados a 2000 rpm y calcinados a 550°C a -0.2 V	

vs. Ag/AgCl KCl sat., 180 s de estabilidad, 90 s de corte <i>on-off</i> , y b) densidad de carga (ejes derecho e inferior) en cada ciclo de iluminación.	82
Figura 42. Fotocorriente a -0.2 V vs. Ag/AgCl KCl sat. para los electrodos de la experimentación	
PARTE II.	83
Figura 43. Curvas a distintas frecuencias del inverso del cuadrado de la capacitancia vs. E de electrodos de composición: a) 100CBO sin polímero calcinado a 550°C, b) TO con polímero calcinado a 550°C, c) 75CBO con polímero calcinado a 550°C y d) 75CBO con polímero calcinado a 500°C.	87
Figura 44. Sección de comportamiento lineal de la curva de Mott-Schottky de los electrodos: a) 100CBO-550, b) TO-550, c) 75CBO-500 (0 a 0.2 V), d) 75CBO-500 (0.5 a 0.7 v), e) 75CBO-550 (0 a 0.2 V) y f) 75CBO-550 (0.5 a 0.7 V). V vs. Ag/AgCl KCl sat.	89
Figura 45. Diagrama de bandas de los electrodos 100CBO, 75CBO-500, 75CBO-550 y TO-550. Para ambos electrodos de 75CBO se evaluaron 2 diagramas para cada uno dependiendo de las consideraciones propuestas para la obtención del <i>bandgap</i> y el <i>flatband</i>	91
Figura 46. Voltamograma exploratorio de un electrodo de 75CBO-550-2000-1P en KHCO ₃ 0.3 M con CO ₂	92
Figura 47. Voltamograma exploratorio de un electrodo de 100CBO-550-2000-0P en KHCO ₃ 0.3 M con CO ₂	93
Figura 48. Voltamograma de un electrodo de 75CBO-550-2000-1P en KHCO ₃ 0.3 M con N ₂ (línea punteada) y con CO ₂ (línea continua).	93
Figura A1. Voltametrías cíclicas de electrodos de composición: a) 75CBO-0P-500, b) 75CBO-0P-550, c) 75CBO-1P-500 y d) 75CBO-1P-550. Electrodos por triplicado a distintas velocidades angulares de depósito (1000, 1500 y 2000 rpm).	96
Figura A2. Voltametrías lineales de electrodos (por triplicado) de composición: a) 75CBO-0P-500-1000, b) 75CBO-0P-500-1500, c) 75CBO-0P-500-2000, d) 75CBO-0P-550-1000, e) 75CBO-0P-550-1500 y f) 75CBO-0P-550-2000.	97
Figura A3. Voltametrías lineales de electrodos (por triplicado) de composición: a) 75CBO-1P-500-1000, b) 75CBO-1P-500-1500, c) 75CBO-1P-500-2000, d) 75CBO-1P-550-1000, e) 75CBO-1P-550-1500 y f) 75CBO-1P-550-2000.	98
Figura A4. Curvas I, E vs. t de los electrodos: a) 100CBO-0P-550-2000, b) TO-1P-550-2000, c) 75CBO-1P-550-2000 y d) 75CBO-1P-500-2000.	99
Figura A5. Gráficas de los módulos de fase y de Bode de los electrodos: a) 100CBO-0P-550-2000, b) TO-1P-550-2000, c) 75CBO-1P-550-2000 y d) 75CBO-1P-500-2000.	99
Figura A6. Gráficas de calidad de la medición de corriente de los electrodos: a) 100CBO-0P-550-2000, b) TO-1P-550-2000, c) 75CBO-1P-550-2000 y d) 75CBO-1P-500-2000.	100
Figura A7. Resultados de EDX de los electrodos: a) 25CBO-1P-550-2000 en la zona 1, b) 25CBO-1P-550-2000 en la zona 2, c) 25CBO-1P-550-2000 en la zona 3, d) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 1, e) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 2, f) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 3, g) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 4, h) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 5, i) 100CBO-550-2000 en la zona 1 y j) 100CBO-550-2000 en la zona 2.	104

Índice de tablas

Tabla 1. Ecuaciones químicas para la reducción de CO ₂ y su potencial estándar, modificado de [28].	25
Tabla 2. Algunos semiconductores, su <i>bandgap</i> y longitud de onda correspondiente calculada con la ecuación 9. Modificado de [19]. *[37]	32
Tabla 3. Distintos tipos de semiconductores basados en TiO ₂ con su <i>bandgap</i> reportado.	34
Tabla 4. Ancho de banda de algunos materiales compuestos de TiO ₂ impurificados con cobre.	36
Tabla 5. <i>Bandgap</i> y <i>flatband</i> reportados de algunos fotocátodos de CuBi ₂ O ₄ . La banda de valencia (VB) se supone igual al <i>flatband</i> para calcular la posición de la banda de conducción (CB).	38
Tabla 6. Diseño de experimentos 1.	40
Tabla 7. Diseño de experimentos 2.	41
Tabla 8. Cantidades de reactivos y proporciones esperadas. El peso en gramos de oxígeno se calculó de acuerdo con el requerimiento de átomos de oxígeno en el propuesto material formado después del tratamiento térmico.	42
Tabla 9. Cantidades de especies químicas presentes en el <i>sol</i> en mol y gramos.	42
Tabla 10. Fracciones molares en el <i>sol</i> precursor.	42
Tabla 11. Fracciones masa en el <i>sol</i> precursor.	43
Tabla 12. Áreas de los electrodos sintetizados en la parte I-1.	47
Tabla 13. Áreas de los electrodos sintetizados en la parte I-2 (Figura 13).	47
Tabla 14. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 1, 2 y 3, figura 25-b del electrodo 25CBO-550-1P.	64
Tabla 15. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 1, 2 y 3, figura 26-b del electrodo 75CBO-550-1P.	64
Tabla 16. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 4 y 5, figura 27 del electrodo 75CBO-550-1P.	65
Tabla 17. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 1 y 2, figura 28-b del electrodo 100CBO-550-2000.	66
Tabla 18. Porcentaje atómico ponderado para Ti, Cu, Bi y O de los experimentos de EDX realizados a los electrodos.	67
Tabla 19. Razones atómicas a partir de la tabla 18 .	67
Tabla 20. Áreas de los electrodos sintetizados en la parte II.	68
Tabla 21. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la figura 32 .	71
Tabla 22. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la figura 33-a .	72
Tabla 23. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la figura 33-b .	72
Tabla 24. Brecha energética óptica obtenida mediante el método de Tauc con transición directa para electrodos de composición 100CBO y 75CBO con y sin P123, calcinados a 500 y 550°C.	73
Tabla 25. Comparación de las señales de dispersión RAMAN obtenidas con lo reportado en la literatura (unidades en cm ⁻¹) para TiO ₂ , CuBi ₂ O ₄ y Bi ₂ Ti ₂ O ₇ .	76
Tabla 26. Comparación de la intensidad de las señales obtenidas antes y después de la caracterización PEC del electrodo 75CBO-550-2000.	78
Tabla 27. Porcentaje de disminución de carga de los electrodos 75CBO-1P, 75CBO-0P y 100CBO depositados a 2000 rpm y calcinados a 550°C en el quinto ciclo en comparación con el primero.	83
Tabla 28. Fotocorrientes obtenidas en otros trabajos relacionados.	84

Tabla 29. Resultados del análisis estadístico ANOVA de las interacciones entre las variables A, B y C.....	85
Tabla 30. Rangos obtenidos del <i>flatband</i> y concentración de portadores de carga para los electrodos seleccionados para el análisis de EIS obtenidos a partir de reresiones lineales de la figura 45.	90
Tabla A1. Pendientes de la curva del módulo de Bode para los electrodos 100CBO–550–0P–2000, TO–550–1P–2000, 75CBO–550–1P–2000 y 75CBO–500–1P–2000.	100
Tabla A2. Resultados obtenidos de <i>flatband</i> y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de 100CBO–550.	100
Tabla A3. Resultados obtenidos de <i>flatband</i> y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de TO–550.	101
Tabla A4. Resultados obtenidos de <i>flatband</i> y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de 75CBO–500.	101
Tabla A5. Resultados obtenidos de <i>flatband</i> y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de 75CBO–550.	102
Tabla A9. Valor de F reportado en tablas de la distribución de Fischer-Snedecor [127].	104

Abreviaturas

0CBO: se refiere a los electrodos fabricados con 0% de CBO de acuerdo con lo descrito en las tablas 8 a 11.

25CBO: se refiere a los electrodos fabricados con 25% de CBO de acuerdo con lo descrito en las tablas 8 a 11.

50CBO: se refiere a los electrodos fabricados con 50% de CBO de acuerdo con lo descrito en las tablas 8 a 11.

75CBO: se refiere a los electrodos fabricados con 75% de CBO de acuerdo con lo descrito en las tablas 8 a 11.

CA: Acrónimo del inglés Chronoamperometry para referirse a la técnica de caracterización.

CBO: se refiere a todos los óxidos de cobre, de bismuto y de cobre–bismuto que podrían estar presentes.

CV: Acrónimo del inglés Cyclic Voltammetry para referirse a la técnica de caracterización.

EDX: Acrónimo del inglés *Energy–dispersive X–ray spectroscopy*, refiriéndose a la técnica de caracterización.

EIS: Acrónimo del inglés Electrochemical Impedance Spectroscopy para referirse a la técnica de caracterización.

LSV: Acrónimo del inglés Linear Sweep Voltammetry para referirse a la técnica de caracterización.

OCP: Acrónimo del inglés Open Circuit Potential para referirse a la técnica de caracterización.

P123: copolímero tribloque compuesto por óxido de etileno–óxido de propileno–óxido de etileno (PEO–PPO–PEO).

PEC: acrónimo del inglés *Photoelectrochemical*, refiriéndose a las derivaciones de la palabra fotoelectroquímica.

RHE: Acrónimo del inglés *Reversible Hydrogen Electrode*, refiriéndose al electrodo reversible de hidrógeno a $pH=0$.

SEM: Acrónimo del inglés *Scanning Electron Microscope*, refiriéndose a la técnica de caracterización.

TO: se refiere al dióxido de titanio sin distinguir entre fases cristalográficas.

XRD: Acrónimo del inglés *X-ray diffraction*, refiriéndose a la técnica de caracterización.

I. JUSTIFICACIÓN

La fotocatalisis es una disciplina que aprovecha la energía de los fotones para catalizar reacciones químicas. La piedra angular de la fotocatalisis son los semiconductores, ya que permiten la conversión de fotones a electrones. Por otro lado, la fotoelectrocatalisis incorpora los métodos de la electroquímica a la fotocatalisis. De esta combinación surge la electroquímica de semiconductores, la cual usa diferentes técnicas electroquímicas incorporando una fuente de luz en la celda electrolítica para describir el comportamiento de un semiconductor en el electrolito. Las principales áreas de estudio de la fotoelectrocatalisis son la degradación de compuestos y la fotosíntesis artificial. Ésta última aborda principalmente dos problemas: la reducción de dióxido de carbono y la producción de hidrógeno a partir del agua.

El TiO_2 es el semiconductor más ampliamente estudiado para estos procesos fotocatalíticos. Sin embargo, los inconvenientes que tiene este semiconductor puro, para estos fines, son principalmente la rápida tasa de recombinación del par electrón–hueco y la cantidad de energía que demanda su ancho de banda prohibida para activarse. Como solución a ambos problemas se ha optado por el desarrollo de heterouniones que contribuyan a aumentar el tiempo de vida media de las cargas fotogeneradas y que permita el uso de fuentes de luz de menor energía como la luz solar. De manera alterna, el CuBi_2O_4 se ha propuesto como un material fotosensible en el espectro visible que puede usarse de manera efectiva como fotocátodo tanto para la reducción de oxígeno, como para la oxidación de agua, ya que posee características electroquímicas atractivas. Sin embargo, el principal inconveniente que tienen este y otros materiales semiconductores de tipo p a base de cobre es la corrosión en medio acuoso. La solución propuesta que se ha investigado en años recientes es la protección del CuBi_2O_4 con una película de TiO_2 , que además forma una heterounión de tipo $p-n$ la cual se ha probado que mejora la separación de cargas y disminuye el fenómeno de recombinación del par electrón–hueco. Actualmente, se han evaluado pocos fotoelectrodos compuestos de TiO_2 y CuBi_2O_4 en procesos fotoelectroquímicos [1]–[3].

I. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo tiene como finalidad el desarrollo y la evaluación fotoelectroquímica de un material compuesto de óxidos de Ti, Cu y Bi, con el que se pretende obtener fases dispersas de TiO_2 y CuBi_2O_4 , y mejorar la superficie de contacto entre los dos materiales semiconductores mediante la adición de la matriz polimérica P123; un copolímero tribloque compuesto por óxido de polietileno (PEO) óxido de polipropileno (PPO), dispuestos de la siguiente forma: PEO-PPO-PEO $(\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{H})$.

II. OBJETIVOS

General:

Determinar la respuesta fotoelectroquímica de electrodos de óxidos mixtos de Ti–Cu–Bi depositados sobre FTO (*Fluor-doped Tin Oxide*).

Específicos:

- Obtener *soles* precursores con distintas proporciones de Ti, Cu y Bi.
- Obtener películas delgadas de los materiales sintetizados sobre FTO mediante *spin coating* variando la velocidad angular.
- Evaluar el efecto de las variables de síntesis (temperatura de calcinación, orientador de estructura P123 (PEO–PPO–PEO) y velocidad angular en *spin coating*) en la respuesta fotoelectroquímica de los electrodos.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los electrodos obtenidos a través de XRD, Raman, XPS, SEM–EDX.
- Evaluar las propiedades fotoelectrónicas de los materiales obtenidos por espectroscopía UV–Vis y espectroscopía de impedancia electroquímica.

III. HIPÓTESIS

El uso de P123 durante la síntesis de un *sol* con precursores de Ti, Cu y Bi provocará una mejor dispersión de los óxidos mixtos de Ti-Cu-Bi sobre *FTO*, lo cual propiciará la formación de una heterounión *p-n* entre el CuBi_2O_4 y el TiO_2 , que favorecerá el desempeño fotoelectroquímico del material sintetizado en reacciones de reducción.

IV. MARCO TEÓRICO

IV.1. Electroquímica

La electroquímica es una rama de la química que se centra en el estudio de las interacciones entre la electricidad y las reacciones químicas. Esta disciplina busca comprender y controlar los procesos químicos que tienen lugar en interfaces electrónicas, donde la transferencia de electrones desempeña un papel fundamental. Los fenómenos electroquímicos se encuentran presentes en diversos aspectos de nuestra vida diaria, desde la generación y almacenamiento de energía hasta la protección de metales contra la corrosión y la síntesis de nuevos materiales. A través del uso de celdas electroquímicas, es posible convertir la energía química en energía eléctrica, o viceversa, mediante reacciones de oxidación y reducción. Esto ha permitido el desarrollo de baterías y pilas que alimentan dispositivos electrónicos, vehículos eléctricos y sistemas de suministro eléctrico. Por otra parte, en el ámbito de la química verde, se abordan distintos problemas, como el desarrollo de celdas de combustible, como la producción de hidrógeno a través del estudio de los procesos involucrados: la reacción de evolución de Hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) [4], [5], y la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés) [6], [7], la reducción de CO₂ [8], [9] y la degradación de contaminantes emergentes [10], [11].

Las reacciones electroquímicas son procesos en los que la transferencia de electrones está involucrada en reacciones químicas, lo que da lugar a una corriente eléctrica. Estas reacciones se conocen como reacciones redox. La descripción de las reacciones redox implica el estudio de dos semi-reacciones distintas: la reacción de oxidación, donde ocurre la pérdida de electrones, y la reacción de reducción, donde se produce la ganancia de electrones. Estas semi-reacciones, en conjunto, describen la reacción global que tiene lugar en una celda electroquímica, también conocida como reactor electroquímico. Cabe destacar que cada semi-reacción tiene lugar en diferentes localizaciones dentro de la celda

electroquímica, donde se lleva a cabo el intercambio de electrones entre los electrodos y el electrolito [12].

En una celda electroquímica, dos componentes esenciales son el ánodo y el cátodo, los cuales deben exhibir la capacidad de conducir electricidad (**figura 1**). Tradicionalmente, esta función ha sido desempeñada por materiales conductores como los metales. Sin embargo, también es posible utilizar semiconductores como ánodos y cátodos en ciertos sistemas electroquímicos. El ánodo es el sitio donde ocurren las reacciones de oxidación, mientras que el cátodo es el lugar donde se producen las reacciones de reducción [13]. Estas reacciones electroquímicas tienen lugar en la interfaz entre los electrodos y el electrolito, y la transferencia de electrones entre el ánodo y el cátodo permite el flujo de corriente en la celda electroquímica.

Conducir una reacción electroquímica requiere la presencia de un electrolito soporte en el medio de reacción, el cual consiste en aniones y cationes disueltos capaces de facilitar la conducción de la corriente eléctrica. Una vez aplicada una diferencia de potencial en la celda electroquímica, se produce un fenómeno de polarización en los iones presentes, generando una migración selectiva en la cual los cationes se dirigen hacia el cátodo y los aniones se desplazan hacia el ánodo, de esta manera se produce el fenómeno de migración de electrones.

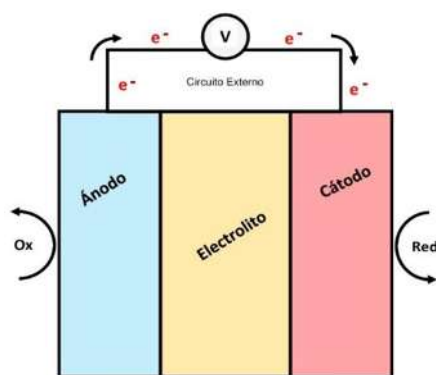


Figura 1. Diagrama de una celda electroquímica. Modificado de [14]

IV.2. Fotoelectroquímica

Un campo de estudio relevante en la electroquímica es la fotoelectroquímica, que se dedica al estudio de las interacciones que acontecen en una celda electroquímica bajo la irradiación de una fuente de luz. A diferencia de las celdas electroquímicas tradicionales, las celdas fotoelectroquímicas emplean electrodos modificados con semiconductores con propiedades fotocatalíticas (**figura 2**), los cuales desempeñan un papel fundamental en los procesos de conversión de energía [15]. Los semiconductores permiten una mayor eficiencia y selectividad en procesos interesantes como la producción de hidrógeno, la reducción de dióxido de carbono y la oxidación de compuestos orgánicos. Procesos que son de vital importancia científica para poder hacer frente a los desafíos energéticos y ambientales actuales [16].

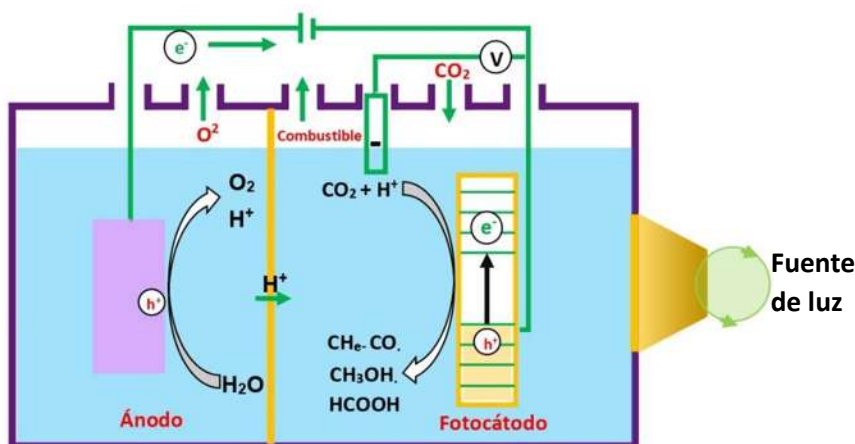


Figura 2. Representación de una celda foto-electro-química con sólo fotocátodo. Modificado de [17]

Los fotoelectrodos son electrodos que presentan un semiconductor depositado en su superficie, el cual exhibe capacidad para absorber la radiación luminosa incidente; no obstante, la eficiencia de absorción de luz en los fotoelectrodos está estrechamente ligada a las propiedades ópticas de los semiconductores que se encuentran depositados sobre el electrodo. En los semiconductores (**figura 3**), la absorción de la energía lumínica resulta en un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, los cuales participan en las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente [18].

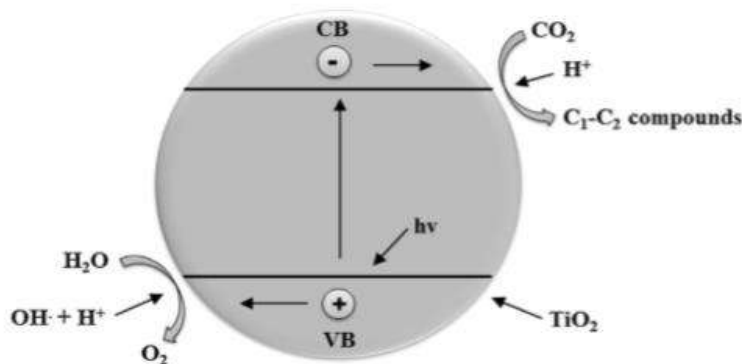


Figura 3. Representación esquemática de un fotocatalizador durante el proceso de reducción de CO_2 . VB y CB representan la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor, respectivamente. Reproducido de [19].

IV.2.1. Técnicas de caracterización

Voltametría cíclica (CV / *Cyclic Voltammetry*)

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para investigar y analizar el comportamiento electroquímico de especies químicas en solución con respecto a un electrodo. Esta técnica se basa en la aplicación de un potencial variable a través de un electrodo y la medición simultánea de la corriente resultante. De esta forma, ofrece una visión de los fenómenos electroquímicos que ocurren en la interfaz electrodo–electrolito [20].

La voltametría cíclica se utiliza en una amplia gama de aplicaciones, como la caracterización de electrodos, la detección y cuantificación de analitos en solución, la evaluación de procesos de electrodeposición y la determinación de parámetros electroquímicos de compuestos y sistemas químicos.

En un experimento típico de voltametría cíclica, se aplica un barrido de potencial que tiene forma de una onda triangular. El potencial se varía continuamente con una velocidad de barrido definida entre dos límites: el potencial inicial y el potencial final, lo que se conoce como ventana de potencial.

Voltametría lineal (LSV / *Linear Sweep Voltammetry*)

A diferencia de la voltametría cíclica, esta técnica solamente realiza el barrido de potencial en la ventana de potencial elegida en una sola dirección (catódica o anódica) y se realiza una única vez. En el estudio de semiconductores esta es la técnica que más se utiliza para reportar los valores de fotocorriente [20]. Estos resultados se obtienen de la diferencia en corriente que existe entre los experimentos de LSV sin irradiación lumínica y bajo irradiación lumínica.

Cronoamperometría (CA / *Chronoamperometry*)

La cronoamperometría es una técnica electroquímica utilizada para estudiar la respuesta de corriente en función del tiempo en una celda electroquímica. En este método, se aplica un potencial constante a través de los electrodos de la celda durante un período de tiempo determinado, mientras se registra la corriente resultante [21].

Durante la cronoamperometría, se observa un comportamiento transitorio inicial de la corriente debido a la acumulación de especies electroactivas en la interfaz electrodo–solución. Esta acumulación puede estar relacionada con procesos de adsorción, reacciones químicas o transferencia de carga en la superficie del electrodo.

La cronoamperometría se utiliza para determinar parámetros electroquímicos como coeficientes de difusión, coeficientes de transferencia de carga, velocidades de reacción y concentraciones de especies electroactivas. También se utiliza para investigar mecanismos de reacción, cinética electroquímica y estudios de adsorción en sistemas electroquímicos.

En electroquímica de semiconductores, esta técnica se aprovecha haciendo el experimento mediante la exposición interrumpida a una fuente de radiación lumínica. De esta forma se puede observar y describir el comportamiento de la corriente en presencia de luz. Como resultado, se obtienen parámetros de la cinética de los procesos de excitación y transferencia electrónica dentro de la

superficie semiconductor. De nuevo, una variable importante de estudio es la fotocorriente.

Potencial de circuito abierto (OCP / *Open Circuit Potential*)

Es un método utilizado en electroquímica para medir y analizar el comportamiento de un sistema electroquímico en ausencia de corriente externa. Consiste en medir el potencial eléctrico entre dos puntos del sistema sin aplicar una corriente externa [22].

El OCP se puede utilizar como una herramienta de diagnóstico para monitorear el estado de un sistema electroquímico en diferentes condiciones experimentales, como cambios en la concentración de especies químicas, pH, temperatura u otras variables relevantes como la irradiación lumínica.

Cuando se aplica energía en forma de radiación lumínica durante un experimento de OCP se obtiene una respuesta de potencial diferente a la que se obtiene en condiciones de oscuridad. Esta diferencia de potencial se denomina fotopotencial, y está directamente relacionado con la actividad fotocatalítica que puede llegar a tener el material que se está caracterizando; siendo así, que a mayor fotopotencial, el fotocatalizador podrá aprovechar de mejor manera los fotones absorbidos. Otro resultado relevante del uso de esta técnica es que se puede conocer la naturaleza *n* o *p* del semiconductor en cuestión.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS/*Electrochemistry Impedance Spectroscopy*)

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica de corriente alterna que perturba al sistema por medio de la variación en la frecuencia de la corriente. [23]. Mediante los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica se obtienen resultados que nos permiten modelar un circuito equivalente, el cual es un circuito eléctrico propuesto que describe el sistema. Con la descripción del circuito equivalente se pueden aproximar valores numéricos de capacitancia, resistencia e inductancia en la celda electroquímica. Estos valores, traducidos al lenguaje químico, nos describen el comportamiento del sistema y

cómo ocurren los fenómenos de transferencia de carga dentro de él; por ejemplo, en medicina se pueden usar estas técnicas para describir propiedades de transporte de cargas en el tejido subcutáneo, lo cual puede traducirse en la detección de ciertos padecimientos.

En física de semiconductores esta técnica nos permite aproximar la posición de las bandas de valencia y de conducción. Como ya se mencionó, en el estudio de los semiconductores en celda electroquímica, la naturaleza del semiconductor tiene mayor protagonismo en las mediciones que el sistema en general, y esta técnica no es la excepción. En un análisis de Mott–Schottky se realiza una impedancia en cada uno de los pasos de potencial, distribuidos a lo ancho de la ventana de potencial. De esta manera se tiene como respuesta un conjunto de datos que describen al sistema en todo el intervalo de potencial en el cual el semiconductor presenta estabilidad. Posteriormente, los datos se depuran debido a que solo se requieren aquellos en los que el comportamiento descrito sea el de un capacitor, esto debido que el objetivo de esta técnica de impedancia es la utilización de la ecuación de Mott–Schottky [24] (ecuación 1).

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \dots (1)$$

Donde C es la capacitancia; $\epsilon\epsilon_0$, permitividad del vacío; A , área de la superficie del electrodo; e , carga eléctrica del electrón; N_D , número de donadores de carga; V , potencial aplicado; V_F , potencial de *flatband*; k_B , constante de Boltzman; T , temperatura del medio.

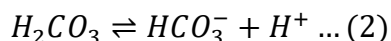
Con la ecuación de Mott–Schottky se puede aproximar el potencial de banda plana, y con este valor se puede aproximar la banda de valencia (semiconductores de tipo p) o a la banda de conducción (semiconductores de tipo n) según sea el caso. Además de que propiamente, el gráfico obtenido de esta ecuación nos permite saber de qué naturaleza es el semiconductor estudiado (p o n) [24].

IV.2.2. Reacción de reducción fotoelectroquímica de CO₂ (PEC RR CO₂)

La foto–electro–reducción catalítica se presenta como una alternativa atractiva y prometedora para abordar el desafío de la transformación del dióxido de carbono, un gas de efecto invernadero y uno de los principales contribuyentes del cambio climático [25]. Este proceso combina los principios de la fotocatálisis y la electrocatálisis, aprovechando la energía de la luz solar y la capacidad de los catalizadores para facilitar reacciones químicas [17]. La integración de la fotocatálisis y la electrocatálisis en la foto–electro–reducción catalítica permite un mayor control sobre las reacciones químicas y una mayor eficiencia en la conversión del CO₂. Además, esta técnica ofrece la ventaja de utilizar la energía solar como fuente de energía limpia y sostenible.

La reacción de reducción fotoelectrocatalítica de CO₂ ha sido objeto de intensa investigación y desarrollo en los últimos años, con el objetivo de desarrollar catalizadores eficientes y mejorar los rendimientos de conversión del CO₂ [26], [27]. Se espera que esta tecnología tenga un papel importante en la mitigación del cambio climático y en la producción sostenible de productos químicos y combustibles a partir del CO₂.

En el contexto de la reducción de dióxido de carbono (CO₂) en medio acuoso, es imperativo considerar que la concentración máxima de CO₂ disuelto en la solución desempeña un papel determinante como factor limitante en el proceso. Este fenómeno puede ser descrito mediante la aplicación de la Ley de Henry, que establece una relación entre la concentración de CO₂ disuelto en la fase líquida y la presión parcial de CO₂ en la fase gaseosa. Cuando el CO₂ se disuelve en el agua, se genera la especie intermediaria conocida como ácido carbónico, que, aunque inestable, se mantiene en un equilibrio químico con el medio circundante. El ácido carbónico muestra características anfóteras, lo que implica que su equilibrio puede resultar en diversas cantidades de carbonatos, bicarbonatos y ácido carbónico, tal como se ilustra en las reacciones de disociación siguientes:



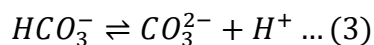


Tabla 1. Ecuaciones químicas para la reducción de CO_2 y su potencial estándar, modificado de [28].

Ecuaciones químicas	Potencial Termodinámico (V vs. NHE) pH=7
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^-$	-1.9
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0.61
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0.52
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0.48
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0.41
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0.38
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	-0.24
$H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH + H_2O$	-0.166
$H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + 2H_2O$	-0.050
$H_2CO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 2H_2O$	+0.044
$2CO_3^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2H_2O$	+0.478
$2CO_3^{2-} + 3H^+ + 2e^- \rightarrow HCOO^- + 2H_2O$	+0.311
$2CO_3^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + 2H_2O$	+0.209
$2C_2O_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HCOO^-$	+0.145
$HCOO^- + 5H^+ + 4e^- \rightarrow CH_3OH + 2H_2O$	+0.157

Al tratarse de un ácido débil, podemos expresar el pH del anfolito mediante la siguiente expresión:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[B^-]}{[A^+]} \right) \dots (4)$$

Así, es factible establecer una conexión entre las concentraciones de las diversas formas en que se descompone el ácido carbónico y el pH de la solución. Esto permite la creación de un gráfico que muestra cómo se distribuyen estas formas en relación con el pH (**figura 4**).

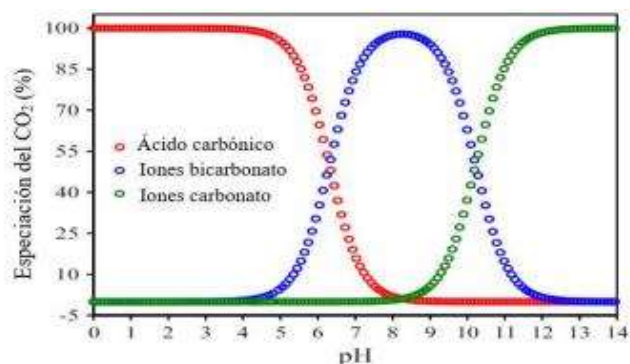


Figura 4. Distribución de especies para el CO_2 en función del pH. Reproducida de [29].

El cambio en el pH del medio de reacción también tiene una consecuencia significativa en la energía requerida para llevar a cabo las reacciones de reducción. Esto implica que los valores de potencial estándar de reducción, que se presentan en la **Tabla 1** a un pH de 7, pueden verse alterados. De hecho, el pH está relacionado con el potencial estándar de reducción para un producto específico, y es posible construir un diagrama conocido como diagrama de Pourbaix (**figura 5**), que muestra la relación entre el potencial estándar de reducción y el pH .

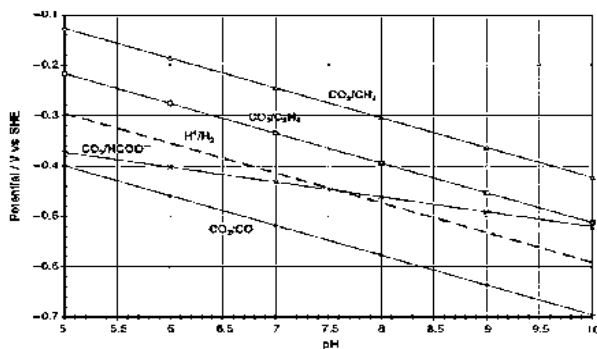


Figura 5. Potencial de equilibrio de los principales productos de reducción del CO_2 en función del pH a 25°C . Reproducida de [30].

Estos diagramas proporcionan información importante sobre las especies químicas estables en diferentes condiciones de pH y potencial, lo cual es relevante para comprender y predecir la cinética y estabilidad de las reacciones electroquímicas en un sistema determinado.

IV.3. Semiconductores

Los materiales sólidos pueden clasificarse de acuerdo con su estructura como cristalinos y amorfos. Los materiales cristalinos son aquellos que presentan dentro de su estructura un patrón que se repite de forma ordenada y con simetría en todo el material, mientras que los materiales con estructura amorfa no presentan estas cualidades.

La celda unitaria de un material cristalino es el patrón que se repite dentro de todo el material. Existen exactamente 7 tipos de celdas unitarias, de las cuales se desprenden 14 arreglos diferentes en los que se pueden disponer los átomos dentro de la celda, denominadas redes de Bravais.

En los materiales cristalinos los átomos se encuentran empaquetados (*i.e.* con distancias interatómicas en el orden de los *Armstrongs*) de tal forma que la distribución de sus orbitales forma un continuo, incluso es posible determinar de manera teórica la disposición de los orbitales electrónicos enlazantes y antienlazantes.

Cuando los orbitales enlazantes y los antienlazantes se encuentran solapados se genera una libertad de movimiento de los electrones dispuestos en los últimos orbitales. De esta manera se da lugar al concepto de “mar de electrones”, el cual explica cómo se produce esta libertad de movimiento, propiedad que resulta ser característica de los materiales conductores.

Por otro lado, cuando estos orbitales de enlace y de antienlace no se encuentran solapados en los mismos niveles energéticos, la libertad de movimiento electrónico se dificulta, ya que existe una brecha energética prohibida para los electrones. Es prohibida para los electrones debido a que en esa brecha energética no se encuentra posicionado ningún orbital. De esta forma, es posible distinguir tres regiones: la región de orbitales de enlace, la región de orbitales de antienlace, y entre estas dos regiones, la región energética prohibida. Estas tres regiones tienen los nombres de banda de valencia (*VB*), banda de conducción (*CB*) y ancho de banda prohibida (*bandgap*), respectivamente. Los materiales en

los que el *bandgap* no es tan grande se denominan materiales semiconductores, ya que bajo algunos estímulos energéticos externos el material es capaz de tener conductividad eléctrica. Finalmente, los materiales con un *bandgap* muy grande son los materiales no conductores, que generalmente tienen estructuras amorfas, lo cual también justifica su nula conductividad eléctrica.

IV.3.1. Niveles energéticos

El primer nivel energético que debe ser descrito en el ámbito de los semiconductores es el nivel de Fermi. El nivel de Fermi es un concepto de la física de sólidos que se utiliza para describir la distribución de los electrones en un material. Recibe su nombre en honor al físico italiano Enrico Fermi. El nivel de Fermi representa el nivel de energía más alto ocupado por los electrones a una temperatura de cero absoluto (0 Kelvin).

En un material a temperatura ambiente, los electrones se distribuyen en diferentes niveles de energía según el principio de exclusión de Pauli, que establece que no puede haber más de un electrón en un estado cuántico dado. El nivel de Fermi se encuentra en el punto medio entre los niveles de energía ocupados por los electrones y los niveles de energía desocupados.

En un semiconductor, el nivel de Fermi se define como el nivel de energía en el que, la probabilidad de encontrar un electrón es del 50% estando en equilibrio térmico. Este nivel de energía se sitúa entre la banda de valencia y la banda de conducción. El nivel de Fermi es fundamental para comprender la distribución de portadores de carga y su participación en procesos de transporte eléctrico y reacciones químicas en el semiconductor. El nivel de Fermi también se ve afectado por factores como la concentración y tipo de impurezas presentes en el semiconductor, la temperatura ambiente y la iluminación a la que se expone. Estas modificaciones en el nivel de Fermi tienen impacto en las propiedades eléctricas y ópticas del semiconductor [31].

Interfase semiconductor-electrolito

En una interfase semiconductor–electrolito se distinguen tres regiones (**figura 6**): la región de carga espacial, el plano interno de Helmholtz y el plano externo de Helmholtz. Cuando se estudia un electrodo metálico, la mayor parte de las contribuciones de carga se deben a los fenómenos que ocurren directamente sobre la superficie del electrodo en el plano interno de Helmholtz, mientras que, en un electrodo semiconductor, la mayor contribución se debe a los fenómenos que ocurren en la región de carga espacial, ya que allí es donde se presenta la mayor caída de potencial [32].

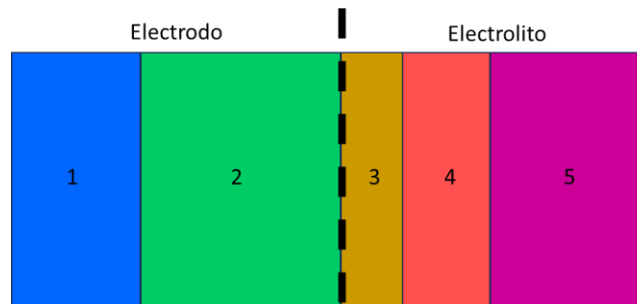


Figura 6. Representación de las interfases formadas en el sistema electrodo semiconductor–electrolito: 1) sustrato conductor, 2) región de carga espacial (semiconductor), 3) plano interno de Helmholtz, 4) plano externo de Helmholtz y 5) seno del electrolito.

Región de carga espacial

La región de carga espacial en un semiconductor se refiere a una región de la estructura del semiconductor donde hay una acumulación o deficiencia de carga eléctrica. En la región de carga espacial, la concentración de portadores mayoritarios (electrones o huecos) disminuye gradualmente a medida que se atraviesa la región de transición desde una región del semiconductor a otra [33]. Esto se debe a que los portadores de carga son atrapados por los iones con carga opuesta, creando una zona prácticamente libre de portadores de carga minoritaria. El ancho de la región de carga espacial depende de varios factores, como la concentración de dopantes en los semiconductores, el nivel de inyección de portadores, la magnitud del campo eléctrico aplicado y los defectos cristalinos [34].

De esta forma, se distinguen dos interfases: la región de carga espacial y la interfase electrodo–electrolito, también conocida como región de Hemholtz. Esta última se conforma por el plano interno y el plano externo de Hemholtz. Es posible modelar estas dos regiones interfaciales como dos capacitores en serie. De esta forma, la capacitancia del sistema se define matemáticamente como sigue:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \dots (5)$$

Resolviendo esta expresión haciendo ciertas consideraciones se obtiene finalmente [35]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(E_{app} - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \dots (6)$$

Esta última expresión se conoce como ecuación de Mott–Schottky, ya mencionada anteriormente (**página 19**).

IV.3.2. Mecanismo del proceso de fotocatalisis

Los materiales semiconductores pueden ser activados por la energía provista por la luz, específicamente por los fotones. Los materiales semiconductores presentan el siguiente mecanismo general de activación [19]:

- 1) Irradiación lumínica: Una fuente de luz emite fotones en un rango específico de longitudes de onda con cierta potencia de irradiación. A cada fuente de luz se le puede asociar un espectro de irradiancia.
- 2) Absorción de fotones: los fotones emitidos por la fuente de luz se impactan con el material semiconductor, donde pueden ocurrir dos procesos simultáneos: absorción y dispersión. La absorción de fotones es el proceso por el cual la irradiación lumínica se convierte en energía de excitación o en energía calorífica. La dispersión es el nombre que se le da a los mecanismos por los cuales los fotones no absorbidos pueden interaccionar con el medio, los cuales son reflexión, difracción y re–irradiación.

- 3) Excitación de electrones: los fotones absorbidos son convertidos en energía de excitación aprovechable por los electrones (ubicados en la banda de valencia), estos adquieren la energía suficiente para transferirse hacia la banda de conducción. Se genera entonces el excitón electrón–hueco. De esta forma se obtiene un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia.
- 4) Transferencia de cargas: después de que se generó el par electrón–hueco, estas cargas fotogeneradas son transferidas a un aceptor de electrones y a un donador de electrones, respectivamente. En caso de que no se produzca esta transferencia, el excitón puede extinguirse debido a la recombinación de sus cargas.

La fotocatalisis se basa en el uso de semiconductores u otros materiales que sean activados por fotones con el objetivo de proveer de electrones o huecos para transformar compuestos.

Para que se genere la promoción de un electrón en un nivel de baja energía hacia un nivel de alta energía se requiere que la energía portada por la onda electromagnética sea mayor o igual a la diferencia de energía entre la energía de la banda de conducción (E_c) y la de la banda de valencia (E_v), a esta diferencia se le conoce como ancho de banda prohibida (E_g) o *bandgap* [36]. Es decir:

$$E \geq E_g \quad \dots (7)$$

$$E_g = E_c - E_v \quad \dots (8)$$

La energía que posee una onda electromagnética de cierta longitud de onda cumple con la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots (9)$$

El semiconductor ideal para el proceso de fotoelectrocatalisis debe cumplir con criterios específicos, como la eficiencia en el uso de la luz solar, estabilidad química, baja foto–corrosión y capacidad para llevar a cabo las reacciones de reducción y oxidación necesarias. El ancho de banda prohibida (E_g) del

semiconductor es una medida clave para evaluar su eficiencia en este contexto (**tabla 2**). Si el *bandgap* tiene una magnitud grande, se necesitará una mayor cantidad de energía para producir el par electrón–hueco, lo cual implica recurrir a fuentes de luz que posean longitudes de onda reducidas, como la luz ultravioleta (UV). Por otro lado, si el *bandgap* es relativamente pequeño, se pueden utilizar fuentes de luz con longitudes de onda mayores, como la luz visible.

Tabla 2. Algunos semiconductores, su *bandgap* y longitud de onda correspondiente calculada con la ecuación 9. Modificado de [19]. *[37]

Semiconductor	<i>Bandgap</i> (eV)	longitud de onda (nm)
TiO ₂ (anatasa)	3.2	387
TiO ₂ (rutilo)	3	413
Fe ₂ O ₃	2.1	590
CdS	2.4	517
Cu ₂ O	2.2	564
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	387
g–C ₃ N ₄	2.7	459
CuBi ₂ O ₄	1.8*	689
Bi ₂ WO ₆	2.9	428

IV.3.3. Heterouniones p–n

Una heterounión es una estructura sólida que se forma por la unión de dos materiales o semiconductores distintos, que exhiben propiedades eléctricas y ópticas diferenciadas en la interfaz de unión. Esta combinación de materiales genera una región de transición, conocida como zona de interfaz, donde se produce un cambio brusco en las propiedades físicas y químicas.

Si dos semiconductores de naturaleza opuesta (*i. e.* tipo *p* y tipo *n*), presentan la alineación de bandas descrita en la **figura 7**, una heterounión N1–P2 puede ser formada, también conocida como heterounión de tipo II o heterounión *p–n* [38]. Estos semiconductores pueden tener diferentes composiciones químicas,

estructuras cristalinas o anchos de banda prohibida (*bandgap*), lo que resulta en variaciones en sus propiedades ópticas y en sus niveles de energía electrónica. Los semiconductores de tipo *n* se caracterizan por tener una alta concentración de electrones en la banda de conducción, mientras que los semiconductores de tipo *p* presentan una abundancia de huecos en la banda de valencia [39]. P-Si, Cu₂O, InP, GaP, CuFe₂O₄, y CuBi₂O₄ son algunos semiconductores de tipo *p* usados en fotoelectroquímica[40].

La interfaz de una heterounión es el sitio donde se encuentran los dos materiales y se produce la interacción entre ellos. En esta región, ocurren fenómenos notables como la formación de una barrera de potencial, que puede dificultar o facilitar el flujo de carga eléctrica a través de la interfaz. Esta barrera de potencial se genera debido a la diferencia en las propiedades de los materiales y puede influir en la eficiencia de los dispositivos basados en heterouniones, como celdas solares o diodos emisores de luz.

Además de la barrera de potencial, la interfaz de una heterounión puede modificar los niveles de energía electrónica de los materiales adyacentes. Esto puede tener un impacto significativo en las propiedades electrónicas y ópticas de la heterounión, como la generación y separación de pares electrón-hueco bajo la excitación de luz.

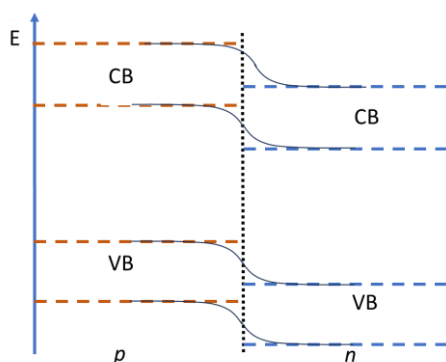


Figura 7. Representación de las bandas de valencia (VB) y de conducción (CB) en una heterounión *p-n*.

IV.4. Semiconductores de TiO₂

El TiO₂ es uno de los semiconductores más ampliamente estudiados en el ámbito de la fotocatalisis [41]–[43], y la fotoelectrocatalisis [44]. Esto se debe principalmente a su alta disponibilidad; estabilidad; fotoactividad, y baja toxicidad [45]. Se trata de un óxido simple de titanio, del cual se reconocen ampliamente tres estructuras cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica) [46]. Uno de los principales obstáculos de este semiconductor es que tiene un *bandgap* muy energético. Al respecto, la investigación sobre este semiconductor que se desarrolla en la actualidad se encuentra enfocada principalmente a la disminución de este valor mediante diversas técnicas de síntesis (**tabla 3**).

Tabla 3. Distintos tipos de semiconductores basados en TiO₂ con su *bandgap* reportado.

Fotocatalizador	Descripción	<i>Bandgap</i> (eV)	Referencia
Fe–N–TiO ₂ /β–CD	Fotocatalizador híbrido de β–ciclodextrina y TiO ₂ codopado con Fe y N.	2.8–3.1	[47]
CuO@TiO ₂	Nanocomposito de CuO y TiO ₂ .	2.71–2.94	[48]
1 wt% Ni–3 wt% Bi–TiO ₂	TiO ₂ codopado con 1% Ni y 3% Bi en peso.	2.84	[49]
TiO ₂ NP	Nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas usando extractos de las plantas <i>alcea</i> y <i>thyme</i> como surfactantes.	1.83–2.1	[50]
g–C ₃ N ₄ /TiO ₂	Heterounión de esquema S de g–C ₃ N ₄ y TiO ₂ .	2.81	[51]
TiO ₂ /rGO	Composito de TiO ₂ y óxido de grafeno reducido.	2.9–3.28	[52]
GQDs/TiO ₂	Heterounión de nanotubos de TiO ₂ y puntos cuánticos de grafeno.	3.04	[53]
TiO ₂ @In ₂ O ₃	Nanocomposito de TiO ₂ e In ₂ O ₃ con estructura <i>core–shell</i> .	2.7	[54]

Por otra parte, también se han realizado investigaciones en torno a la modificación de la morfología del material. Una de las rutas a seguir es el uso de algunas

moléculas durante la síntesis del material que funcionan como orientadores de la estructura cristalina. El copolímero de tribloque PEO–PPO–PEO ha sido utilizado ampliamente como orientador de estructura en los procesos de síntesis *sol–gel* para la obtención de materiales con estructura mesoporosa [55].

En cuanto a la modificación de la estructura de la titania con P123 existen varios resultados reportados,[56] sintetizaron electrodos de TiO_2 mesoporosa depositado sobre FTO. El sol precursor de TiO_2 se sintetizó mediante el método EISA [57] (*Evaporated Induced Self Assembling*), posteriormente depositado por *spin coating*, en el cual obtuvieron un aumento en el área superficial en comparación con los electrodos sintetizados sin la adición del polímero. Lo anterior es prueba de que la misma tesis de modificación de la estructura mediante el uso de una matriz polimérica es válida en la fabricación de películas delgadas sobre electrodos de FTO.

Semiconductores de TiO_2 impurificado con Cu y Bi

Se han desarrollado muchos semiconductores basados en TiO_2 mediante el uso de técnicas muy diversas. Una de estas técnicas es el dopado de la anatasa con algunos metales de transición (e. g. Cu y Fe). Tales metales han probado ser eficientes para promover la transferencia de cargas del TiO_2 hacia los iones metálicos, incrementando así la foto–reducción de las especies adsorbidas sobre la superficie [58].

Al dopar al TiO_2 con Cu, uno de los problemas que se puede esperar es la formación de óxidos de cobre dentro de la estructura cristalina del semiconductor, lo cual modificaría sus propiedades estructurales y catalíticas. Al respecto, [59] concluyen que el Cu puede alcanzar un porcentaje en peso hasta del 20% sin que se observen aún fases segregadas de óxidos de cobre dentro de la estructura cristalina. Se debe tener en cuenta que este resultado se obtuvo del análisis de películas delgadas depositadas mediante un método de FSP (*Flame Spray Pyrolysis*). La impurificación con cobre disminuye el *bandgap* del semiconductor considerablemente (**tabla 4**).

Tabla 4. Ancho de banda de algunos materiales compuestos de TiO_2 impurificados con cobre.

Impurificación	Bandgap (eV)	Referencia
2 % wt	2.83	[60]
10 % wt	2.40	[61]
0.5 wt %Cu–0.54wt %Fe	2.90	[62]
3 % wt	2.73	[63]
5 % wt	2.81	[64]
1 % wt	3.00	[65]
Cu/Ti=0.16 (mol/mol)	2.75	[66]
7.5 % wt	1.6	[67]

En cuanto a la impurificación de la estructura de TiO_2 con Bi se ha observado que no existe un fenómeno de dopado, sino que se propicia la generación de óxidos de Bi sobre la superficie de la Titania [68]. Además, esta observación experimental se respalda en el hecho de la prominente diferencia entre el radio atómico del Bi^{3+} y del Ti^{4+} (0.096 y 0.068 nm, respectivamente) [69]. Sin embargo, un trabajo realizado en [70] muestra que la segregación de las fases en el composito Bi–Ti– O_x ocurre con cantidades mayores al 5% en peso de Bi, generando fases separadas de óxidos de bismuto y titanatos de bismuto, tales como el $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [71].

IV.5. Semiconductores de CuBi_2O_4

El CuBi_2O_4 es un óxido metálico con estructura cristalina tetragonal del tipo *spinel* (A_3O_4) [72] y un semiconductor intrínseco de tipo *p*. Su nombre mineral es *Kusachiite*, nombrado en honor a su descubridor [73]. El CuBi_2O_4 ha sido poco estudiado en comparación con otros semiconductores de tipo *p* (e. g.: CuO , Fe_2O_3) de la misma forma que los semiconductores de tipo *p* suelen ser poco estudiados en comparación con los semiconductores de tipo *n*.

La atención a este material es relativamente reciente. Fue identificado por primera vez como un posible fotocátodo en 2007 a través de un estudio de química combinatorial por el grupo de Sayama [74]. También se ha establecido que este material tiene un *bandgap* aproximado de 1.5 eV [75].

El método de síntesis consiste en una reacción en estado sólido entre los óxidos de cobre y bismuto CuO y Bi₂O₃, la cual ocurre a altas temperaturas [76], aunque también existen trabajos reportados en los que el semiconductor ha sido obtenido a temperaturas más bajas con una síntesis hidrotermal [77], [78]. En los trabajos de síntesis realizados para obtener CuBi₂O₄, las temperaturas de calcinación propuestas son variadas según el método de síntesis. Los precursores más usados son nitrato de bismuto (III) pentahidratado y nitrato de cobre (II) trihidratado, debido a su alta disponibilidad y bajo costo [37], [74], [79]. Este semiconductor se obtiene mediante una reacción de doble sustitución entre dos óxidos (ecuación 10).

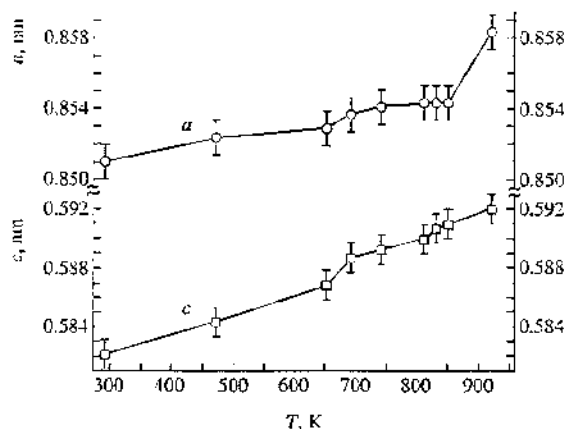
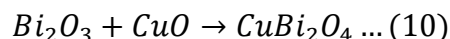


Figura 8. Parámetros de celda el CuBi₂O₄ en función de la temperatura de tratamiento. Reproducido de [72].

De la **figura 8** se observa que en el rango de temperaturas de 720 a 820 K aproximadamente, hay una variación en los parámetros de red a y c, aunque mayormente pronunciada en c. Este rango de temperaturas es el más usado en la síntesis de este compuesto para la síntesis de películas delgadas sobre electrodos conductores (450 a 550°C) [80]–[85].

A continuación, se presenta una tabla donde se muestran los valores del *bandgap* y el *flatband* de fotocátodos de CuBi_2O_4 . En este caso la banda de valencia se aproxima al *flatband* reportado en los artículos (haciendo esta aproximación para los materiales de tipo *p*) para calcular el valor energético de la banda de conducción con la diferencia de energías del *bandgap* reportado en los mismos.

Tabla 5. *Bandgap* y *flatband* reportados de algunos fotocátodos de CuBi_2O_4 . La banda de valencia (VB) se supone igual al *flatband* para calcular la posición de la banda de conducción (CB).

Bandgap (eV)	Flatband (V)	VB (V)	CB (V)	Referencia
1.68	1.31 V vs. RHE	1.31	-0.37 vs. RHE	[86]
1.71	1.0–1.22 vs. Ag/AgCl	1.0–1.22	-0.49 a -0.71 vs. Ag/AgCl	[87]
1.77	1.25 vs. RHE	1.25	-0.52 vs. RHE	[88]
1.65	1.41 vs. RHE	1.41	-0.24 vs. RHE	[89]

En la **tabla 5**, tanto la banda de valencia como la de conducción están alineadas en un rango energético en el que se encuentran la mayoría de las reacciones de reducción de CO_2 (ver **tabla 1**), *i. e.*, los fotocátodos de CuBi_2O_4 son termodinámicamente capaces de realizar las reacciones de reducción de CO_2 . [40], [74]. Sin embargo, este semiconductor también ha sido probado en otras aplicaciones, como la degradación de contaminantes en agua [77], [90]–[95], así como en la reacción de evolución de hidrógeno [96], [97] y la reducción de oxígeno [98].

Uno de los principales problemas de los semiconductores de cobre es que presentan corrosión en medio acuoso. En particular, se ha reportado que el CuBi_2O_4 también presenta corrosión debido a la corrosión de las especies de Cu^{2+} durante las pruebas fotoelectroquímicas [74]. Para evitar este problema, se ha propuesto el recubrimiento del material con una película delgada de TiO_2 para prevenir la corrosión.

A pesar de que este tipo de materiales tiene las bandas de conducción y de valencia bien situadas y un estrecho ancho de banda prohibida capaz de absorber energía en el espectro visible, presentan dos principales inconvenientes: 1)

corrosión en medio acuoso debido a que los orbitales del Cu en el compuesto son susceptibles de oxidación a CuO, y 2) la fotocorriente más alta reportada no excede los 1.5 mA cm^{-2} en la mayoría de los trabajos realizados [99]. Sin embargo, un trabajo reciente [100] reporta una fotocorriente de 2.95 mA cm^{-2} , atribuyendo este resultado a la estructura morfológica desarrollada de ópalo inverso. Esto es evidencia de que el desarrollo de la investigación de este material puede mejorar significativamente los resultados alcanzados.

IV.6. Heterouniones de CuBi_2O_4 y TiO_2

La banda de conducción del CuBi_2O_4 es más negativa que la CB del TiO_2 , y la VB del CuBi_2O_4 es más negativa que la del TiO_2 , de tal forma que se cumple con el esquema planteado en la **figura 7** para una heterounión $p-n$. El obstáculo de la corrosión del fotocátodo por efecto del electrolito se puede superar recubriendo el material con una película de TiO_2 .

Actualmente, se han evaluado muy pocos fotoelectrodos compuestos de TiO_2 y CuBi_2O_4 en procesos fotoelectroquímicos [1], [3], [76], [101], [102].

V. METODOLOGÍA

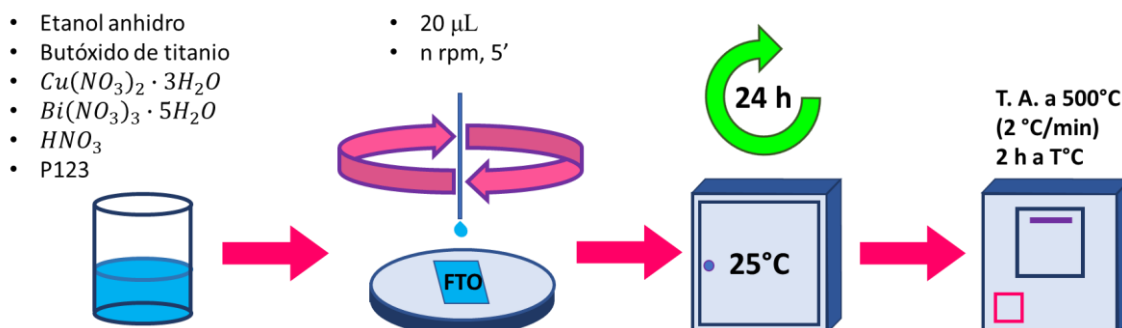


Figura 9. Metodología para la obtención de electrodos de Cu, Bi y Ti calcinados a 500°C.

V.1. Diseño de experimentos

V.1.1. PARTE 1: Selección del porcentaje en peso de Cu y Bi en el sol

Para la experimentación preliminar se realizó un diseño de experimentos multifactorial de dos variables; P123 y porcentaje de CuBi_2O_4 , con dos y tres niveles, respectivamente (con P123, sin P123, y 25%CBO, 50%CBO, 75%CBO).

En primer lugar, se desarrollaron polvos de los *soles* sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos de la **tabla 6** para determinar el efecto de la adición de P123 en los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X.

Posteriormente se sintetizaron electrodos por triplicado de acuerdo con la **figura 9**, con las mismas composiciones (25CBO, 50CBO y 75CBO), con la adición de P123, dado que no se encontraron diferencias considerables en la caracterización por XRD entre los polvos correspondientes con y sin la adición de P123 durante la síntesis del *sol* (**páginas 56 a 59**).

Tabla 6. Diseño de experimentos 1.

Porcentaje de CBO	25%	50%	75%	100%
Sin P123	25CBO-0P	50CBO-0P	75CBO-0P	75CBO-0P
Con P123	25CBO-1P	50CBO-1P	75CBO-1P	N. A.

Por ejemplo, para la muestra con nombre 25CBO-0P se realizó la síntesis descrita en el apartado de **síntesis del sol precursor** para obtener una proporción final en

peso de 25% de dióxido de titanio y 75% de bismutato de cobre (ver **tabla 8**), sin agregar el polímero P123 durante la síntesis.

Para la síntesis de electrodos, el depósito se realizó mediante *spin coating* con una velocidad de *spin off* de 2000 rpm, bajo las condiciones descritas en el apartado **depósito por spin-coating sobre FTO**.

V.1.2. PARTE 2: Selección de los parámetros de síntesis (temperatura de calcinación, velocidad de depósito *spin-coating* y adición del polímero P123)

Se realizó un diseño de experimentos multifactorial de 3 variables con 2, 2 y 3 niveles, respectivamente (**tabla 7**) con las siguientes variables; variable A (polímero), con P123 (1P) y sin P123 (0P); variable B (temperatura de calcinación), 500 y 550 °C; variable C (velocidad de *spin off*), 1000, 1500 y 2000 rpm. Cada electrodo se sintetizó por triplicado, obteniendo finalmente 36 electrodos.

Tabla 7. Diseño de experimentos 2.

Velocidad de <i>spin off</i> (rpm)			Polímero y temperatura de calcinación
1000	1500	2000	
			0P-500°C
			0P-550°C
			1P-500°C
			1P-550°C

V.2. Síntesis del *sol*/ precursor del material

Se preparó un *sol* con butóxido de titanio (IV) 1.25 mmol, etanol anhidro 23.4 mmol, HNO₃ 70% 4.4 mmol, P123 2.22×10^{-5} mol.

Para la síntesis del precursor del material compuesto CuBi₂O₄-TiO₂, se adicionaron los precursores de cobre y bismuto (Cu(NO₃)₂ • 3H₂O y Bi(NO₃)₃ • 5H₂O) de acuerdo con la obtención de una composición atómica 1:2 :: Cu:Bi en el *sol*. El porcentaje en peso que se señale corresponde al porcentaje en peso esperado de CuBi₂O₄/(CuBi₂O₄-TiO₂).

Para la dispersión que no contiene precursores de titanio se agregó la cantidad de volumen correspondiente de etanol anhidro en lugar del butóxido de titanio para mantener la relación de concentraciones de las especies. Posteriormente se mantuvo la agitación durante 3 horas.

Tabla 8. Cantidades de reactivos y proporciones esperadas. El peso en gramos de oxígeno se calculó de acuerdo con el requerimiento de átomos de oxígeno en el propuesto material formado después del tratamiento térmico.

%CBO	butóxido de titanio (g)	Cu(NO ₃) ₂ tri-hidratado (g)	Bi(NO ₃) ₃ penta-hidratado (g)	O en TiO ₂ (g)	O en CuBi ₂ O ₄ (g)	CuBi ₂ O ₄ (g)	TiO ₂ (g)	$\frac{CBO}{CBO + TO}$
0	0.8520	0	0	0.0801	0	0	0.2	0
25	0.8520	0.0295	0.1186	0.0801	0.0078	0.0666	0.2	0.25
50	0.8520	0.0886	0.3557	0.0801	0.0235	0.2	0.2	0.5
75	0.8520	0.2657	1.0671	0.0801	0.0704	0.6	0.2	0.75
100	0	0.2657	1.0671	0	0.0704	0.6	0	1

Tabla 9. Cantidades de especies químicas presentes en el sol en mol y gramos.

%CBO	Ti (mmol)	Cu (mmol)	Bi (mmol)	Ti (mg)	Cu (mg)	Bi (mg)
0	2.50	0.00	0.00	119.82	0.00	0.00
25	2.50	0.12	0.24	119.82	7.77	51.08
50	2.50	0.37	0.73	119.82	23.30	153.24
75	2.50	1.10	2.20	119.82	69.89	459.71
100	0.00	1.10	2.20	0.00	69.89	459.71

Tabla 10. Fracciones molares en el sol precursor.

%CBO	Cu/Ti	Bi/Ti	Cu/Bi	$\frac{Cu + Bi}{Ti}$	$\frac{Ti}{Cu + Bi + Ti}$	$\frac{Cu}{Cu + Bi + Ti}$	$\frac{Bi}{Cu + Bi + Ti}$
0	0	0		0	1	0	0
25	0.0488	0.0976	0.5000	0.1465	0.8722	0.0426	0.0852
50	0.1465	0.2929	0.5000	0.4394	0.6947	0.1018	0.2035
75	0.4394	0.8788	0.5000	1.3182	0.4314	0.1895	0.3791
100			0.5000		0	0.3333	0.6667

Tabla 11. Fracciones masa en el *sol* precursor.

%CBO	Cu/Ti	Bi/Ti	Cu/Bi	$\frac{Cu + Bi}{Ti}$	$\frac{Ti}{Cu + Bi + Ti}$	$\frac{Cu}{Cu + Bi + Ti}$	$\frac{Bi}{Cu + Bi + Ti}$
0	0	0		0	1	0	0
25	0.0648	0.4263	0.1520	0.4911	0.6706	0.0435	0.2859
50	0.1944	1.2789	0.1520	1.4734	0.4043	0.0786	0.5171
75	0.5833	3.8368	0.1520	4.4201	0.1845	0.1076	0.7079
100			0.1520		0.0000	0.1320	0.8680

V.3. Depósito por *spin-coating* sobre FTO

El *sol* obtenido se depositó sobre placas de FTO de aproximadamente 1x1.5 cm previamente tratadas en baños de sonicación de 10 minutos cada uno, con acetona, etanol, isopropanol y agua desionizada, en ese orden de acuerdo con [88]. El depósito se realizó a 1000, 1500 y 2000 rpm durante 5 min de *spin off* con una rapidez de *spin up* de 100 rpm cada 2 segundos, empezando a 100 rpm. Posteriormente se llevan a calcinación, para lo cual se eligió la temperatura de calcinación de 550 °C de acuerdo con la temperatura de calcinación óptima para la obtención de CuBi₂O₄ reportada en [87], [89], [103]. De acuerdo con lo reportado en [104], para la síntesis de titania mesoporosa asistida por el copolímero P123, una temperatura de calcinación menor a 600°C garantiza que no haya formación de partículas de rutilo en la titania mesoporosa. Además, se experimentó con una temperatura menor (500°C) para evaluar su efecto en la respuesta fotoelectroquímica del material.

V.4. Caracterización fotoelectroquímica

Las caracterizaciones fotoelectroquímicas se realizaron sobre una mesa óptica con el arreglo presentado en la **figura 10**, con un potencióstato *biologic SP-300®* y un simulador solar *PICO G2V®*. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron de acuerdo con la interpretación de buenas prácticas en fotoelectroquímica reportada en [105]. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica con ventana de cuarzo en un arreglo de 3 electrodos: electrodo de trabajo (WE), depósitos sobre FTO; contraelectrodo (CE), electrodo de grafito; electrodo de referencia (RE), Ag/AgCl/KCl sat.

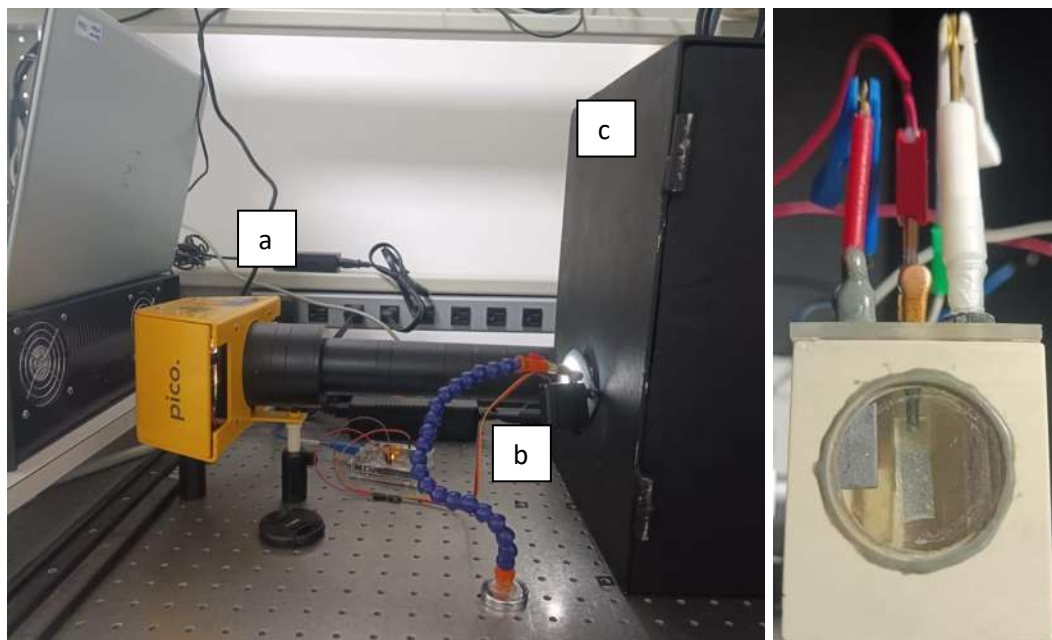


Figura 10. Izquierda: arreglo de la mesa óptica: a) simulador solar, b) *chopper*, y c) caja de Faraday. Derecha: celda fotoelectroquímica. Se distingue el arreglo de tres electrodos: contraelectrodo (azul), electrodo de trabajo (rojo) y electrodo de referencia (blanco).

La celda electroquímica usada es una celda en forma de prisma rectangular con una capacidad total de 10 mL. Se usó KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte. La distancia entre el lente del simulador solar y la celda se fijó a 6 cm. El espectro de radiación elegido para realizar los experimentos fotoelectroquímicos fue el AM1.5 G, 1.1 *suns* (**figura 11**).

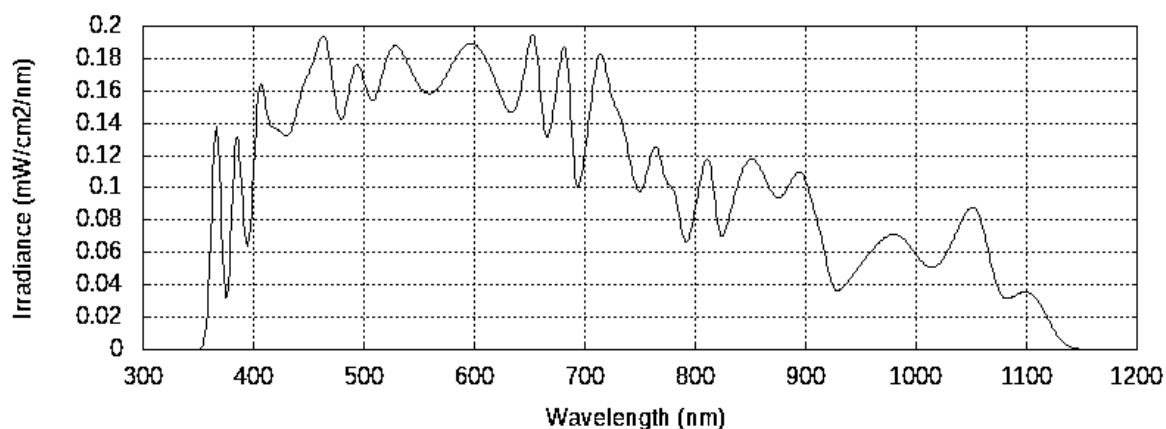


Figura 11. Espectro de radiación AM 1.5 G 1.1 *suns* usado en el simulador solar PICO G2V®.

Consideraciones para los diferentes experimentos fotoelectroquímicos:

- Voltametría cíclica (CV / *Cyclic Voltamperometry*)

Todos los experimentos se realizaron en una ventana de potencial de -0.5–0.7 V vs. Ag/AgCl/KCl sat. a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

- Voltametría lineal (LSV / *Linear Sweep Voltamperometry*)

Todos los experimentos se realizaron en sentido catódico en una ventana de potencial de -0.5 a 0.7 V vs.. Ag/AgCl/KCl sat. a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

EL experimento con iluminación interrumpida se realizó con cortes de 4 segundos cada uno durante el tiempo que dura el experimento, comenzando con un tiempo de reposo de 10 s.

- Cronoamperometría (CA / *Chronoamperometry*)

Los experimentos de CA se realizaron a un potencial impuesto de -0.4 V vs. Ag/AgCl/KCl sat. La interrupción de la fuente de luz se realizó en cortes de 90 segundos.

- Potencial de circuito abierto (OCP / *Open Circuit Potential*)

Los experimentos de OCP se realizaron con 10 min de estabilización, seguidos de 10 minutos bajo irradiación del simulador solar, y finalmente 10 minutos en oscuridad.

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los experimentos de EIS se realizaron con 20 pasos de potencial dentro de la ventana establecida, con los cuales se determinaron los rangos de frecuencias en los que se puede modelar la ecuación de Mott–Schottky. La discriminación de los datos se describe en la sección 4 de los anexos.

VI. RESULTADOS

Los resultados del análisis fotoelectroquímico se presentan todos bajo las siguientes condiciones dentro de la celda electroquímica. El *pH* del electrolito KHCO_3 0.3 M se cuantificó con un valor de 9.21, el cual se mantuvo constante después de haber realizado las pruebas PEC, garantizando la estabilidad del electrolito durante las mediciones fotoelectroquímicas.

Por otra parte, se muestra la expresión usada para la conversión del electrodo de Ag/AgCl KCl sat. al electrodo de RHE [99]:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.210 \text{ V} + (0.0591 \text{ V} \times pH) \dots (11)$$

Sustituyendo con el valor de *pH* de 9.21 del electrolito se obtiene la expresión que se usó para hacer la conversión de unidades a RHE:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.754 \text{ V} \dots (12)$$

VI.1. PARTE I: Variación de la proporción de Cu y Bi con respecto al Ti

Se sintetizaron los electrodos correspondientes a esta parte de la experimentación (**figuras 12 y 13**) de acuerdo con el diseño experimental (**página 35**). Posteriormente se realizaron las siguientes caracterizaciones: potencial a circuito abierto, voltametrías cíclicas y lineales, difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido acoplado a la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva. El objetivo de este apartado experimental fue determinar la proporción de Ti, Cu y Bi más prometedora para posteriormente explorar a detalle su síntesis en la siguiente parte de la experimentación (Parte II).

Las áreas de los electrodos se determinaron con la ayuda de un software a partir de fotografías tomadas.



Figura 12. Fotografía de los electrodos sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos correspondiente a la parte I-1.

Tabla 12. Áreas de los electrodos sintetizados en la parte I-1.

Electrodo	25CBO			50CBO			75CBO		
Réplica	M1	M2	M3	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Área (cm ²)	0.896	0.952	0.942	1.112	1.01	0.925	0.757	0.974	0.895

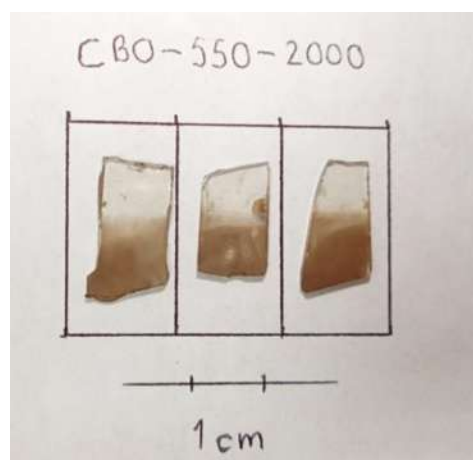
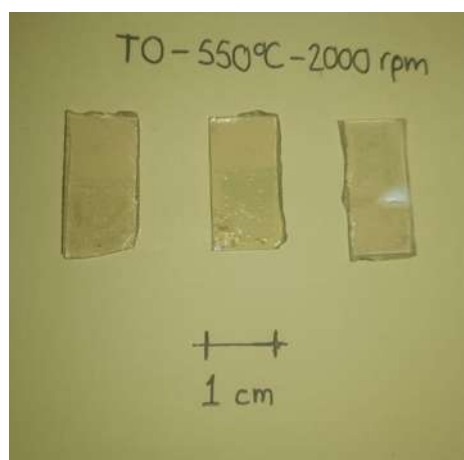


Figura 13. Fotografía de los electrodos sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos correspondiente a la parte I-2. Izquierda: electrodos de TO. Derecha: electrodos de 100CBO.

Tabla 13. Áreas de los electrodos sintetizados en la parte I-2 (**Figura 13**).

Electrodo	TO (izquierda)			100CBO (derecha)		
Réplica	M1	M2	M3	M1	M2	M3
Área (cm ²)	0.988	1.044	0.692	0.878	0.668	0.784

VI.1.1. Potencial a circuito abierto (OCP)

La primera prueba electroquímica que se realizó a los electrodos fue la medición del fotopotencial mediante la caracterización de potencial a circuito abierto irradiado con luz interrumpida. La caracterización de OCP se realizó en intervalos de 10 minutos, esto es: 10 minutos en oscuridad, 10 minutos bajo irradiación lumínica, y finalmente 10 minutos en oscuridad.

Los electrodos compuestos de Ti, Cu y Bi, al igual que el electrodo de Cu y Bi (100CBO) muestran una respuesta de fotopotencial positivo (**figura 15**), lo cual es indicativo de un semiconductor de tipo *p*, mientras que el electrodo de TiO_2 (TO) muestra una respuesta de fotopotencial negativo, propio de un semiconductor de tipo *n* (**figura 14**). La respuesta de fotopotencial positivo solamente puede ser atribuida a óxidos de Cu y al CuBi_2O_4 , dado que los óxidos mixtos de Bi y Ti presentan una respuesta fotoelectroquímica anódica, propia de semiconductores de tipo *n* [71], [106], [107].

De acuerdo con los resultados obtenidos de la prueba de OCP a los 3 electrodos compuestos de Ti–Cu–Bi, el electrodo que presenta mayor actividad fotocatalítica es el de 75CBO, con aproximadamente el 85% del fotopotencial obtenido para el electrodo de 100CBO.

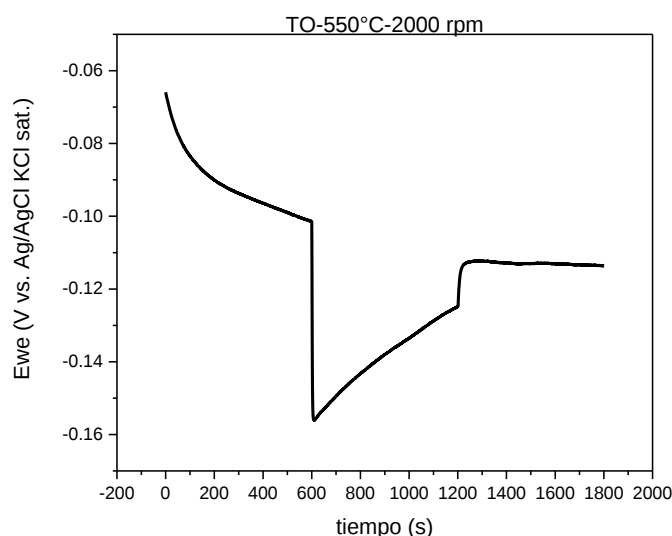


Figura 14. Potencial a circuito abierto del electrodo TO–550–2000 bajo condiciones de interrupción de luz.

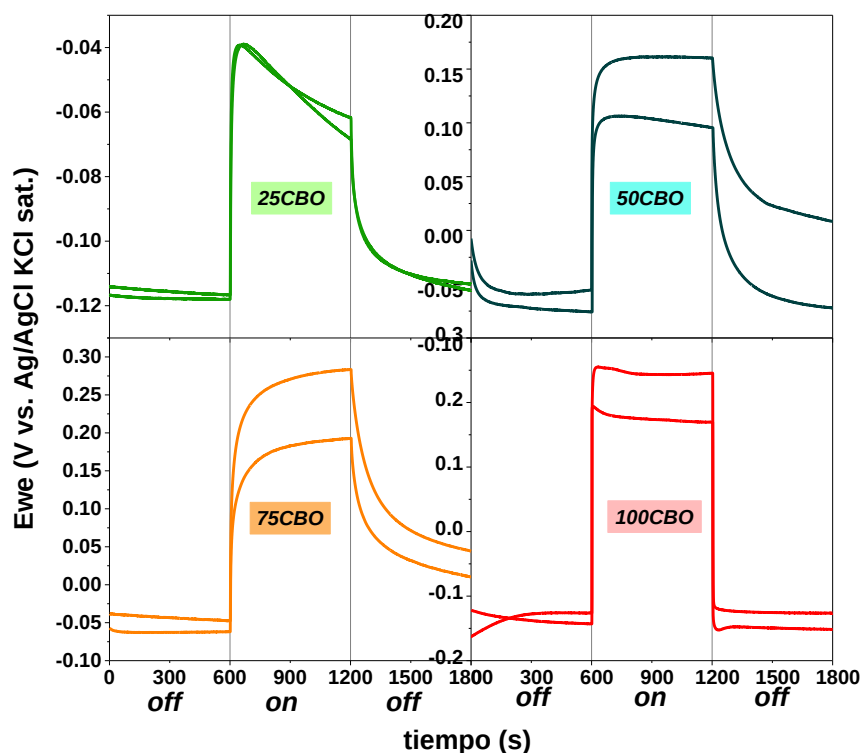


Figura 15. Potencial a circuito abierto de los electrodos por duplicado de composición 25, 50, 75 y 100 CBO bajo condiciones de interrupción de luz. 10 minutos en oscuridad, 10 minutos en iluminación, y 10 minutos en oscuridad.

La respuesta obtenida en el OCP se relaciona directamente con una mayor actividad fotocatalítica. En la **figura 16** se observa un incremento en el fotopotencial a medida que aumenta la cantidad de Cu y Bi en los electrodos.

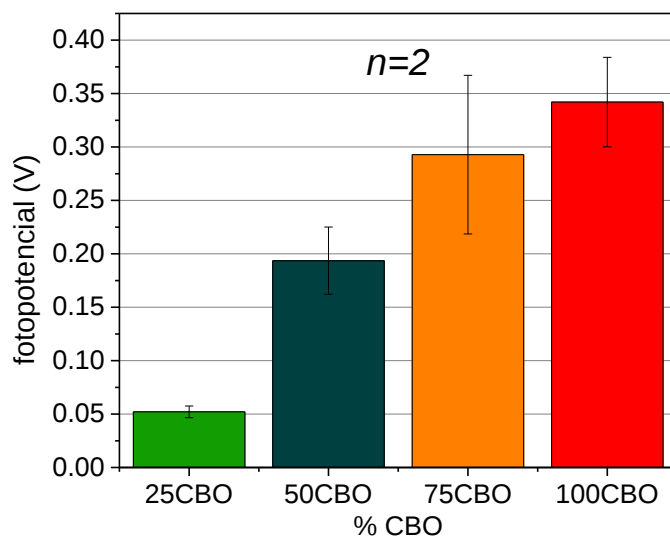


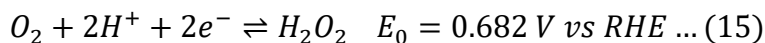
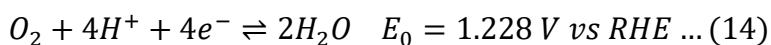
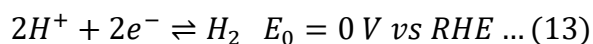
Figura 16. Fotopotencial catódico de los electrodos de composición 25, 50, 75 y 100% CBO obtenido a partir de la **figura 15**.

VI.1.2. Voltametría Cíclica (Cyclic Voltamperometry/CV)

Se desarrolló una caracterización por voltametría cíclica con el fin de determinar la ventana de potencial del electrodo, es decir, las barreas anódica y catódica. Se determinó que la ventana de potencial en la que el electrodo mantiene un comportamiento estable es de -0.450 a 700 mV para los electrodos TO, 25CBO, 50CBO y 75CBO, mientras que para el electrodo de 100CBO la ventana de potencial es más pequeña; de -0.400 a 500 mV. Estas ventanas de potencial definen el límite anódico y catódico del electrodo. Fuera de estos límites ocurren las reacciones de evolución del electrolito.

Realizando la conversión al electrodo de RHE de acuerdo con la ecuación 12: $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.754 V$. De esta forma, las ventanas de potencial obtenidas son de 0.304 a 1.454, y de 0.354 a 1.254 V vs. RHE.

En la **figura 18–a** se observa una reacción de reducción alrededor de -100 mV vs. Ag/AgCl/KCl sat. (i. e. 0.654 V vs. RHE) para todos los electrodos excepto para el electrodo TO, correspondiente al electrodo de dióxido de titanio. El fenómeno observado en el voltamograma puede ser atribuido a un fenómeno no Faradaico o a reacciones de evolución del medio como la reducción de O_2 o de H^+ . Para dilucidar la reacción de reducción que se está llevando a cabo, se revisaron los potenciales estándar de reducción de las especies susceptibles de reducción–oxidación presentes en el electrolito [108]:



Por todo lo anterior, se deduce que la reacción observada después de los 0.654 V vs. RHE debe corresponder a la reacción de reducción de oxígeno, pues se encuentra más cercana al valor reportado de 0.682 V vs. RHE (**ecuación 15**) bajo las condiciones experimentales aquí establecidas.

Para comprobar esto, se realizó un experimento de voltametría cíclica a un solo electrodo de composición 75CBO bajo distintas condiciones del electrolito. Se

observó que la señal de reducción en el voltamograma es independiente de la presencia de oxígeno disuelto en el electrolito, ya que no se observaron diferencias significativas en los voltamogramas obtenidos burbujeando aire y nitrógeno en la celda electrolítica.

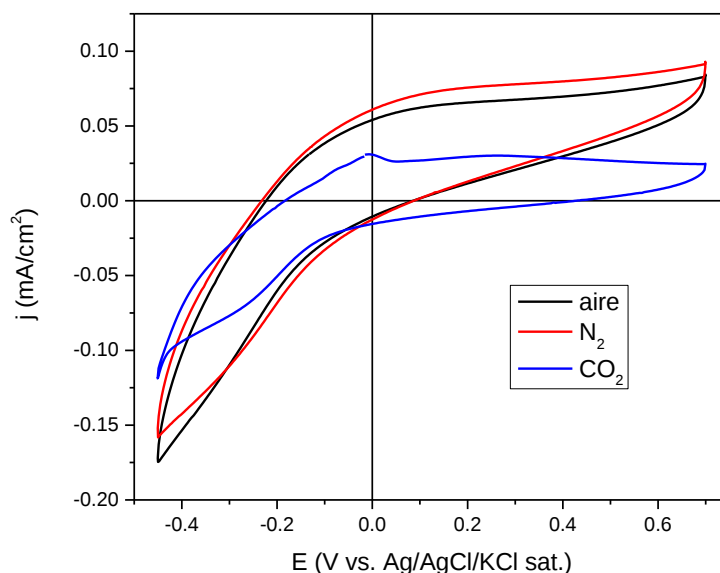
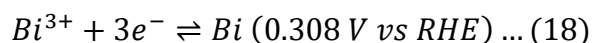
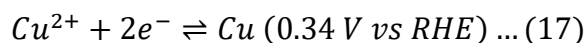
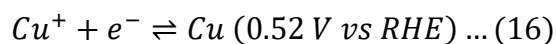


Figura 17. Voltametrías cíclicas del electrodo de composición 75CBO-550°C-2000 rpm en a) aire (negro), b) N₂ (rojo) y c) CO₂ (azul). Velocidad de barrido: 100 mV/s, E_i=0 vs. E_{OC}, electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO₃ 0.3 M como electrolito soporte.

Sin embargo, el hecho de burbujear el electrolito con N₂ reduce el valor de la pendiente atribuida a la reducción de oxígeno (**figura 17**). También se puede observar esta reducción de la pendiente en el experimento en el que se burbujeó CO₂. Además, el voltamograma de la CV con CO₂ en el electrolito muestra una señal de oxidación y un cambio pronunciado de la pendiente a -0.45 V, el cual se atribuye a una reacción de reducción de CO₂. Los potenciales de reducción para el Cu, Bi y Ti a pH=7 son los siguientes [108]:



En la **figura 18** se observa que el aumento en el área comprendida por los voltamogramas es proporcional al aumento del porcentaje de impurificantes de Cu y Bi, excepto para la muestra que no tiene dióxido de titanio. Esto es, la

interacción del sistema Ti–Cu–Bi tiene un efecto benéfico en la capacitancia, este efecto se observa en mayor nivel en el electrodo de composición 75CBO. El incremento en la capacitancia está relacionado con una mejor interacción entre la superficie del electrodo y el electrolito. Esta observación refuerza la idea de que los electrodos compuestos de CBO–TO mejoran la adsorción de las especies químicas presentes, en este caso, de las especies del KHCO_3 . Lo anterior resulta favorable para la reacción de reducción de CO_2 . De la **figura 4** se observa que a $\text{pH}=9$, las especies mayoritarias de la reacción de disociación de CO_2 son los bicarbonatos, de esta forma se puede garantizar que al saturar el electrolito con CO_2 , el equilibrio químico en el que se encuentra el sistema no se verá desplazado.

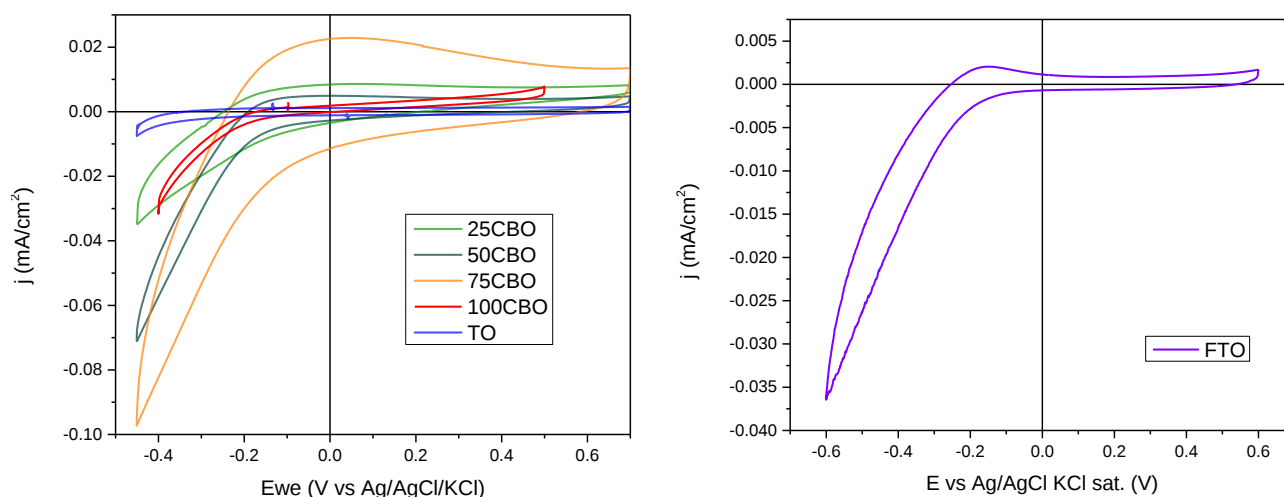


Figura 18. a) voltametría cíclica de electrodos calcinados a 550°C con distinta composición CBO–TO, b) voltametría cíclica de un electrodo de FTO calcinado a 550°C . Velocidad de barrido: 100 mV/s , $E_i=0$ vs. E_{OC} , electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

VI.1.3. Voltametría lineal (LSV)

Los experimentos de voltametría lineal se realizaron todos con una velocidad de barrido de 10 mV/s en dirección catódica. Los experimentos con luz interrumpida se realizaron con un tiempo de corte de 4 segundos. En todos los experimentos se burbujeó nitrógeno al electrolito para desplazar el oxígeno disuelto.

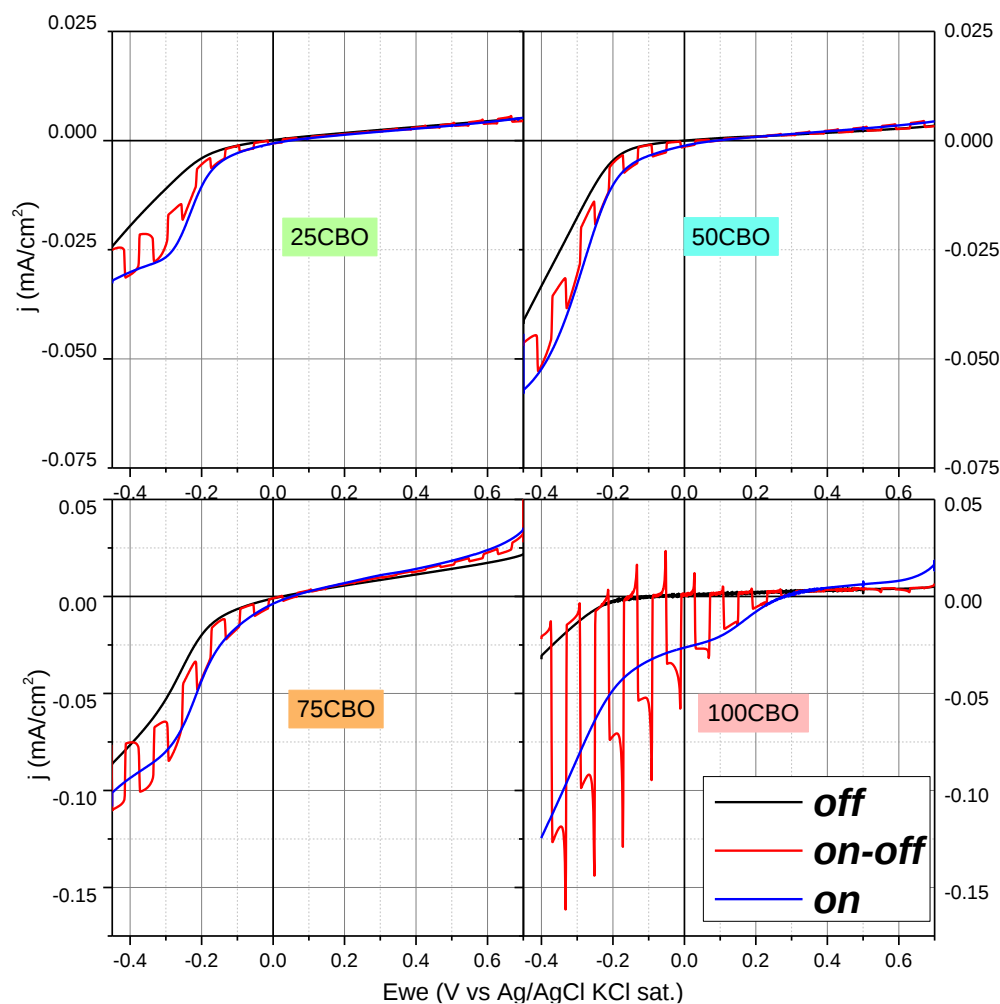


Figura 19. Voltametría lineal de electrodos con distinta composición CBO–Ti. Velocidad de barrido: 10 mV/s en dirección catódica, $E_i=1$ V vs. Ag/AgCl KCl sat., $E_f=-0.45$ vs. Ag/AgCl KCl sat., electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

En la **figura 19** se puede notar que, sin irradiación lumínica, los electrodos de 50CBO y 75CBO muestran una mayor respuesta de corriente catódica en comparación con los electrodos 25CBO y 100CBO, lo cual está directamente relacionado con una mejor actividad catalítica del electrodo en condiciones de oscuridad. En la **figura 19** se observa que la mayor fotocorriente la tiene el electrodo de 100CBO; sin embargo, para los electrodos compuestos de Ti–Cu–Bi, la mayor fotocorriente la obtiene el electrodo 75CBO. De manera general, se advierte un incremento en la fotocorriente proporcional al incremento en el porcentaje de CBO. Esta observación se justifica con el hecho de que a mayor cantidad de impurificantes de Cu y Bi, la formación del CuBi_2O_4 y óxidos de Cu se

ve favorecida, los cuales son semiconductores de tipo *p*, mientras que el resto de los posibles óxidos formados en el sistema (de titanio y de bismuto) corresponden a semiconductores de tipo *n*, los cuales no presentan respuesta de fotocorriente catódica.

En la **figura 20** se reporta la fotocorriente como la diferencia entre la corriente obtenida en condiciones de iluminación y la corriente obtenida en condiciones de oscuridad. La máxima fotocorriente obtenida de $-32.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se alcanza a -0.2382 V vs. Ag/AgCl KCl sat., o bien, a 0.5158 V vs. RHE con el electrodo de composición 75CBO. Comparando el valor obtenido con el material de CuBi_2O_4 sintetizado en [102] donde se alcanza una fotocorriente de $-54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, este electrodo representa el 60% de la fotocorriente. Por otra parte, el valor alcanzado por fotocátodos de CuBi_2O_4 puro en el presente trabajo es de $73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (**figura 19**).

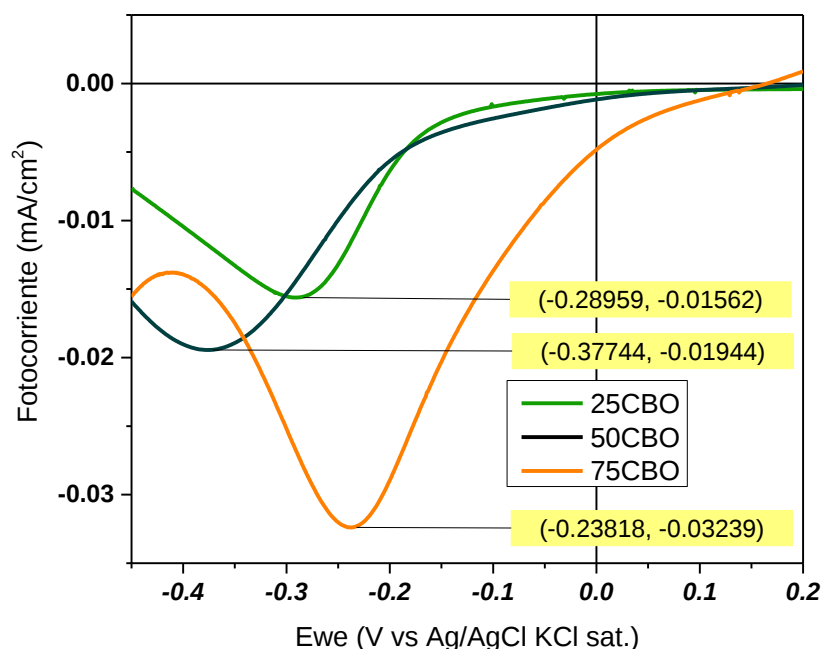


Figura 20. Fotocorriente de electrodos con composición 25, 50 y 75CBO. Obtenida a partir de la **figura 19**. Velocidad de barrido: 10 mV/s en dirección catódica, $E_i=1 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl KCl sat., $E_f=-0.45$ vs. Ag/AgCl KCl sat., electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

VI.1.4. Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction/XRD)

Continuando con la caracterización estructural del material, se discuten a continuación los difractogramas correspondientes a la **parte I** de la experimentación. En este análisis se espera encontrar señales de difracción correspondientes a óxidos de cobre, óxidos de bismuto, CuBi_2O_4 , TiO_2 y óxidos mixtos de Bi y Ti. De todos los óxidos mixtos de titanio y bismuto, solamente esperamos obtener el $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de acuerdo con la temperatura de calcinación elegida de 550°C y la transformación de fases del sistema Ti-Bi reportada en [109]; sin embargo, es posible la presencia de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en el material de acuerdo con lo reportado en [110].

El difractograma del polvo de composición 100CBO (**figura 21**) muestra señales de difracción principalmente de CuBi_2O_4 ($2\theta = 20.91, 28.03, 30.66, 32.5, 33.08, 33.23, 36.99, 37.60, 42.39, 45.25, 46.74, 49.98, 53.02, 54.80, 55.44$ y 57.89°) [2], y de Bi_2O_3 ($2\theta = 33.98, 35.06, 35.4, 35.88, 46.33, 48.62$ y 52.38°) [68].

En la muestra 75CBO–0P (**figura 21**) se observa que la señal de mayor intensidad pertenece al CuBi_2O_4 , mientras que la segunda señal que tiene mayor intensidad correspondiente al $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínico) disminuye su intensidad en comparación con la muestra 100CBO. Se observa también la prevalencia de la señal a 25.76° , la cual corresponde a $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sin embargo, también se podría tratar de titania mesoporosa (25.3°). El hecho de que en los electrodos 75CBO–0P y 100CBO se observen señales correspondientes al $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obedece a las razones molares planteadas en la **tabla 10**, ya que se ha reportado que la formación de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ocurre cuando la razón molar Bi/Ti en un sol precursor es de 0.4 [111].

A valores de $2\theta = 27.39$ y 30.14° se muestran señales que no se encuentran en el difractograma de 100CBO, las cuales corresponden al compuesto $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, aunque la señal a 27.39° podría ser atribuida a la titania en fase de rutilo (27.4°) [56]. Sin embargo, esta señal presenta mayor cristalinidad que las

respectivas señales observadas en las muestras 25CBO-0P y 50CBO-0P (**figura 21**), por lo que se concluye que se trata del $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La señal en 31.71° tampoco se observa en el difractograma de 100CBO, esta señal corresponde al $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, también observamos una señal a 46.27° , la cual También podría ser atribuida al $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (46.2°); sin embargo, el $m\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y el CuBi_2O_4 muestran señales a 46.3 , 46 y 46.7° [107], por lo que esta señal resulta indecidible.

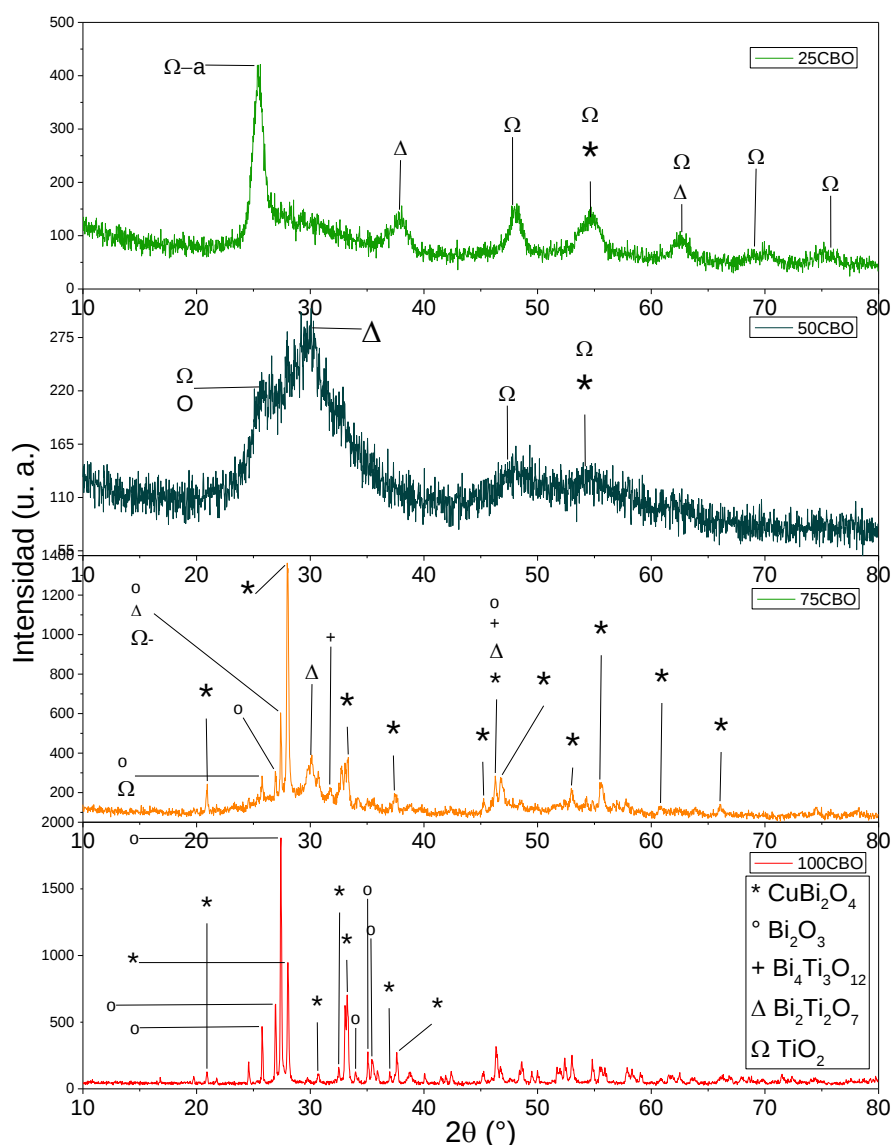


Figura 21. Difractograma obtenido del análisis de XRD de polvos con composición 25, 50, 75 y 100CBO sin P123 (0P) agregado durante la síntesis del sol, calcinados a 550°C.

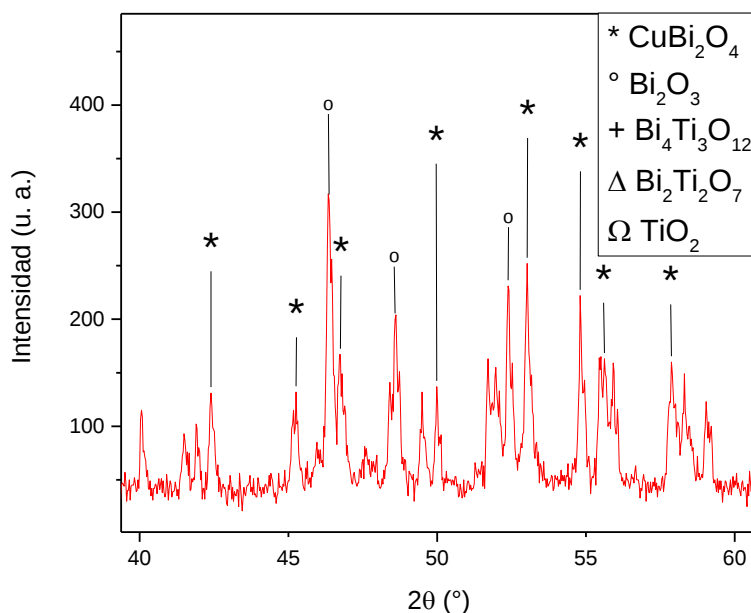


Figura 22. Magnificación del difractograma 100CBO-550.

En la muestra 50CBO-0P se observa de manera general una menor cristalinidad en el difractograma. Las señales en 25.75° , 48.06° y 54.5° corresponden a la titania mesoporosa [56]. Se observa también una señal con mayor intensidad a 29.93° , la cual se atribuye al $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

En la muestra 25CBO-0P, la señal con más intensidad corresponde a la Titania en fase anatasa, también se observan señales a 47.97° , 54.48° , 62.24° , 69.78° y 75.21° correspondientes a la titania. La señal a $2\theta = 38.01^\circ$ es cercana a la correspondiente señal para anatasa, sin embargo, es más cercana a la señal correspondiente al $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. La señal a 62° también podría ser atribuida a este compuesto, de igual manera, las señales a 55° y 70° podrían atribuirse al CuBi_2O_4 , ya que son cercanas a sus señales correspondientes [107]; sin embargo, el hecho de que se observe una baja cristalinidad en todas las señales del difractograma es indicativo de que la estructura del material ha sido alterada, lo cual se observa en materiales de dióxido de titanio mesoporosos sintetizados por la técnica EISA cuando se agrega P123 [55], [56], [104].

En la muestra 25CBO-1P (**figura 23**) se muestran las señales en $2\theta = 25.58^\circ$, 38.07° , 48.14° , 54.71° , 62.86° y 75.26° , correspondientes a la fase anatasa; sin

embargo, se observa un corrimiento de las señales que corresponde con lo reportado en electrodos de Titania con estructura mesoporosa usando la misma matriz polimérica durante la síntesis EISA [56]. Es importante mencionar que el CuBi_2O_4 presenta una señal en $2\theta = 54.71^\circ$; sin embargo, de estar presente el CuBi_2O_4 , se esperaría que esta señal tuviera una mejor definición, *i. e.*, menos ancha. El $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ también presenta una señal a 38° , por lo que esta señal también podría ser indistinguible en caso de encontrarse presente este compuesto. Según lo reportado en [111], la impurificación de la Titania con Bi presenta señales distinguibles para óxidos de Bi u óxidos de Ti y Bi cuando la razón molar Bi/Ti=0.4. En el caso de este electrodo, esta razón es de 0.098 (**Tabla 9**).

En la muestra 50CBO–1P (**figura 23**) se distinguen las señales a 26.14 , 38.07 y 48.14° propias de la titania, aunque con menor intensidad que en la muestra de 25CBO–1P. Se observa una señal a 30.048° con una mayor intensidad que el resto de las señales, lo cual implica una mayor cristalinidad. Esta señal corresponde al $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Esta señal presenta mayor cristalinidad cuando se agrega el P123 en comparación con su correspondiente sin P123. De esto se puede concluir que la microestructura del material cambia cuando se agrega el P123 y segrega a la fase cristalina de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

En la muestra 75CBO–1P (**figura 23**) se observa de manera general una mayor intensidad en todas las señales y una mayor cristalinidad. Se observan señales a $2\theta = 20.85$, 28.00 , 37.40 , 38.8 , 46.80 , 52.9 , 55.50 y 57.05° , las cuales corresponden al CuBi_2O_4 [2]. La señal a $2\theta = 46.8^\circ$ podría deberse a un corrimiento de la señal de Titania. La segunda señal con más intensidad se encuentra a $2\theta = 30.05^\circ$, la cual también se presenta en 50CBO–1P, aunque con mayor intensidad. La tercera señal con mayor intensidad se encuentra a 32.79° , la cual corresponde a la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [68]. Se observa también una señal muy cercana que se distingue muy poco de esta, la cual se encuentra a 33.31° , esta es una señal de difracción del CuBi_2O_4 . La señal a $2\theta = 31.68^\circ$

corresponde al compuesto $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Las señales a $2\theta = 23.33$ y 35.5° corresponden a la fase monoclinica del Bi_2O_3 [81].

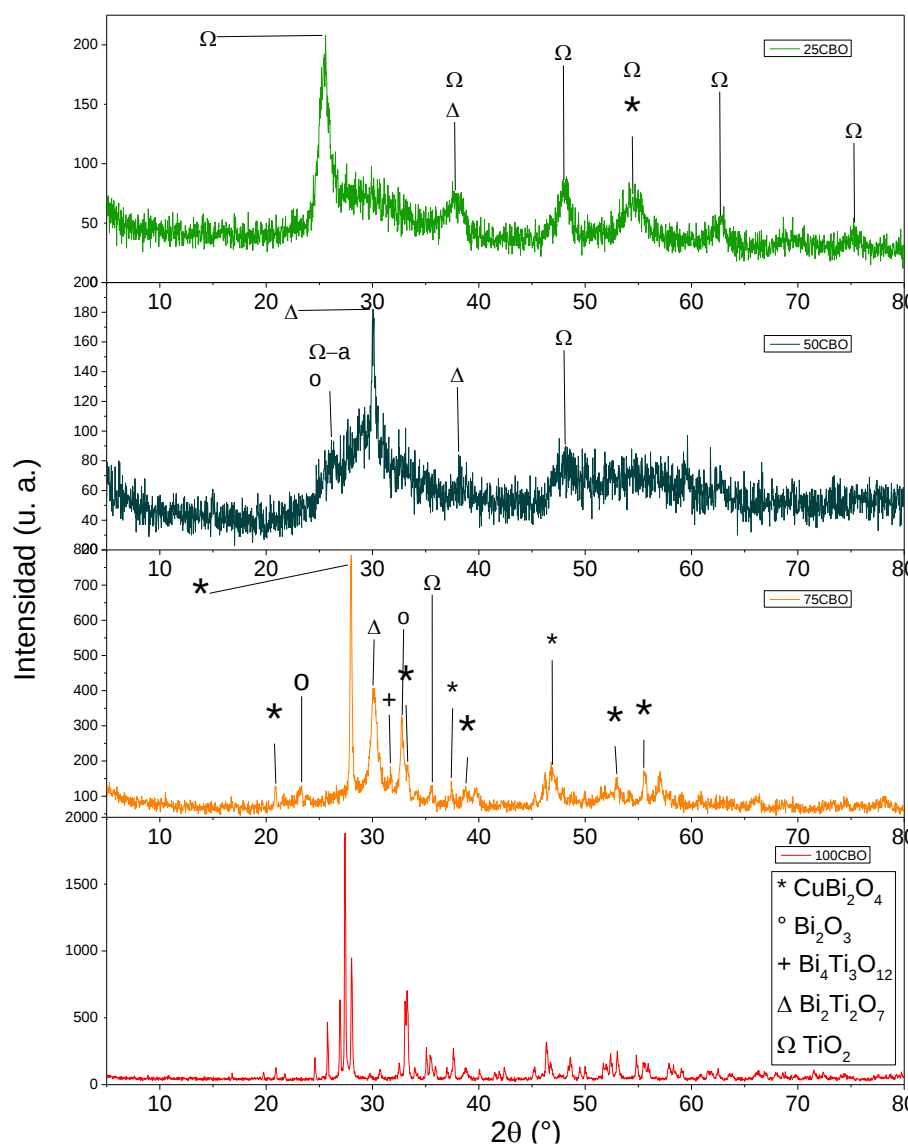


Figura 23. Difractograma obtenido del análisis de XRD de polvos con composición 25, 50, 75 y 100CBO con P123 (1P, excepto para la muestra 100CBO, la cual se sintetiza sin P123) agregado durante la síntesis del sol, calcinados a 550°C .

Continuamos con la discusión de difracción de rayos X con los electrodos antes de las pruebas PEC. Las difracciones con mayor intensidad en el electrodo 100CBO corresponden con las señales esperadas para el CuBi_2O_4 [2]; sin embargo, las señales a 30° corresponden de mejor manera con los valores esperados para Cu_2O y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. El pico a 51° puede ser asignado al FTO, el cual también se presenta en los resultados reportados en [89] para

electrodos de CuBi_2O_4 sobre FTO; sin embargo, para los electrodos 25CBO–1P, 50CBO–1P y 75CBO–1P, (**figura 24**), se observa que la intensidad de esta señal incrementa con el aumento en el porcentaje de Ti, señal que también ha sido reportada por [112] para el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 51.1° , por lo que se plantea la posibilidad de la formación de este compuesto. Resulta interesante la señal a $2\theta = 21.87^\circ$ que se presenta únicamente en el electrodo 50CBO–1P (**figura 24**), la cual también puede asociarse al $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

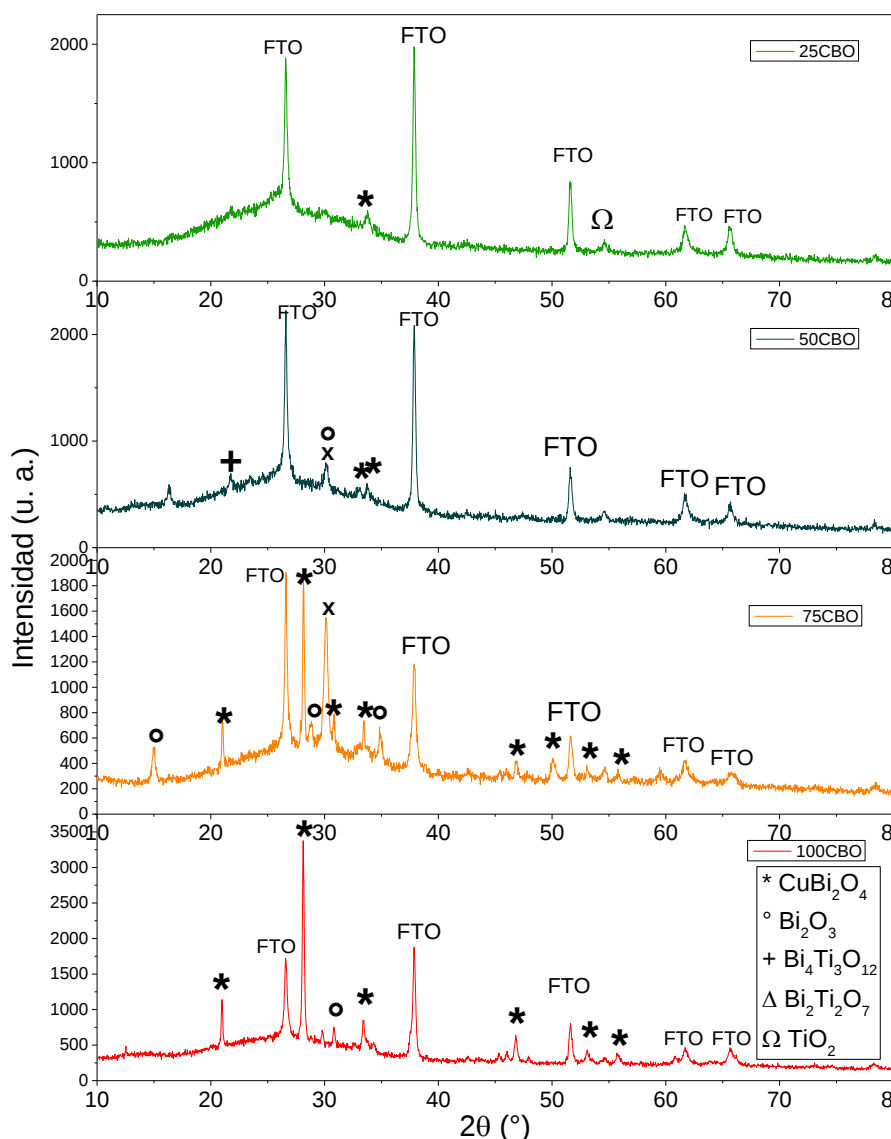


Figura 24. Difractograma obtenido del análisis de XRD de electrodos antes de las pruebas PEC con composición 25, 50, 75 y 100CBO con P123 (1P, excepto para la muestra 100CBO, la cual se sintetiza sin P123) agregado durante la síntesis del sol, calcinados a 550°C y depositados a 2000 rpm.

En el electrodo de 75CBO–1P (**figura 24**) se observa una señal de alta intensidad en $2\theta = 30.1^\circ$, correspondiente a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, se observan también otras señales en 15° , 28.7° y 34.8° correspondientes al Bi_2O_3 . Otro aspecto importante del difractograma es el cambio en la intensidad de la señal a $2\theta = 37.87^\circ$. La señal correspondiente al CuBi_2O_4 se encuentra a 37.7° , al igual que la señal para el TiO_2 en fase anatasa con estructura mesoporosa [56]. Si esta señal correspondiera únicamente al CuBi_2O_4 , se observaría un decremento proporcional con la disminución de la cantidad de Cu y Bi. No obstante, se observa que la intensidad de esta señal disminuye para el electrodo 75CBO–1P (**figura 24**) con respecto al 100CBO, lo cual está de acuerdo con la disminución de Cu y Bi en el electrodo 75CBO–1P, sin embargo, para el electrodo 50CBO–1P (**figura 24**), la intensidad aumenta, lo cual está en desacuerdo con lo planteado. De esta forma, también podemos atribuir esta señal a la anatasa. En conclusión, se muestra un efecto combinado de la intensidad de la señal a este valor de 2θ .

VI.1.5. Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM–EDX)

La caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con el equipo JEOL® modelo JSM 7600F. Las condiciones de emisión se muestran en las imágenes obtenidas. Los electrodos analizados mediante SEM fueron 25CBO–550–1P, 75CBO–550–1P y 100CBO–550. Además, se realizó un análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva local (EDX) para determinar la composición de los electrodos.

De acuerdo con los resultados de la **tabla 14**, las zonas 1 y 2 muestran un alto porcentaje de estaño, lo cual se debe a que la una película delgada permite el paso de los electrones hacia la superficie de FTO, mientras que la zona 3 tiene un bajo porcentaje de estaño. También se observa que la zona 3 tiene el mayor porcentaje de Ti, aunque también posee el mayor porcentaje de bismuto. Esta observación, en conjunto con las señales obtenidas en los espectros de difracción

de rayos X evidencian la posible presencia de óxidos de titanio y bismuto propuestos en el análisis de XRD (página 63).

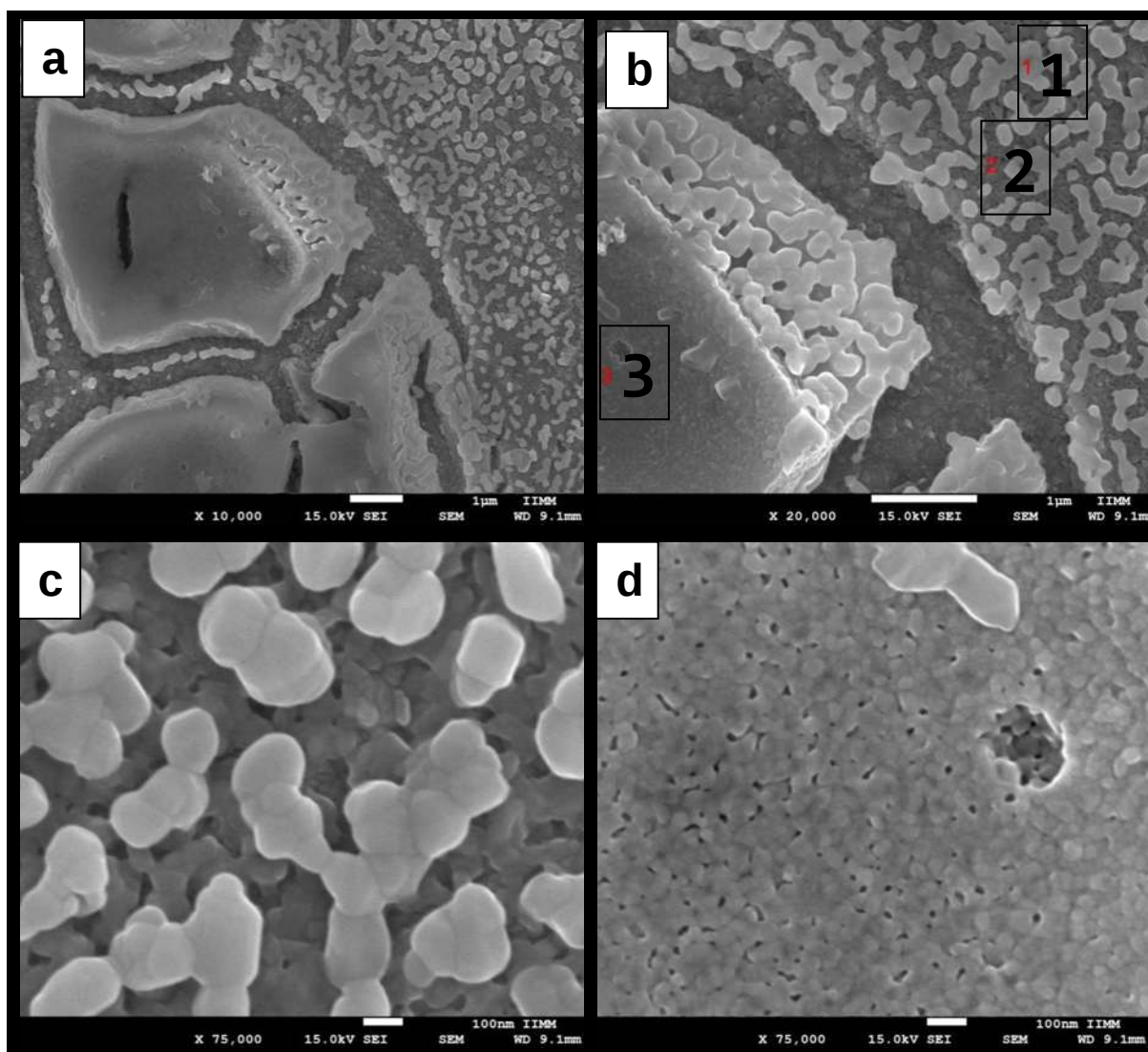


Figura 25. Imágenes SEM del electrodo 25CBO en distintas zonas a: a) 10 000 aumentos, b) 20 000 aumentos, c) zona 2, 75 000 aumentos y d) zona 3, 75 000 aumentos.

De la **figura 25-b** se identificaron 3 zonas. Las zonas 1 y 2 se observa en **25-c**, mientras que la zona 3 se muestra en **25-d**. En la zona 3-**figura 25** se observa que se dificulta el paso de los electrones hacia el sustrato de FTO, esto se justifica con la menor concentración de átomos de oxígeno y estaño registrados en el análisis EDX. En las zonas 1 y 2 se registran átomos de silicio (correspondientes al FTO), lo cual no ocurre en la zona 3. Por otra parte, la zona 1 es la más cercana a la proporción atómica entre Cu y Bi establecida en la metodología ($\text{Cu/Bi}=0.5$). A

esta zona se le puede atribuir la presencia de fases segregadas de CuBi_2O_4 , lo cual se encuentra de acuerdo con los objetivos planteados. La zona 2 (**figura 26–b**) presenta la proporción entre el Cu y Bi más cercana a la esperada teóricamente de $\text{Cu/Bi}=0.5$ (**tabla 10**); sin embargo, también es la zona que presenta la mayor proporción de Ti. Esta zona también presenta la menor concentración de átomos de estaño. De manera general, el análisis de EDX para esta muestra presenta la mayor cantidad de señales de estaño en las 3 zonas. Con esto se concluye que esta muestra es la que más permite el paso de electrones hasta la superficie del sustrato.

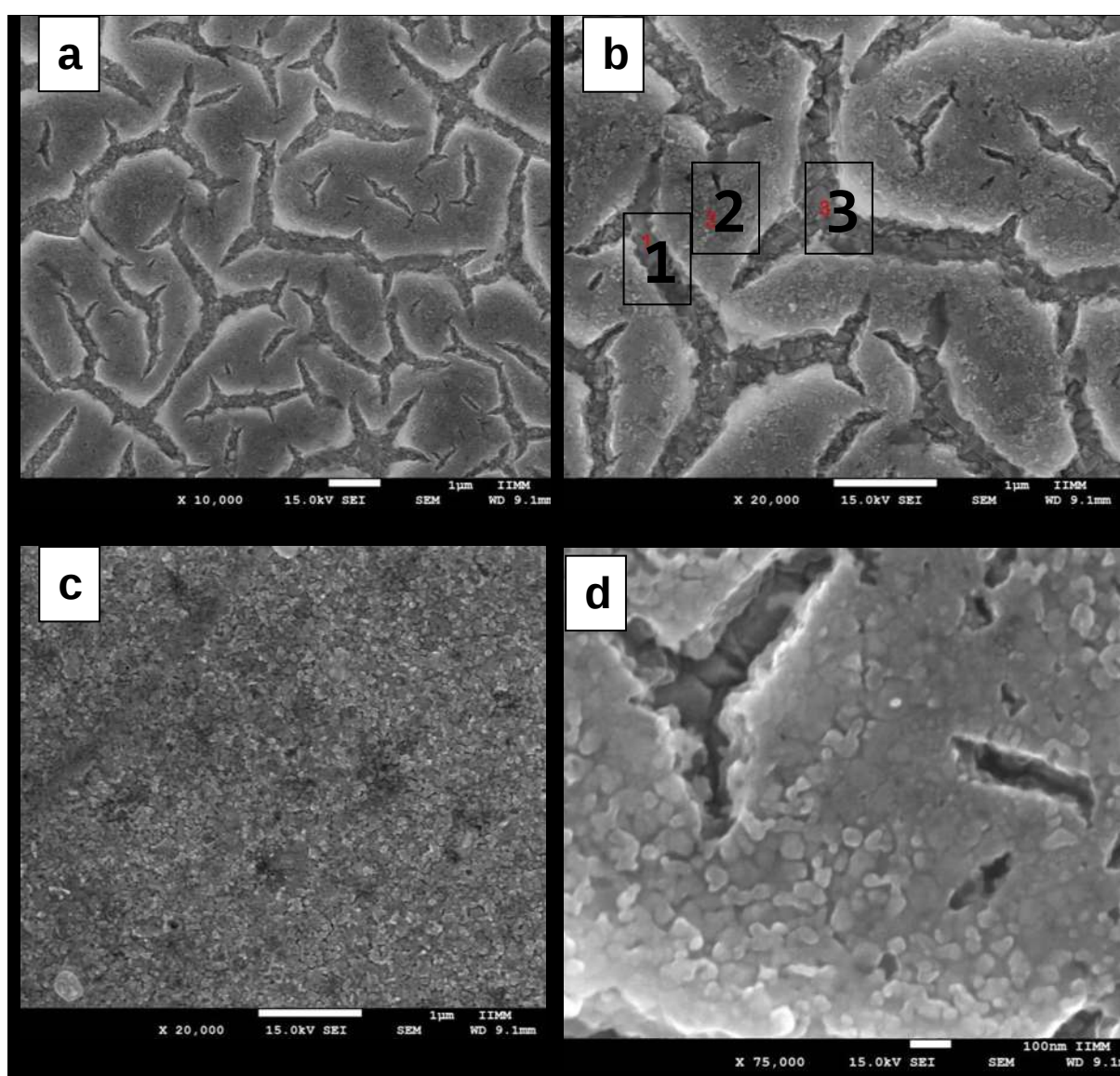


Figura 26. Imágenes SEM del electrodo 75CBO en distintas zonas a: a) 10 000 aumentos, b) y c) 20 000 aumentos, y d) 75 000 aumentos.

Tabla 14. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 1, 2 y 3, **figura 25–b** del electrodo 25CBO–550–1P.

	25CBO–1		25CBO–2		25CBO–3	
Elemento	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)
C	13.04	0.10	12.25	0.09	8.96	0.07
O	31.63	0.25	30.80	0.25	18.78	0.17
Si	8.48	0.16	10.56	0.20	0.00	0.00
Cu	5.44	0.43	1.83	0.29	5.98	0.42
Sn	21.21	1.09	23.52	1.21	1.21	0.20
Bi	13.85	1.36	11.56	1.18	22.69	2.34
Ti	6.35	0.21	9.46	0.27	42.38	1.05

Tabla 15. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 1, 2 y 3, **figura 26–b** del electrodo 75CBO–550–1P.

	75CBO–1		75CBO–2		75CBO–3	
Elemento	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)
C	12.53	0.12	12.64	0.11	16.23	0.13
O	27.25	0.22	37.61	0.35	28.73	0.25
Na	2.41	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	17.74	0.32	9.02	0.20	17.63	0.35
Cl	3.09	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	32.09	1.68	21.01	1.31	33.66	1.96
Bi	0.94	0.20	1.56	0.26	0.54	0.17
Ti	3.94	0.17	14.87	0.48	2.72	0.15
Cu	0.00	0.00	0.88	0.24	0.50	0.24
N	0.00	0.00	2.42	0.12	0.00	0.00

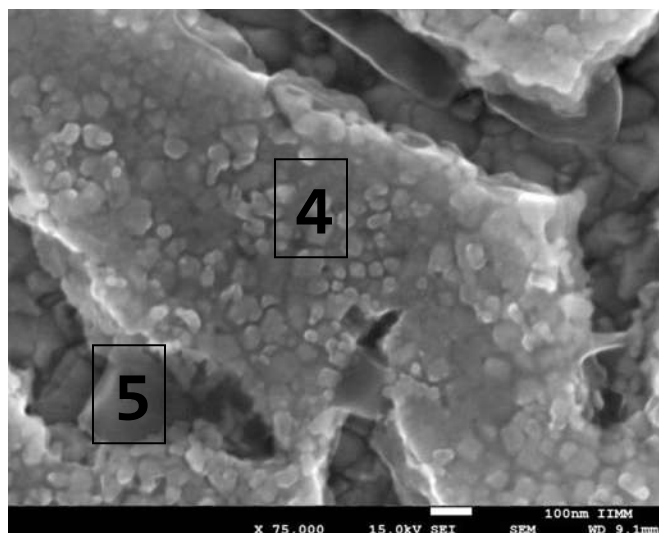


Figura 27. Imagen SEM a 75 000 aumentos de una zona semejante a la imagen de la **figura28–d** del electrodo de 75CBO.

Tabla 16. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 4 y 5, **figura 27** del electrodo 75CBO–550–1P.

Elemento	75CBO–4		75CBO–5	
	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)
C	13.46	0.12	16.43	0.13
O	39.66	0.39	27.61	0.23
Si	6.68	0.17	16.90	0.31
Ti	16.87	0.56	5.73	0.21
Sn	19.61	1.31	29.48	1.53
Bi	2.37	0.37	1.04	0.20
Cu	1.34	0.27	1.25	0.26
Cl	0.00	0.00	1.55	0.07

La morfología obtenida en el electrodo 100CBO–550–2000 (**figura 28**) es semejante a la reportada en trabajos similares [75], [89], [113], [114] en electrodos de CuBi_2O_4 .

Se deduce que la zona 1-**figura 28** es la que se encuentra más próxima al FTO debido a que se registran porcentajes atómicos altos tanto para el silicio como para el estaño. En esta zona también se observa una mayor desproporción entre

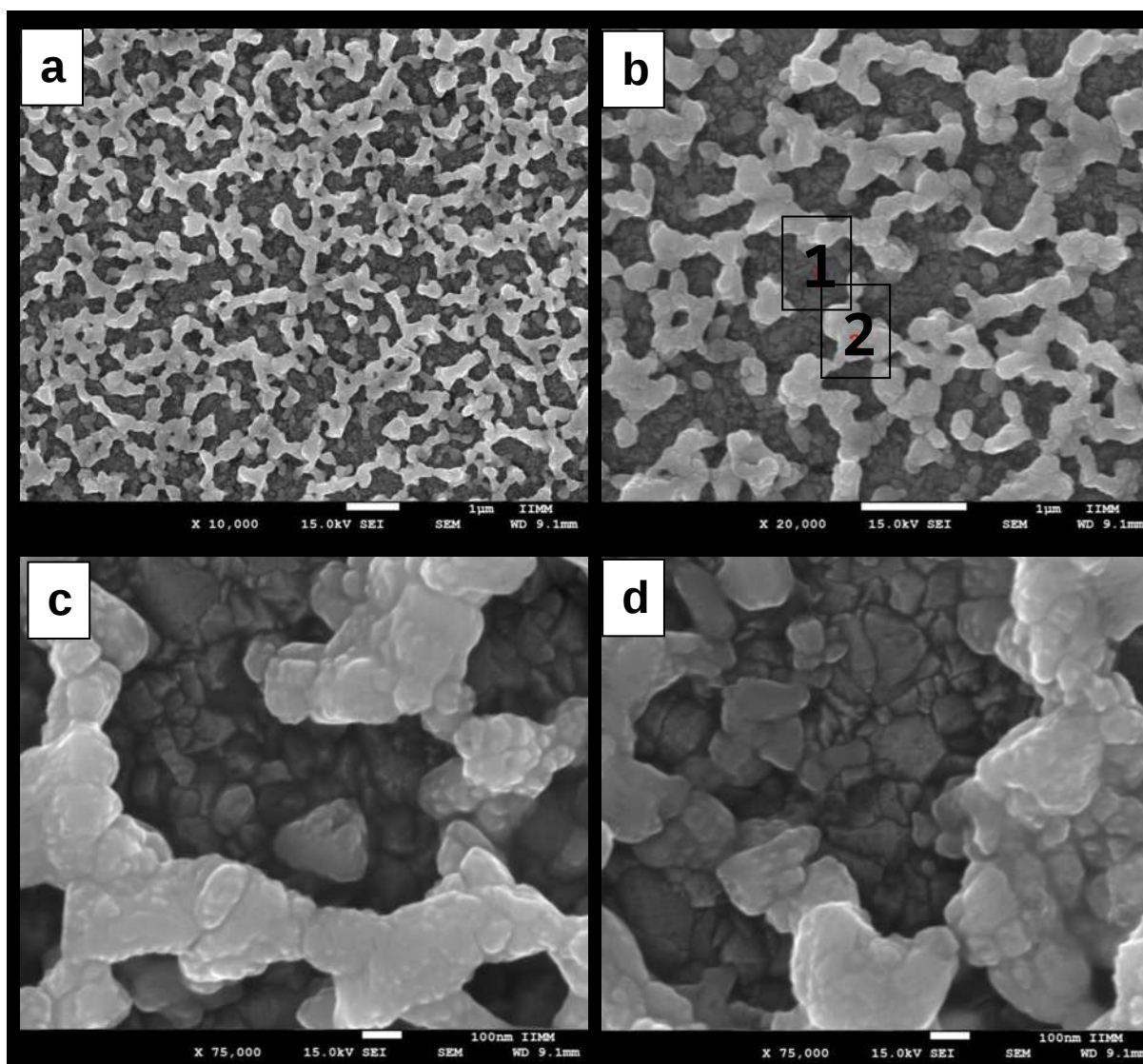


Figura 28. Imágenes SEM del electrodo 100CBO-550-2000 en distintas zonas a: a) 10 000 aumentos, b) 20 000 aumentos, c) y d) 75 000 aumentos.

Tabla 17. Análisis elemental de dispersión de energía localizada de las zonas 1 y 2, figura 28-b del electrodo 100CBO-550-2000.

Elemento	Zona 1		Zona 2	
	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)	% atómico	Error absoluto [%] (1 sigma)
C	26.07	0.18	23.37	0.15
O	17.85	0.17	30.51	0.26
Si	24.02	0.46	3.48	0.09
Sn	28.95	1.62	14.51	0.84
Bi	2.31	0.34	18.00	1.88
Cu	0.79	0.26	10.12	0.59

los átomos de Cu y Bi. Como consecuencia, se puede plantear que, durante el tratamiento térmico, el mecanismo de reacción promueve la formación de óxidos de Bi sobre la superficie de FTO. Siguiendo el razonamiento de la obtención de señales de mayor intensidad de los elementos que componen el FTO en la zona 1 en comparación con la zona 2, se concluye que los agregados presentan un crecimiento perpendicular al sustrato. En la zona 2 se observa una proporción de Cu y Bi más cercana a la planteada en la metodología (Cu/Bi=0.5).

Tabla 18. Porcentaje atómico ponderado para Ti, Cu, Bi y O de los experimentos de EDX realizados a los electrodos.

Electrodo-zona	Ti (% at.)	Cu (% at.)	Bi (% at.)	O (% at.)
25CBO-1	11.08	9.50	24.18	55.24
25CBO-2	17.63	3.42	21.55	57.40
25CBO-3	47.18	6.66	25.26	20.90
75CBO-1	12.26	0.00	2.94	84.81
75CBO-2	27.07	1.60	2.83	68.49
75CBO-3	8.37	1.53	1.67	88.43
75CBO-4	28.00	2.22	3.94	65.84
75CBO-5	16.09	3.51	2.91	77.49
100CBO-1	0.00	3.79	11.02	85.18
100CBO-2	0.00	17.26	30.70	52.04

Tabla 19. Razones atómicas a partir de la **tabla 18**.

	Cu/Ti	Bi/Ti	Cu/Bi	$\frac{Cu + Bi}{Ti}$	$\frac{Ti}{Cu + Bi + Ti}$	$\frac{Cu}{Cu + Bi + Ti}$	$\frac{Bi}{Cu + Bi + Ti}$
25CBO-1	0.86	2.18	0.39	3.04	0.25	0.21	0.54
25CBO-2	0.19	1.22	0.16	1.42	0.41	0.08	0.51
25CBO-3	0.14	0.54	0.26	0.68	0.60	0.08	0.32
75CBO-1	0.00	0.24	0.00	0.24	0.81	0.00	0.19
75CBO-2	0.06	0.10	0.57	0.16	0.86	0.05	0.09
75CBO-3	0.18	0.20	0.92	0.38	0.72	0.13	0.14
75CBO-4	0.08	0.14	0.56	0.22	0.82	0.06	0.12
75CBO-5	0.22	0.18	1.21	0.40	0.71	0.16	0.13
100CBO-1			0.34		0.00	0.26	0.74
100CBO-2			0.56		0.00	0.36	0.64

VI.2. PARTE II: Experimentación con electrodos de composición 75CBO

De acuerdo con la parte I de la experimentación, en esta sección se sintetizaron y caracterizaron electrodos con la composición de Ti, Cu y Bi previamente elegida de la parte I de la experimentación (75% CBO) (**figura 29**). Las caracterizaciones realizadas para estos electrodos fueron: espectroscopía UV-vis, micrografías ópticas con microscopio digital, espectroscopía RAMAN, difracción de rayos X, voltametrías cíclicas y lineales, y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Tabla 20. Áreas de los electrodos sintetizados en la parte II.

1000 rpm			1500 rpm			2000 rpm			A (cm ²)
1.154	0.953	1.095	1.23	1.081	0.985	1.082	1.04	1.207	0P-500
1.058	1.061	1.041	1.07	1.004	1.071	1.109	1.088	1.145	0P-550
1.056	1.005	1.16	0.936	1.005	1.057	0.99	0.907	1.138	1P-500
1.071	1.032	1.304	1.109	1.07	0.901	0.818	1.038	0.952	1P-550

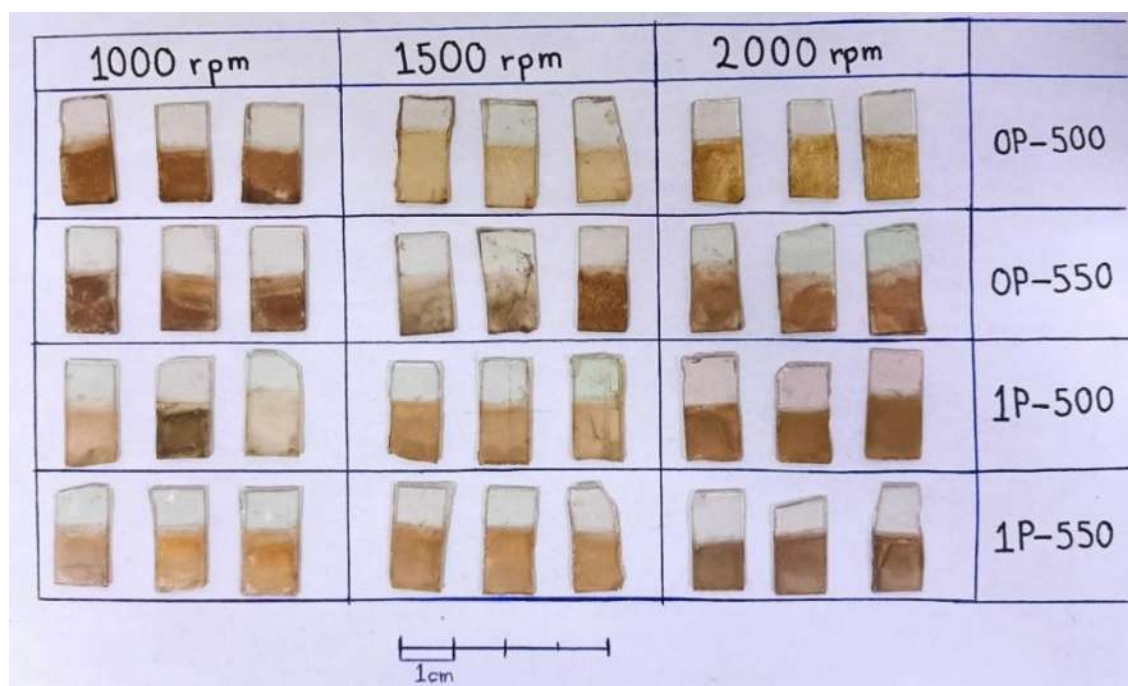


Figura 29. Fotografía de los electrodos sintetizados de acuerdo con el diseño de experimentos correspondiente a la parte II.

VI.2.1. Espectroscopía UV-vis

Los experimentos de absorbancia se realizaron con el equipo de ALS® SEC2000 UV/VIS spectrometer. El *bandgap* óptico se calculó por el método de Tauc para el modelo de transición directa mediante la ecuación 19:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \dots (19)$$

Sustituyendo con $\alpha h\nu = \frac{2.303}{l} (A)(E) \dots (20)$,

$$\left(\frac{2.303}{l} (A)(E) \right)^2 = A(E - E_g) \dots (21)$$

Las variables de la **ecuación 12** son A y E, dado que l es una distancia fija de la celda donde se realizaron los experimentos, ésta se mantuvo constante, y E_g es el valor que se pretende calcular. Ver **anexos** sección 1 para las demostraciones de las ecuaciones 20 y 28. Por lo anterior, podemos proponer una linealización en la ecuación 12:

$$(2.303(A)(E))^2 \left(\frac{1}{l^2} \right) = A(E - E_g) \dots (22)$$

N. B., $\frac{1}{l^2}$ es una constante dado que el tamaño de la celda es independiente del experimento. Como consecuencia, podemos definir una función $y(x)$ como sigue:

$$Y(x) = (2.303 (A)(E))^2 \left(\frac{1}{l^2} \right) \dots (23)$$

$$y(x) = Y(x)l^2 = (2.303 (A)(E))^2 \dots (24)$$

Donde $y(x)$ tiene unidades de $(eV)^2$. Si se requiriera conocer el valor exacto de $Y(x)$, solo habría que multiplicar por $\left(\frac{1}{l^2} \right)$. Definimos $x = E$,

$$\Rightarrow y(x) = (Ax - AE_g) \dots (25)$$

Sea x^* el intercepto en x , este será el valor de E_g . Es decir, cuando $y(x) = 0$,

$$0 = Ax^* - AE_g \dots (26)$$

$$x^* = E_g \dots (27)$$

E se calcula de acuerdo con la **ecuación 9**, de manera simplificada:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \dots (28)$$

La **figura 30-a** muestra un incremento en la absorbancia de los electrodos calcinados a 550 °C en comparación con aquellos calcinados a 500 °C. También se observa el mismo efecto en los electrodos sintetizados con P123 en comparación con aquellos sin el copolímero. Continuando con el desarrollo de esta idea, la **figura 30-b** muestra que los electrodos 75CBO–1500–500 tienen el mismo comportamiento de incrementar la absorbancia cuando el P123 es agregado durante la síntesis. En la **figura 30-b** se observa que los electrodos sin P123 presentan mayor absorbancia que aquellos que no tienen P123 a longitudes de onda entre 300 y 400 nm, mientras que los electrodos con P123 tienen mayor absorbancia en la región visible (400 a 700 nm).

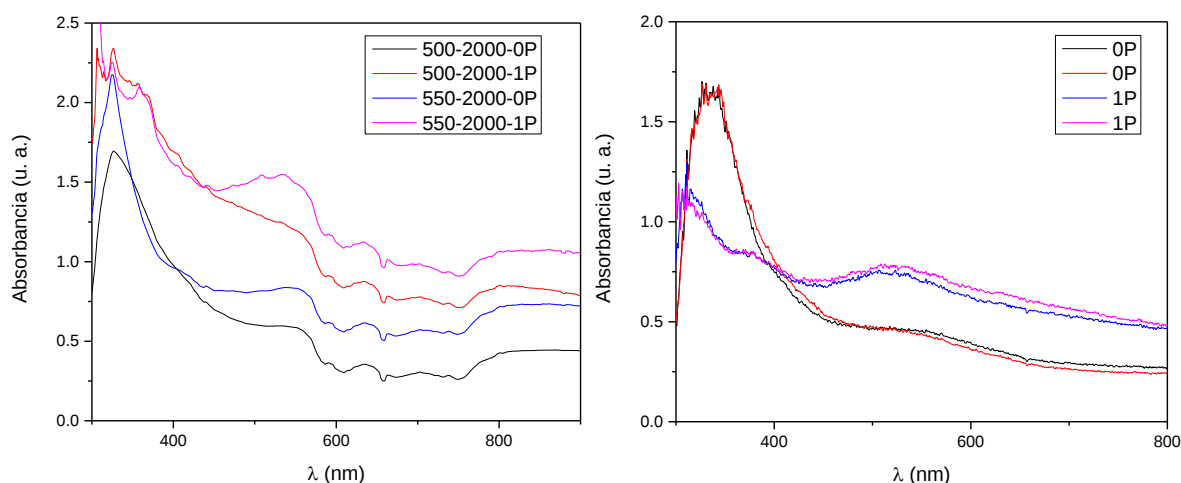


Figura 30. a) espectro de absorbancia de electrodos de composición 75CBO depositados por spin-coating a 2000 rpm mostrando el efecto de la temperatura de calcinación (500 y 550 °C) y la adición de P123 (0P: sin P123, 1P: con P123) en la absorbancia, b) espectro de absorbancia de electrodos de composición 75CBO con velocidad de spin-coating de 1500 rpm calcinados a 500°C, mostrando el efecto de la adición de P123 en la absorbancia (0P: sin P123, 1P: con P123).

El electrodo de composición 100CBO (**figura 32**) calcinado a 550°C tiene un bandgap más cercano al valor reportado en otros trabajos [3], [82], [86], [113], mientras que el calcinado a 500°C tiene un valor similar al reportado en [83], [96],

[102], [114]. También es importante resaltar que no se observa un cambio con respecto al incremento de la temperatura en el valor obtenido del bandgap en la zona lineal correspondiente al TiO_2 en el caso de los electrodos que contienen P123, mientras que en el caso de los electrodos sintetizados sin P123 la temperatura sí muestra un efecto sobre él.

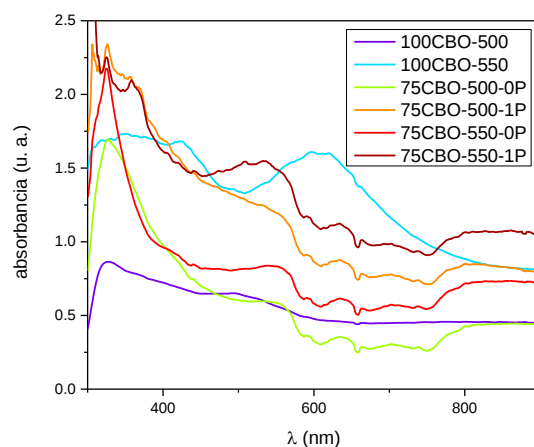


Figura 31. Espectro de absorción de electrodos de composición 75CBO y 100CBO con velocidad de *spin-coating* de 2000 rpm calcinados a 500°C y 550°C, con y sin la adición de P123.

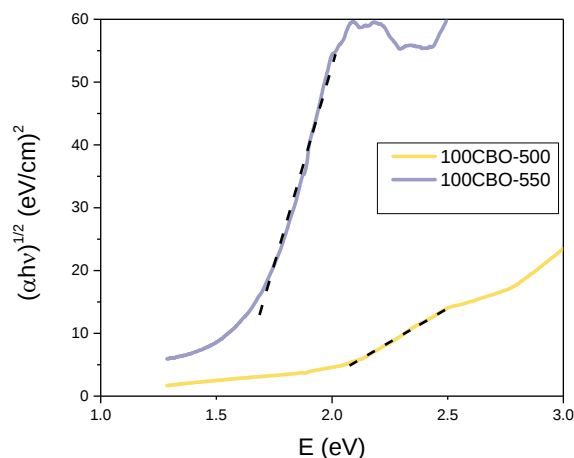


Figura 32. Sección lineal de las curvas de Tauc para transición directa de los electrodos de 100CBO-500 y 100CBO-550.

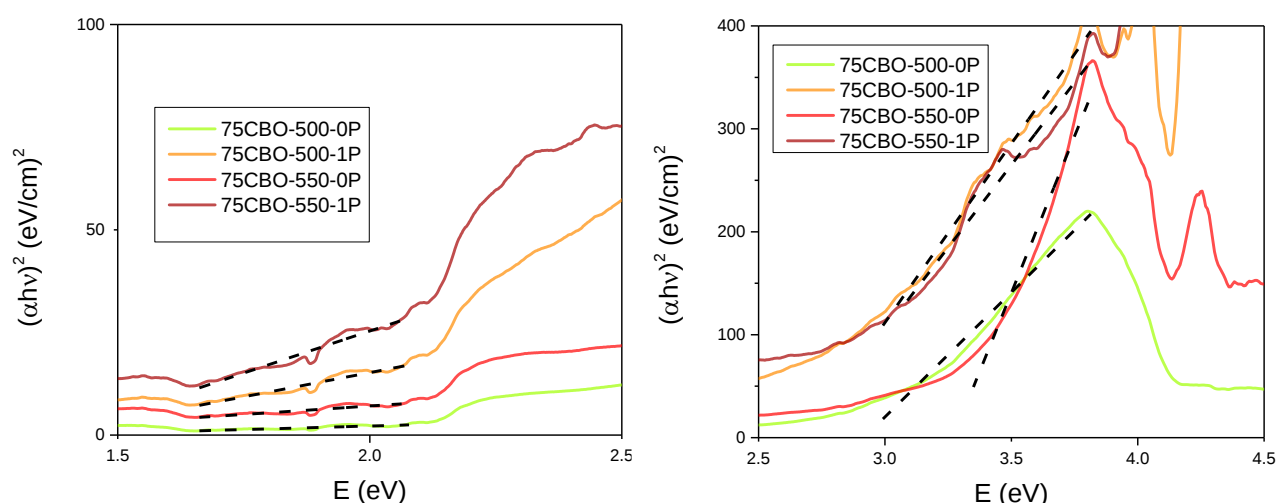
Tabla 21. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la **figura 32**.

	$y(x=0)$	Error	pendiente	Error	R^2	bandgap (eV)
100CBO-500°C	-39.74	0.16	21.49	0.07	0.9973	1.8493
100CBO-550°C	-200.1307	1.52	126.33	0.83	0.9868	1.5842

Tabla 22. Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la **figura 33–a**.

	$y(x=0)$	Error	pendiente	Error	R^2	Pearson's R	bandgap (eV)
75CBO–500–0P	-4.71	0.19	3.46	0.10	0.7411	0.8609	1.36
75CBO–500–1P	-31.97	0.59	23.60	0.32	0.9348	0.9669	1.36
75CBO–550–0P	-9.32	0.38	8.20	0.21	0.8031	0.8962	1.14
75CBO–550–1P	-56.52	0.86	40.93	0.47	0.9523	0.9759	1.38

En general, agregar P123 durante la síntesis del *sol* disminuye el *bandgap* en los electrodos de composición 75CBO (2.67 eV) (**tabla 22**). Esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos en [55] para polvos de TiO_2 sintetizados mediante sol–gel, donde se reporta una reducción en el *bandgap* al agregar P123 (2.89 eV). En comparación, el *bandgap* reportado en la mayoría de los trabajos para el TiO_2 es de 3.2 eV, mientras que, para electrodos de TiO_2 sintetizados mediante el método EISA con adición de P123 ha sido reportado con un valor de 3.65 eV [56].

**Figura 33.** Secciones lineales de las curvas de Tauc para transición directa de los electrodos de composición 75CBO–(500–0P, 500–1P, 550–0P y 550–1P) en las zona de absorción de: izquierda) CuBi_2O_4 y derecha) TiO_2 .**Tabla 23.** Parámetros obtenidos de las regresiones lineales de la **figura 33–b**.

75CBO	$y(x=0)$	Error	pendiente	Error	R^2	bandgap n (eV)
500–0P	-705.90	8.72	241.00	2.58	0.9783	2.92
500–1P	-931.04	10.25	347.62	3.04	0.9854	2.68
550–0P	-1991.07	46.17	609.03	12.94	0.9589	3.27
550–1P	-856.69	19.16	320.45	5.59	0.9522	2.67

La brecha energética óptica para los electrodos de composición 75CBO se evaluó en dos secciones lineales (**tablas 22 y 23**) de las curvas de Tauc correspondientes (**figura 33**). La primera sección se encuentra en el mismo rango que la de los electrodos de composición 100CBO, mientras que la segunda sección se encuentra a valores energéticos más altos (alrededor de 3.5 eV), cercanos al valor de *bandgap* reportado para el TiO₂. Los resultados obtenidos se muestran en la **tabla 24**.

Tabla 24. Brecha energética óptica obtenida mediante el método de Tauc con transición directa para electrodos de composición 100CBO y 75CBO con y sin P123, calcinados a 500 y 550°C. La evaluación del *bandgap* óptico se realizó en dos zonas de las curvas de Tauc, una cercana a los valores de *bandgap* reportados para el CuBi₂O₄, y la otra cercana a los valores reportados para el TiO₂, los resultados se nombraron *bandgap p* y *bandgap n*, respectivamente.

Electrodo	<i>Bandgap p</i> (eV)	<i>Bandgap n</i> (eV)
100CBO-500	1.8493	NA
100CBO-550	1.5842	NA
75CBO-500-0P	1.361293	2.917
75CBO-500-1P	1.354889	2.6783
75CBO-550-0P	1.135873	3.2693
75CBO-550-1P	1.380841	2.6734

VI.2.2. Micrografías digitales

Se observan dos tipos de crecimientos de cristales, uno en forma radial (**figura 34-a, c, d**), y otro que se presenta en estructuras que se aglomeran en líneas paralelas (**figuras 34-e, f y 35**). Comparando las fotografías **a** y **b** con **e** y **f** de la **figura 38**, es claro que los depósitos de **e** y **f** tienen mayor continuidad espacial. El mismo fenómeno se presenta con los electrodos calcinados a 550°C fotografías de la **figura 34-c, d y figura 35**. Lo anterior se atribuye al uso de P123 en las películas de mayor continuidad.

Las variables involucradas en este efecto pueden encontrarse en dos procesos de la síntesis de los electrodos. Primero, en el depósito por *spin-coating*, en el cual,

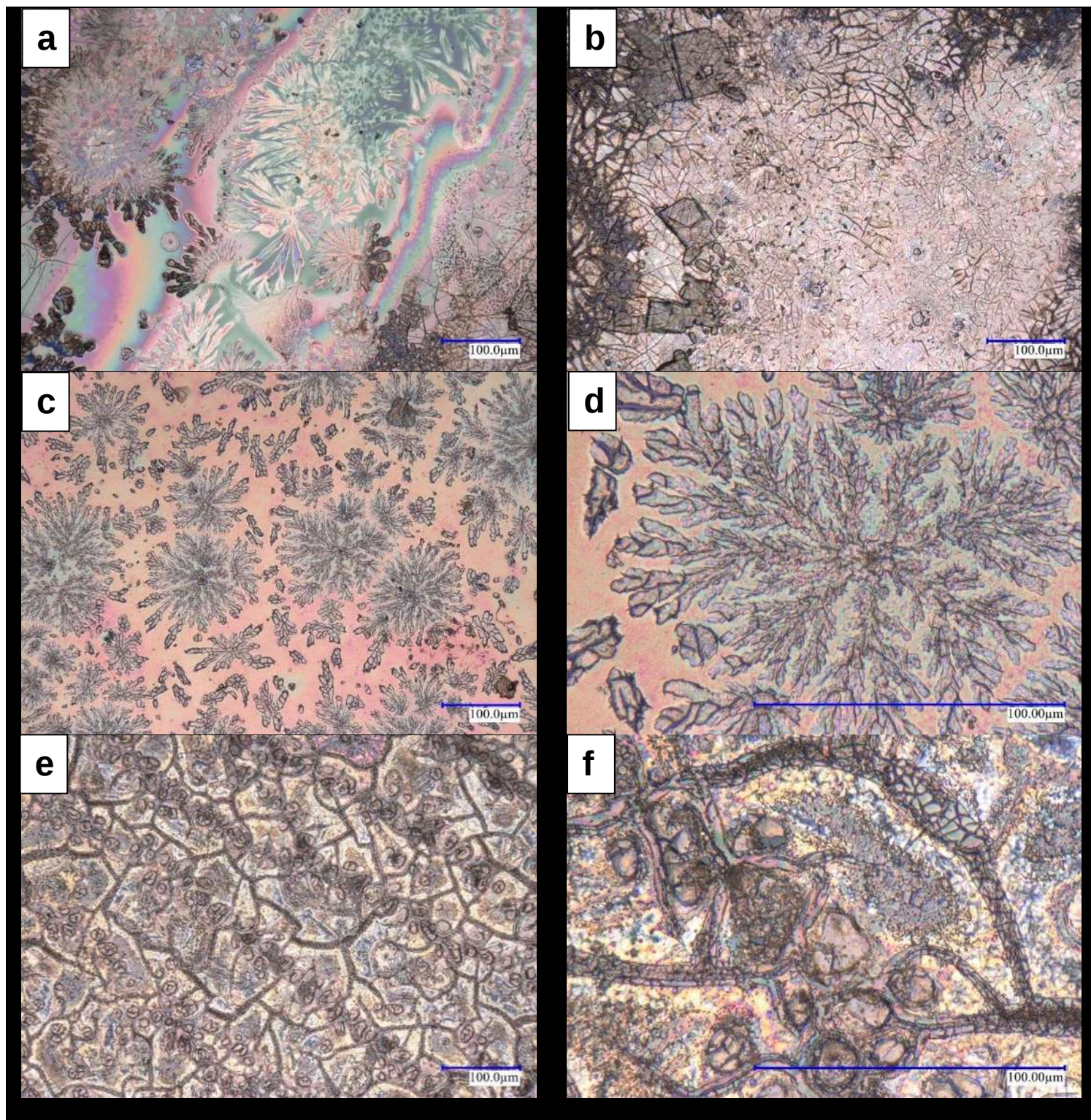


Figura 34. Micrografías de los electrodos a), b), 75CBO-0P-500-2000 en dos zonas distintas tomadas con 500x; c), d), 75CBO-0P-550-2000 tomadas con 500x y 2000x; e), f), 75CBO-1P-500-2000 tomadas con 500x y 2000x.

la adherencia que tiene el *sol* con el FTO podría verse favorecida. Lo anterior puede estar justificado por las propiedades reológicas del *sol* cuando contiene P123. Segundo, durante el proceso de calcinación, donde la capacidad calorífica del gel depositado sobre el FTO interviene en la cinética de crecimiento de los cristales. En dicho proceso la absorción del calor por parte del P123 podría estar alterando la transferencia de calor entre los constituyentes del gel, favoreciendo el crecimiento de estructuras continuas sobre el sustrato. Además, la presencia del P123 altera la temperatura de ignición de los materiales orgánicos presentes en el gel, lo cual cambia su cinética de combustión, y, en consecuencia, altera la cinética de crecimiento de los cristales.

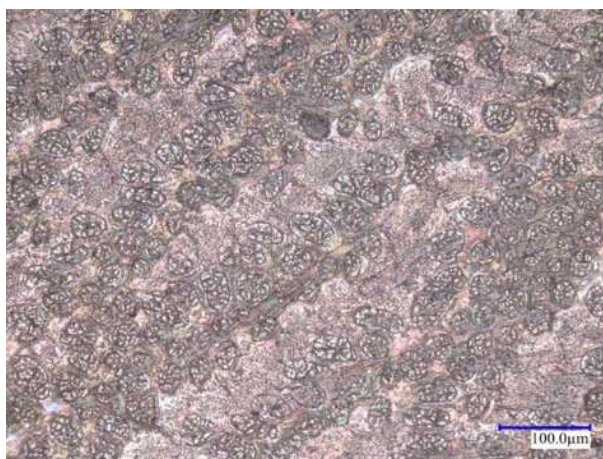


Figura 35. Micrografía del electrodo 75CBO-1P-550-2000 tomada con 500x.

VI.2.3. Espectroscopía RAMAN

El espectro RAMAN (**figura 36**) no muestra una línea base, este fenómeno se observa también en algunas otras caracterizaciones RAMAN de películas delgadas [98]. Esa observación es resultado de la interferencia de los modos de vibración del sustrato amorfo con los modos de vibración de las fases cristalinas de los materiales que se quieren identificar.

La primera señal se observa en la banda de 148 cm^{-1} , la cual se encuentra muy cercana al valor reportado para el TiO_2 . También las bandas a 208, 242 y 443 cm^{-1} pueden ser atribuidas al TiO_2 debido a que son cercanos a los modos de vibración

reportados para el TiO_2 en fase anatasa, rutilo y la P25, con 80% anatasa 20% rutilo. [115]. La señal de baja intensidad a 263, la señal comprendida entre 443 y 459, y la señal alrededor de los 585 cm^{-1} pueden ser atribuidas a los modos vibracionales del CuBi_2O_4 . El pico a 296 cm^{-1} , aunque se encuentra más alejado de los valores reportados por la literatura (**tabla 25**), podría ser asignado al CuBi_2O_4 . De igual manera, el pico a 500 cm^{-1} podría ser asignado tanto al TiO_2 como al CuBi_2O_4 . Las señales obtenidas después del pico a 585 cm^{-1} no se encuentran reportadas para el TiO_2 ni para el CuBi_2O_4 .

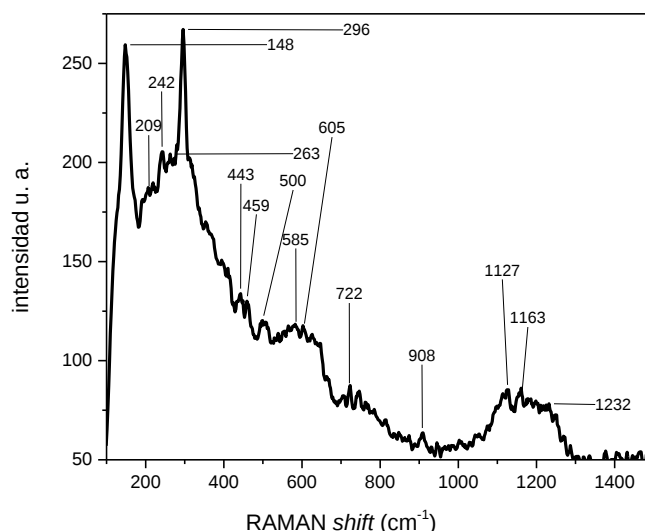


Figura 36. Espectroscopía RAMAN del electrodo 75CBO-1P-550-2000.

Tabla 25. Comparación de las señales de dispersión RAMAN obtenidas con lo reportado en la literatura (unidades en cm^{-1}) para TiO_2 , CuBi_2O_4 y $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Figura 36	[115] TiO_2	[116] CuBi_2O_4	[117] CuBi_2O_4	[118] $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
148	144		130	140
209	197	190.9		
242	236			240
263	273	264	260	
296		284.9	281	300
443	448		450	420
459		468.4	464	
500	515		513	
585		584	584	565

VI.2.4. Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó la caracterización de XRD del electrodo 75CBO–550–1P–2000 antes y después de las pruebas fotoelectroquímicas (**figura 37**). Se observa una diferencia apreciable entre ambos espectros de XRD, los cuales se deben al cambio de fase de las especies presentes en el material. Estos cambios de fase ocurren durante la caracterización fotoelectroquímica.

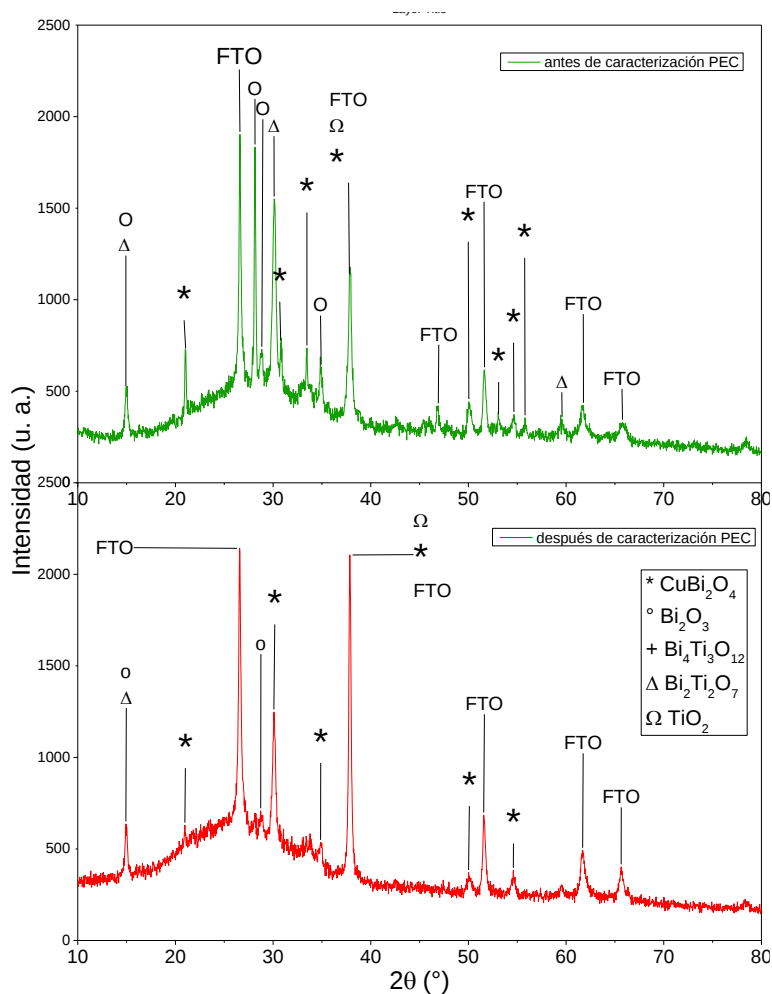


Figura 37. Difracción de rayos X de un electrodo de composición 75CBO–1P–2000–550 antes y después de la caracterización PEC.

De los voltamogramas, se concluyó que la ventana de potencial era la adecuada, es decir, que dentro del rango de potencial elegido no existía un cambio en la estructura química del material, sin embargo, los difractogramas mostrados muestran que sí hay un cambio de fase en la estructura del material. Esta

diferencia la podemos atribuir entonces a las pruebas que involucran la irradiación con luz, por lo que podemos concluir que el material preparado presenta fotocorrosión.

La **tabla 26** muestra las diferencias en intensidad de las señales de los difractogramas antes y después de la caracterización PEC. La diferencia en el valor de 2θ tienen una diferencia muy pequeña en la mayoría de los casos, excepto en los valores de 28.85° y 28.73° para antes y después de pruebas PEC, respectivamente, donde la diferencia es de 0.1752 , lo cual puede ya considerarse como un corrimiento en la señal debido al cambio de la estructura cristalina. Esta señal se asignó al $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ de acuerdo con [107].

Tabla 26. Comparación de la intensidad de las señales obtenidas antes y después de la caracterización PEC del electrodo 75CBO–550–2000.

antes de PEC		después de PEC		diferencia		%error	
2θ	intensidad	2θ	intensidad	2θ	intensidad	2θ	intensidad
14.98	529	14.93	636	0.06	-107	0.39	20.23
21.03	731	20.97	630	0.06	101	0.28	13.82
26.60	1903	26.57	2142	0.03	-239	0.11	12.56
28.85	707	28.73	708	0.12	1126	0.61	0.14
30.14	1544	30.08	1248	0.06	296	0.19	19.17
34.84	687	34.87	535	-0.03	152	0.08	22.13
37.87	1179	37.87	2106	0	-927	0	78.63
50.05	443	50.02	371	0.03	72	0.06	16.25
51.65	617	51.56	685	0.09	-68	0.17	11.02
54.60	355	54.60	383	0	-28	0	7.89
61.78	423	61.69	492	0.09	-69	0.14	16.31
65.78	330	65.64	402	0.15	-72	0.22	21.82

Mientras tanto, la mayor diferencia negativa de intensidad es de -927 cuentas, siendo 78.63% mayor la intensidad de la señal de difracción después de las pruebas PEC con respecto a la señal antes de las pruebas PEC a un ángulo de 2θ de 37.87° . La segunda señal con mayor porcentaje de aumento de intensidad es a $2\theta = 14.93^\circ$, con un aumento de 20.23% con respecto a la señal antes las pruebas PEC. Si bien, es difícil decidir a qué cristal pertenece la señal a $2\theta = 37.87^\circ$, no lo es así para la señal en 14.98° , la cual puede ser asignada al $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ o al Bi_2O_3 .

De esta forma, podemos empezar a elucidar algún mecanismo de corrosión dentro de la estructura del material compuesto. Dado que la intensidad de la señal a $2\theta = 28.73^\circ$ difiere con su análoga antes de las pruebas PEC por solo una cuenta. Concluimos entonces que después de las pruebas PEC se promueve la formación de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, lo cual justificaría el aumento en la intensidad en $2\theta = 14.92$ y 37.87° . La señal en $2\theta = 30.13^\circ$ antes de PEC se asignó a $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Esta señal disminuye un 19.17% para su señal análoga después de PEC.

VI.2.5. Voltametrías cíclicas y lineales (CV, LSV), y cronoamperometrías (CA)

Continuando con la caracterización fotoelectroquímica de los materiales, se presentan los experimentos de voltametría cíclica, voltametrías lineales y cronoamperometrías. Comenzando con la voltametría cíclica, la **figura 38** muestra una voltametría exploratoria de un electrodo de composición 75CBO–550–1P en el electrolito de KHCO_3 0.3 M. Al final del tercer ciclo e inicio del cuarto ciclo se observa una señal de oxidación alrededor de los 0.1 V en el regreso a potenciales anódicos, lo cual corresponde con el cambio de pendiente a -0.6 V. Se concluye que la pendiente observada a -0.6 V corresponde a una reacción de reducción de las especies de las que se compone el electrodo debido a que el cuarto ciclo (que llega hasta -0.7 V) presenta un cruce en el voltamograma que se interpreta como una reacción de reducción de una especie química presente en la superficie del FTO.

También se observa su correspondiente reacción reversible de oxidación alrededor de los -100 mV, aunque se presenta como dos señales sobrepuestas. Las voltametrías lineales del CuBi_2O_4 reportadas por [119] presentan un comportamiento semejante en cuanto a estas señales de oxidación. Estas señales se pueden deber a la reducción de Cu, Bi o Ti. De acuerdo con los potenciales estándar de reducción de estas 3 (**ecuaciones 16, 17 y 18**) se concluye que esta reacción corresponde a la reducción de las especies de Cu presentes en el material. De esta forma se definió la ventana de potencial de -0.5 a 0.7 V vs.

Ag/AgCl KCl sat. Las voltametrías cíclicas de los electrodos de composición 75CBO de la experimentación de la PARTE II se encuentran en anexos sección 2.

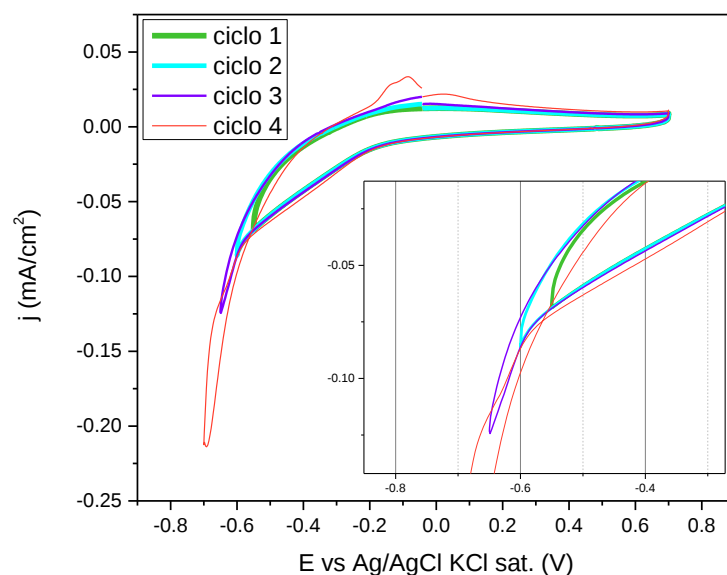


Figura 38. Voltametría cíclica exploratoria del electrodo 75CBO-550-1P con saturación de N_2 en la celda. Velocidad de barrido: 100 mV/s, $E_i=0$ vs. E_{OC} , electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, $KHCO_3$ 0.3 M como electrolito soporte.

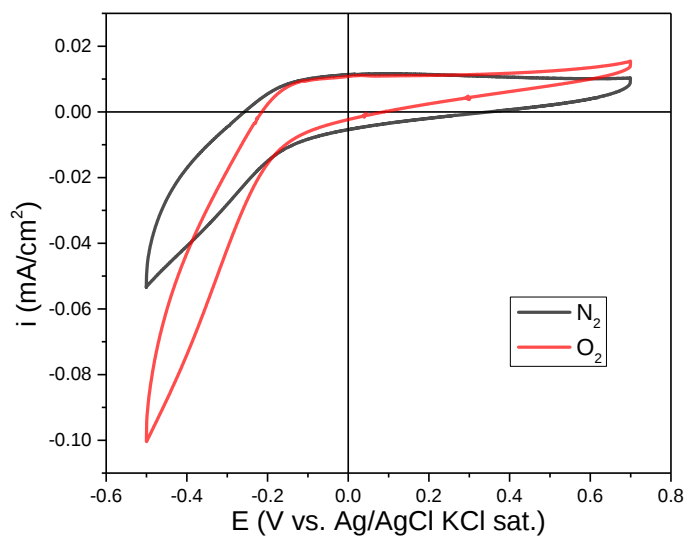


Figura 39. Voltametría cíclica del electrodo 75CBO, con depósito a 2000 rpm calcinado a 500°C con el electrolito saturado con: a) nitrógeno (línea negra) y b) oxígeno (línea roja). Velocidad de barrido: 100 mV/s, $E_i=0$ vs. E_{OC} , electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, $KHCO_3$ 0.3 M como electrolito soporte.

Los experimentos de voltametría lineal se realizaron en dirección catódica dentro de una ventana de potencial de 0.7 a -0.45 V vs. Ag/AgCl KCl sat. Para cada

electrodo el procedimiento fue realizar el experimento sin luz (*OFF*), posteriormente con luz interrumpida con un tiempo de corte de 4s (*ON-OFF*), y finalmente con irradiación completa de luz (*ON*). Las gráficas de LSV pertenecientes a esta parte de la experimentación se encuentran en los anexos sección 3.

Como ejemplo para discusión del comportamiento de los experimentos de LSV, se presenta la voltamperometría lineal del electrodo de composición 75CBO–550–0P depositado a 1000 rpm en la **figura 40**. En ella se observa de manera clara una señal de oxidación entre 0.2 y 0.3 V vs. Ag/AgCl KCl sat., la cual no se manifiesta en las curvas con iluminación en *off*. Esto se debe a que la voltametría lineal sin luz es el primero de estos tres experimentos que se realiza, 1) *off*, 2) *on-off* y 3) *on*), de tal manera que cuando el barrido catódico del experimento con luz en *off* alcanza los -0.5 V, comienza una reacción de reducción, la cual tiene su reacción reversible en el siguiente barrido (*on-off*), señal que también se manifiesta en los experimentos con iluminación en *on*.

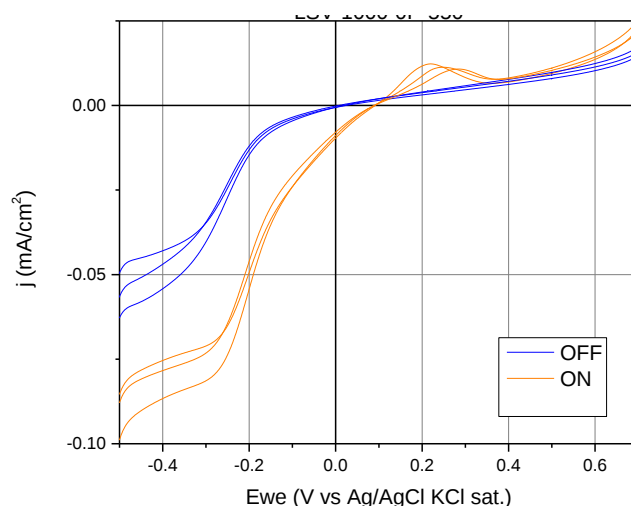


Figura 40. Voltametría lineal del electrodo 75CBO–550–0P depositado a 1000 rpm bajo condiciones de oscuridad e iluminación. Velocidad de barrido: 10 mV/s en dirección catódica, $E_i=1$ V vs. Ag/AgCl KCl sat., $E_f=-0.45$ vs. Ag/AgCl KCl sat., electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

Por otra parte, se observa una reacción de reducción que inicia alrededor de -0.2 V vs. Ag/AgCl KCl sat., que se favorece con la irradiación lumínica, o bien, 0.554 V vs. RHE. Este valor es cercano al potencial termodinámico estándar de reducción

de oxígeno por transferencia de 2 electrones. Un fenómeno similar también se observa en las voltametrías cíclicas de la **figura 39**, donde la presencia de O_2 genera una mayor respuesta de corriente catódica. Por todo lo anterior, se concluye que la reacción observada es la reducción de oxígeno (**ecuación 15**).

Posteriormente, se realizaron los experimentos de cronoamperometría (**figura 41**) bajo las siguientes condiciones: 180 s de estabilidad, 90 s de corte *on-off*, con N_2 burbujead a la celda. En las cronoamperometrías se observa que el electrodo de composición 100CBO muestra una disminución en la carga alrededor del 60% en el quinto ciclo con respecto al primer ciclo, mientras que los electrodos de composición 75CBO presentan la mitad de esta disminución. Aunque al principio el electrodo de 100CBO provee una mayor carga, al quinto ciclo la carga generada es prácticamente la misma que la de los electrodos de 75CBO. Se observa que los electrodos de composición 75CBO muestran mayor estabilidad a lo largo de los 5 ciclos con un porcentaje de disminución de la carga aproximado a la mitad del que presenta el electrodo de 100CBO (**tabla 27**).

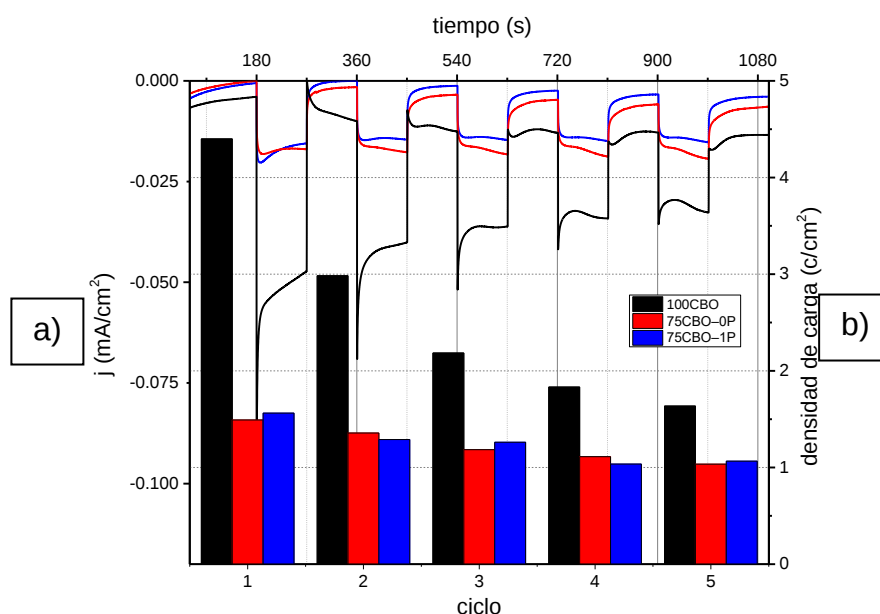


Figura 41. a) cronoamperometría con iluminación interrumpida (ejes izquierdo y superior) de los electrodos 75CBO-1P, 75CBO-0P y 100CBO depositados a 2000 rpm y calcinados a 550°C a -0.2 V vs. Ag/AgCl KCl sat., 180 s de estabilidad, 90 s de corte *on-off*, y b) densidad de carga (ejes derecho e inferior) en cada ciclo de iluminación.

Tabla 27. Porcentaje de disminución de carga de los electrodos 75CBO–1P, 75CBO–0P y 100CBO depositados a 2000 rpm y calcinados a 550°C en el quinto ciclo en comparación con el primero.

Disminución de carga (% / 5 ciclos)		
75CBO–1P	75CBO–0P	100CBO
31.80	30.61	62.80

VI.2.6. Análisis estadístico de la fotocorriente obtenida

De las gráficas de voltametría lineal con y sin irradiación lumínica (anexos sección 3) se extrajo el valor de la diferencia entre las curvas *on* y *off* a -0.2 V vs. Ag/AgCl KCl sat. a fin de comparar los electrodos de acuerdo con esta variable de salida, la cual es sumamente importante al realizar reacciones de intercambio electrónico.

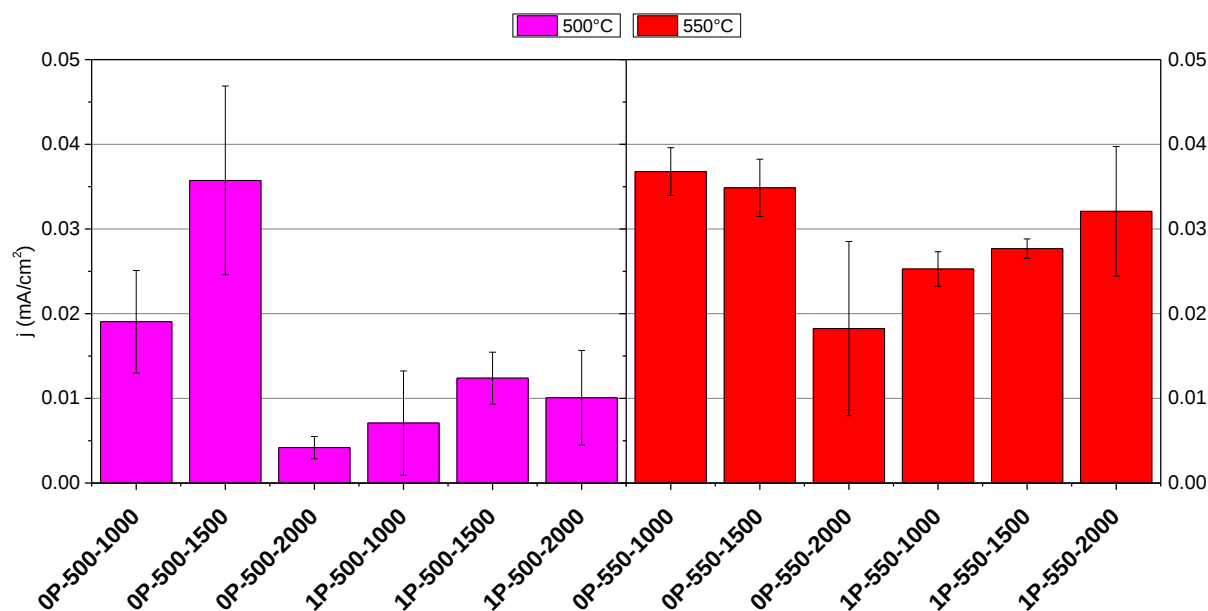


Figura 42. Fotocorriente a -0.2 V vs. Ag/AgCl KCl sat. para los electrodos de la experimentación PARTE II.

En la **figura 42** se observa que la máxima fotocorriente alcanzada a -0.2 V es de 0.039 mA/cm². El valor de fotocorriente obtenido es mucho menor a los obtenidos en otros trabajos para electrodos de CuBi₂O₄ (**tabla 28**); sin embargo, para otros electrodos compuestos como los reportados en [123] y [124], este valor es, de hecho, aceptable. Además, debemos recordar que el material sintetizado en el

presente trabajo contiene una alta cantidad de titanio (28% at.) en su estructura (tabla 18).

Tabla 28. Fotocorrientes obtenidas en otros trabajos relacionados.

Fotocátodo	Descripción	j_{ph} (mA/cm ²)	Referencia
Pt/TiO ₂ /CuBi ₂ O ₄	Heterounión <i>p-n</i> con electrodeposición de CuBi ₂ O ₄ sobre FTO y depósito spin coating de TiO ₂ amorfo con Pt como cocatalizador.	0.39	[1]
CuO–CuBi ₂ O ₄	Nanopartículas de CuO sobre la superficie de CuBi ₂ O ₄ depositado por <i>spin-coating</i> sobre FTO.	1.17	[120]
CuBi ₂ O ₄	Depositado por <i>inkjet print</i> sobre FTO.	0.15	[121]
CuBi ₂ O ₄	Depósito <i>drop-casting</i> sobre FTO.	0.50	[74]
CuBi ₂ O ₄	Depósito por <i>reactive magnetron co-sputtering</i> .	1.08	[99]
NaCo ₂ O ₄ /CuBi ₂ O ₄	Electrodo de dos capas depositadas por spin-coating.	1.15	[98]
CuO/CuBi ₂ O ₄ /NiO _x	Heterounión de CuO y CuBi ₂ O ₄ , decorado con NiO _x . Depósito: electrodeposición de CuO, <i>drop-casting</i> de CuBi ₂ O ₄ y spin-coating de NiO _x .	1.73	[122]
CuBi ₂ O ₄	Electrodeposición sobre FTO.	0.09	[75]

Una interpretación cualitativa de la gráfica de barras (**figura 42**) nos muestra que, en general, se obtiene mayor respuesta de fotocorriente cuando la temperatura de calcinación es de 550°C, lo cual es de esperarse en materiales que obtienen mayor cristalinidad cuando se aumenta su temperatura de tratamiento térmico.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) a los resultados obtenidos de los experimentos de LSV, se tomaron las tres variables propuestas como A, B y C, en sus distintos niveles, de acuerdo con el diseño multifactorial propuesto en la metodología (**página 35**). La variable de respuesta propuesta es la fotocorriente a -0.2 V vs. Ag/AgCl/KCl sat., la cual se obtiene de la diferencia entre la corriente obtenida bajo condiciones de oscuridad y la que se obtiene bajo condiciones de

irradiación lumínica. Los resultados del análisis de significancia estadístico se muestran en la **tabla 29**.

Tabla 29. Resultados del análisis estadístico ANOVA de las interacciones entre las variables A, B y C.

Fuente de variación	Suma de cuadros	Grados de libertad	Cudados medios	F calculada
Variables principales				
A	7.71E-05	1	7.71E-05	2.70
B	2.66E-03	1	2.66E-03	93.12
C	3.64E-04	2	1.82E-04	6.37
Intracción de dos varaibles				
AB	1.56E-05	1	1.56E-05	0.55
AC	7.72E-04	2	3.86E-04	13.52
BC	1.20E-05	2	5.98E-06	0.21
Intereaccion de tres factores				
ABC	3.23E-05	2	1.62E-05	0.57
Error	6.85E-04	24	2.85E-05	
Total	4.62E-03	35		

De acuerdo con los resultados obtenidos de F (**tabla 29**), se obtiene que la variable que más interviene en la variable de respuesta es B, aunque también C interviene. Los valores calculados de F son superiores a los valores de la distribución F de Snedecor con un error del 5% (ver **anexo F**).

También obtenemos que la interacción AC de hecho tiene una contribución en la variable de respuesta, la cual es mayor que la contribución de la variable C por sí sola. Este efecto presumiblemente se debe a que al usar el P123 y una alta velocidad en *spin coating*, se mejora la adherencia que el sol tiene con la superficie de FTO, lo que finalmente mejora el contacto óhmico entre el material sintetizado y el FTO. Un mejor contacto óhmico mejora la transferencia electrónica entre el electrodo de FTO y el semiconductor, mejorando así la respuesta en la corriente catódica, y con ello, mejorando también la respuesta en la fotocorriente. Por otro lado, el uso del P123 y bajas rpm no tiene un efecto positivo en la mejora de la fotocorriente, de tal manera que el uso del P123 solo mejora el contacto

óhmico cuando se usan altas velocidades angulares en el *spin coating*. De acuerdo con lo obtenido en la **tabla 30** los mejores resultados se obtendrán cuando la temperatura de calcinación sea de 550°C, se agregue el polímero P123, y la interacción entre A y C sea favorable; sin embargo, de acuerdo con la **figura 42**, situándonos en los resultados para valores de 1P–550°C, observamos que la mejor respuesta en fotocorriente se obtiene para una velocidad angular de 2000 rpm. Por lo tanto, las variables elegidas para los electrodos con mejor desempeño son: temperatura de calcinación de 550°C, velocidad angular de 2000 rpm en *spin coating* y con la adición de P123 durante la síntesis del *sol*.

VI.2.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se realizó un análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica a los electrodos 100CBO–550–0P–2000, 0CBO–550–1P–2000, 75CBO–550–1P–2000 y 75CBO–500–1P–2000 para determinar el valor del potencial de banda plana. Como un primer criterio de discriminación, se analizan los pasos de potencial en los que el valor de la corriente es más estable. Como segundo criterio, se toma en cuenta el valor de la pendiente de $\log(|z|)$ en la gráfica de impedancia de Bode, el cual debe ser lo más cercano a -1 para garantizar así el modelo de un capacitor. El porcentaje de error en la calidad de la medición de la corriente mediante las pruebas también se toma en cuenta como un tercer filtro para la elección de los valores de frecuencia en los cuales se utilizará la ecuación de Mott–Schottky. Los valores obtenidos para el flatband y la densidad de cargas se obtuvieron al resolver la ecuación de Mott–Schottky linealizada.

De acuerdo con el criterio mencionado, se seleccionaron los rangos de frecuencia adecuados y se obtuvieron las gráficas del inverso del cuadrado de la capacitancia en función del potencial para linealizar la ecuación de Mott–Schottky.

En la **figura 43–a**, el electrodo 100CBO–550–0P–2000 presenta el comportamiento propuesto para un semiconductor de tipo *p* (pendiente negativa) en el rango de potenciales elegido de 0.2 a 0.7 V vs. Ag/AgCl KCL sat.

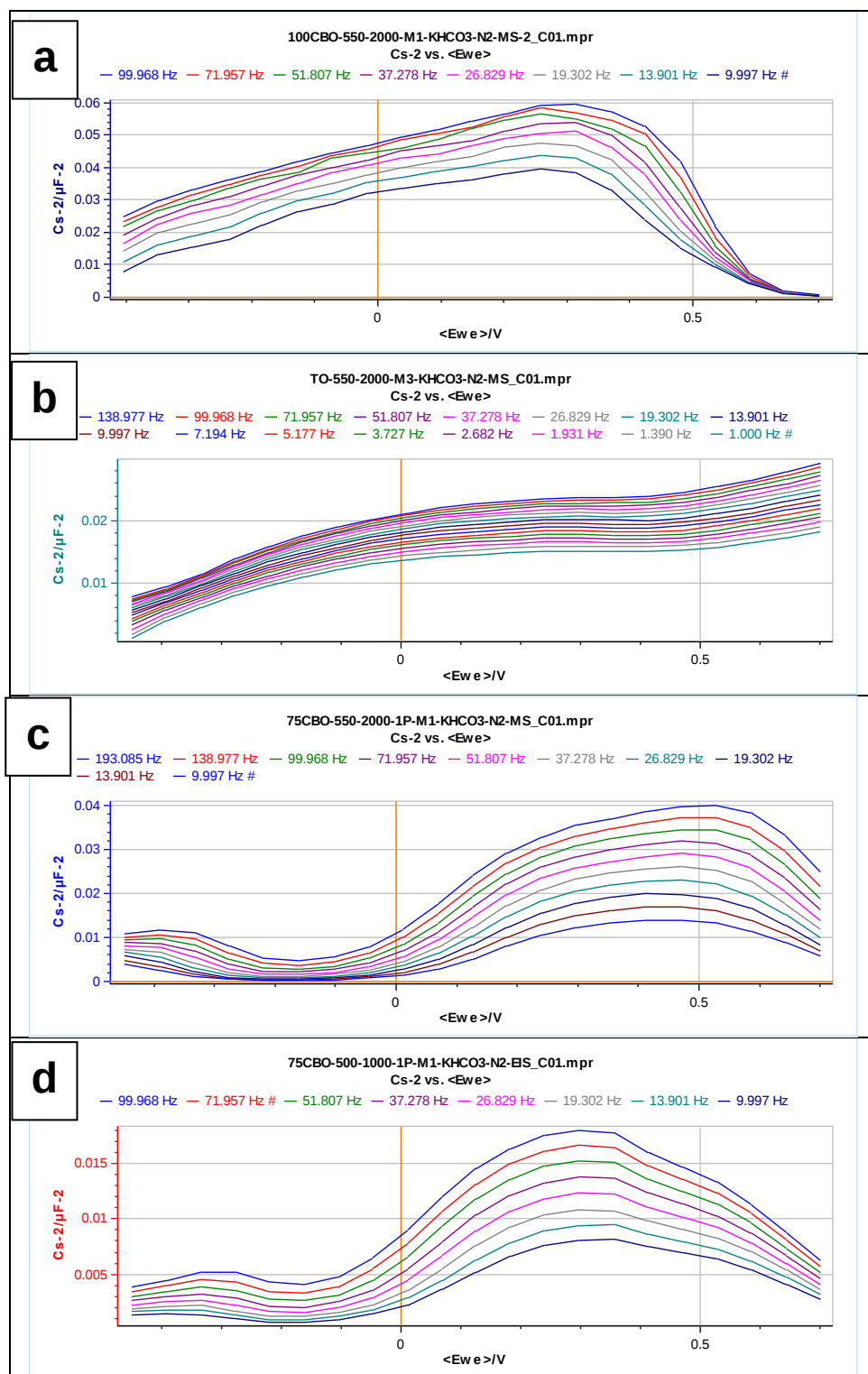


Figura 43. Curvas a distintas frecuencias del inverso del cuadrado de la capacitancia vs. E de electrodos de composición: a) 100CBO sin polímero calcinado a 550°C, b) TO con polímero calcinado a 550°C, c) 75CBO con polímero calcinado a 550°C y d) 75CBO con polímero calcinado a 500°C.

Específicamente, en el intervalo de 0.45 a 0.6 V vs. Ag/AgCl KCL sat. se observa la mayor correlación con una recta. Este intervalo nos muestra dónde se encuentra la región de agotamiento.

En la **figura 43-b** se observa que el intervalo de potenciales en el que se realizará la regresión para la linealización de la ecuación de Mott-Schottky para el electrodo TO-550-1P-2000 debe estar dentro del rango de -0.2 a 0.7 V vs. Ag/AgCl KCL sat., ya que es donde se observa la mayor tendencia de una recta. En este caso, la pendiente de la recta es positiva, lo cual está en acuerdo con lo esperado teóricamente para un material de tipo n .

Se observa el mismo comportamiento del inverso del cuadrado de la capacitancia en función del potencial en las **figuras 51 y 52**, correspondientes a los electrodos de 75CBO-550 y 75CBO-500, respectivamente.

A diferencia de lo observado en los electrodos de 100CBO-550-0P-2000 y TO-550-1P-2000, las gráficas de los electrodos de composición 75CBO (**figura 43**) presentan dos máximos locales, uno en potenciales negativos, y otro en potenciales positivos. Esto se puede deber a la presencia de semiconductores de tipo p y de tipo n en la interfase semiconductor-electrolito.

En el electrodo 100CBO el máximo del inverso del cuadrado de la capacitancia se alcanza alrededor de los 0.3 V (**figura 43-a**) para todos los valores de frecuencia elegidos, mientras que en el electrodo 75CBO-550 el máximo se encuentra alrededor de los 0.5 V, y para el 75CBO-500; a los 0.3 V (**figuras 43-c y -d**).

Para los electrodos de composición 75CBO, la ecuación de Mott-Schottky se evaluará en las zonas alrededor del máximo global, esto es: de 0 a 0.2 y de 0.6 a 0.7 V. Como resultado, obtendremos dos rangos de valores diferentes para el *flatband*, los cuales se asocian con las estructuras cristalinas correspondientes que generen la respuesta capacitiva (semiconductor de tipo p y semiconductor de tipo n). De esta forma, se obtuvieron los espectros obtenidos en las **figuras 43-c y 43-d**, que concuerdan con lo reportado por [2] en su análisis a electrodos

compuestos de CuBi_2O_4 y TiO_2 , con respecto a la forma del espectro, presentando una zona con comportamiento de tipo p y una zona de tipo n .

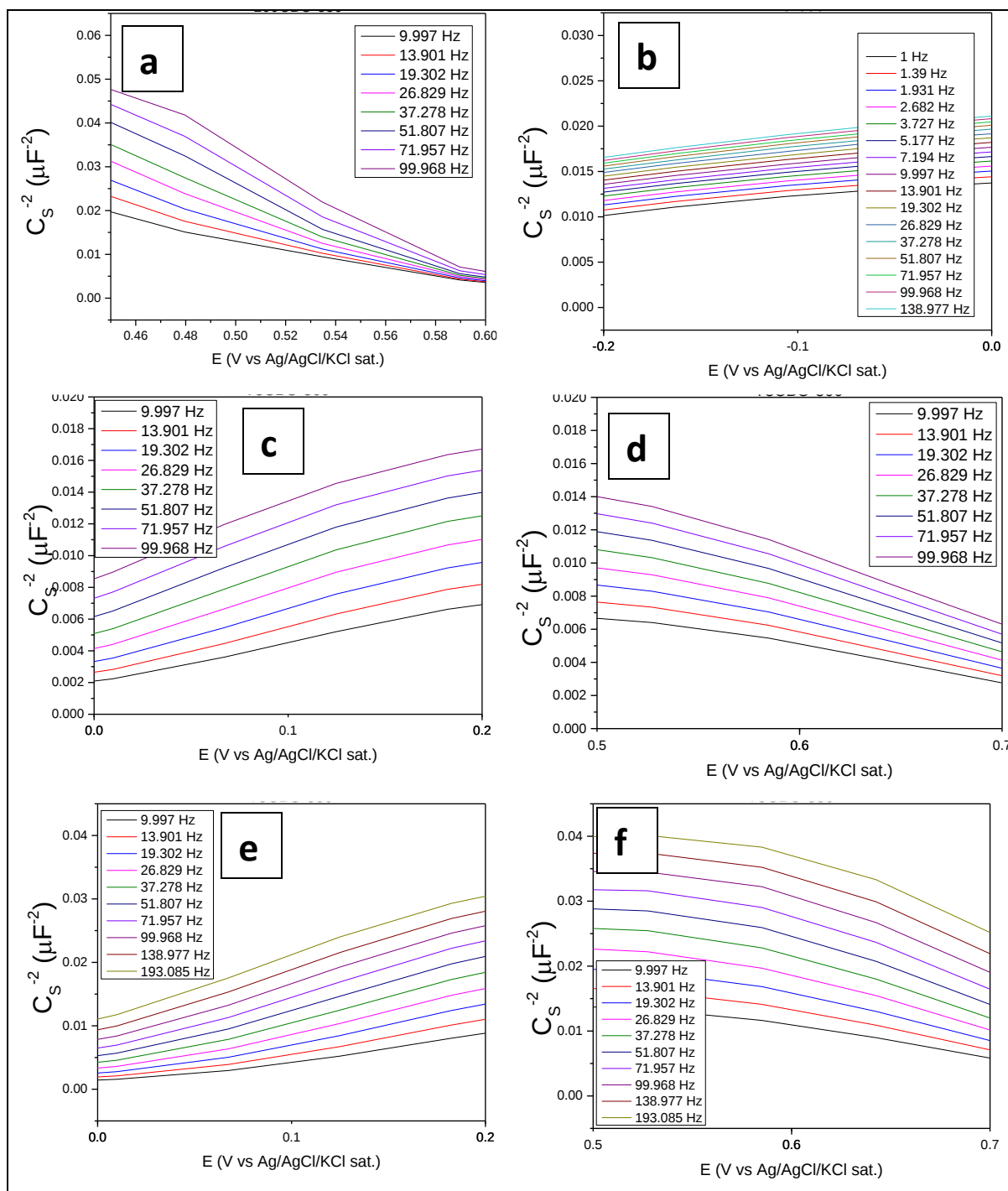


Figura 44. Sección de comportamiento lineal de la curva de Mott-Schottky de los electrodos: a) 100CBO-550, b) TO-550, c) 75CBO-500 (0 a 0.2 V), d) 75CBO-500 (0.5 a 0.7 V), e) 75CBO-550 (0 a 0.2 V) y f) 75CBO-550 (0.5 a 0.7 V). V vs. Ag/AgCl KCl sat.

Los intervalos elegidos, así como las frecuencias seleccionadas de corriente aalterna en los experimentos de EIS se muestran en la **figura 44**. La justificación de la selección de los intervalos y las frecuencias se encuentra en anexos sección 4. Finalmente, se obtuvo un rango para los valores de *flatband* y número de portadores de carga a partir de la regresión lineal de las gráficas de la **figura 44**. Los resultados obtenidos se encuentran reportados en la **tabla 30**. Los valores obtenidos del *flatband* para el electrodo 100CBO–550 se encuentran dentro del rango reportado para electrodos análogos (ver **tabla 4**).

El diagrama energético de bandas (**figura 45**) se desarrolló a partir de los valores calculados para el *flatband* (**tabla 30**) y el *bandgap* (**tabla 24**) de cada electrodo. En el caso del electrodo TO–550–1P–2000, el *bandgap* se tomó de [125] con un valor reportado de de 3.23 eV para la titania mesoporosa sintetizada mediante el método EISA con adición de P123, dado que no se pudo determinar mediante el experimento establecido.

Tabla 30. Rangos obtenidos del *flatband* y concentración de portadores de carga para los electrodos seleccionados para el análisis de EIS obtenidos a partir de reresiones lineales de la **figura 45**.

Electrodo	E_{fb} vs. RHE (V)	$N_D \times 10^{-37} (m^{-3})$
100CBO–550	1.38; 1.41	0.724; 2.29
75CBO–500–1	1.61; 1.63	5.3; 10.3
75CBO–500–2	0.57; 0.70	5.10; 8.58
75CBO–550–1	1.62; 1.78	3.54; 7.03
75CBO–550–2	0.67; 0.75	2.99; 8.16
TO–550	-0.13; 0.0	1.57; 2.04

En el análisis del electrodo de 100CBO–550, el valor de *flatband* se tomó como el de la banda de valencia, mientras que para el electrodo TO–550, como la banda de conducción, en concordancia con el doblamiento de bandas según la naturaleza del semiconductor (*p* o *n*, respectivamente). En el caso de los electrodos 75CBO–500–1P–2000 y 75CBO–550–1P–2000 se determinó un valor para el *flatband* y dos para el *bandgap* en cada zona con comportamiento *p* y *n* de cada electrodo, resultando en 2 alineaciones de bandas para cada electrodo. Las

aproximaciones del *flatband* a la banda de conducción o a la de valencia se hicieron de acuerdo con lo planteado en el párrafo anterior.

En la **figura 45** se observa que los electrodos de composición 75CBO no serían capaces de realizar reacciones de reducción de CO₂ debido a que la banda de conducción se encuentra en una posición más positiva que la reacción de reducción de CO₂ que requiere menos energía (-0.24 V vs. RHE (**tabla 1**)), lo cual contradice las observaciones experimentales de las **figuras 46 y 48**. Mientras que el electrodo 100CBO-550 sí sería capaz de realizar las reacciones de reducción de CO₂ de acuerdo con su alineación de bandas. La justificación de esta contradicción en los electrodos de composición 75CBO puede deberse a un fenómeno de apantallamiento entre los efectos observados en los experimentos de determinación del *flatband* y del *bandgap*. Dichos efectos serían correspondientes a la naturaleza *p* y *n* del semiconductor, los cuales interfieren de manera destructiva, generando una respuesta aparente de la alineación de bandas, más no genuina.

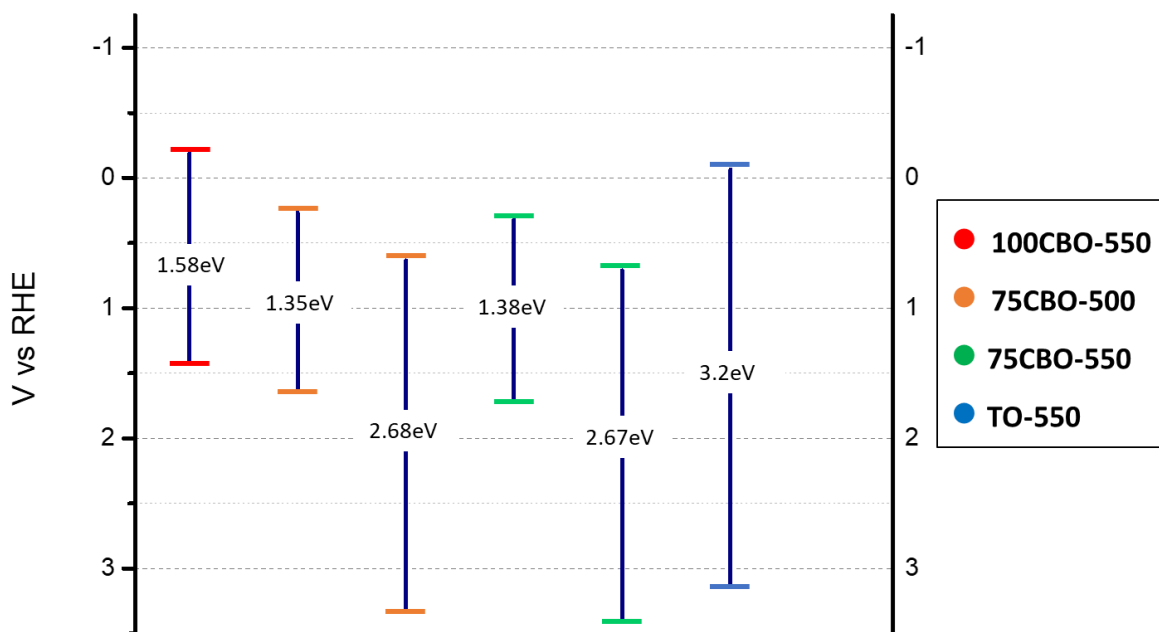


Figura 45. Diagrama de bandas de los electrodos 100CBO, 75CBO-500, 75CBO-550 y TO-550. Para ambos electrodos de 75CBO se evaluaron 2 diagramas para cada uno dependiendo de las consideraciones propuestas para la obtención del *bandgap* y el *flatband*.

VI.2.8. Prueba cualitativa de los electrodos en presencia de CO_2 disuelto

Continuando con la lógica experimental anterior, se eligió el electrodo con mayor respuesta de fotocorriente con el que se realizó una prueba cualitativa con CO_2 con un electrodo de 75CBO-550-2000-1P. El electrolito (agua desionizada- KHCO_3 0.3 M) se gasificó con CO_2 . En la **figura 48** se puede observar una diferencia entre los dos voltamogramas presentados, la cual se presenta como una señal de corriente anódica alrededor de -0.05 V vs. Ag/AgCl/KCl sat. También se observa un cambio de pendiente en la respuesta catódica alrededor de los -0.3 V vs. Ag/AgCl/KCl sat. En la **figura 46** se observa el cambio en la ventana de potencial hacia la región de potenciales negativos con un incremento de 50 mV, donde se identificó que el potencial en el cual comienza a ocurrir la reacción de reducción de CO_2 es de -450 mV vs. Ag/AgCl KCl sat. a pH de 9.2.

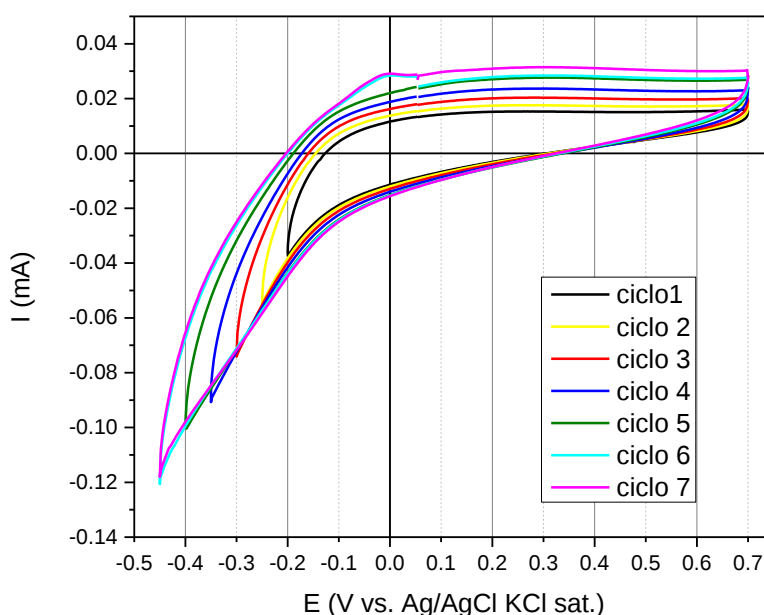


Figura 46. Voltamograma exploratorio de un electrodo de 75CBO-550-2000-1P en KHCO_3 0.3 M con CO_2 . Velocidad de barrido: 100 mV/s, $E_i=0$ vs. E_{OC} , electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

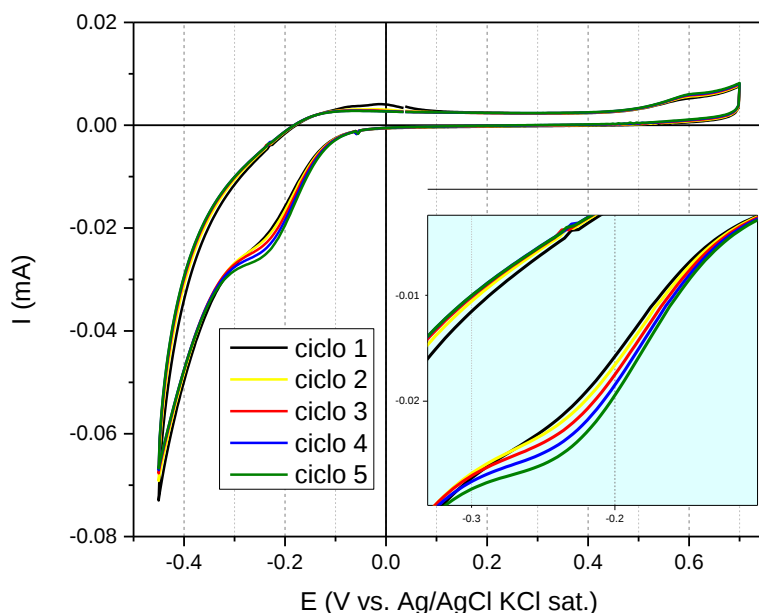


Figura 47. Voltamograma exploratorio de un electrodo de 100CBO-550-2000-0P en KHCO_3 0.3 M con CO_2 . Velocidad de barrido: 100 mV/s, $E_i=0$ vs. E_{OC} , electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

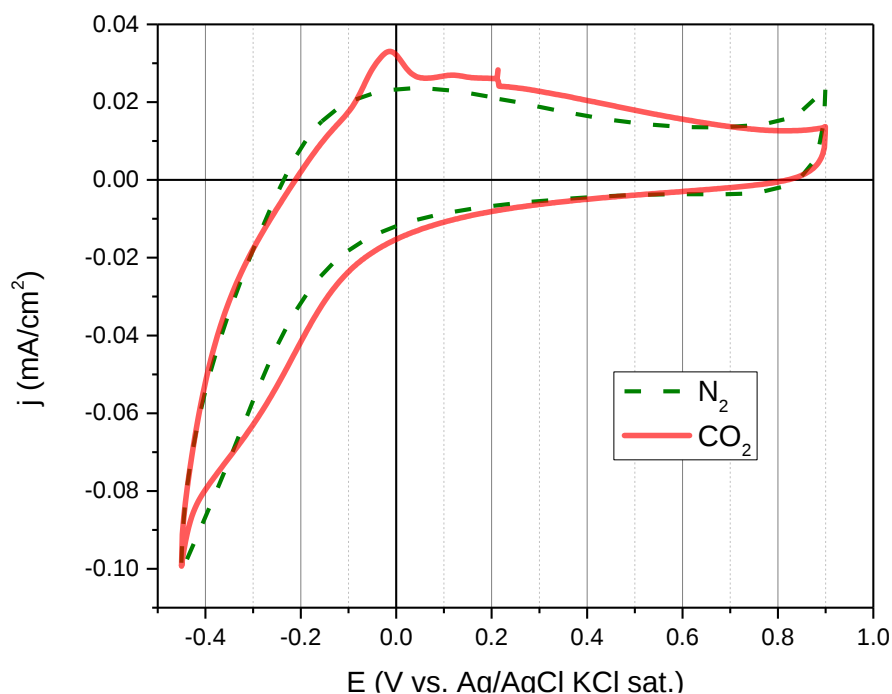


Figura 48. Voltamograma de un electrodo de 75CBO-550-2000-1P en KHCO_3 0.3 M con N_2 (línea punteada) y con CO_2 (línea continua). Velocidad de barrido: 100 mV/s, $E_i=0$ vs. E_{OC} , electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte. Sin iluminación.

VII. CONCLUSIONES

Se sintetizaron fotoelectrodos compuestos de óxidos de titanio, cobre y bismuto mediante el método *sol-gel*. Los fotoelectrodos sintetizados presentaron respuesta de fotocorriente catódica propia de semiconductores de tipo *p*, lo cual comprueba que pueden usarse como fotocátodos para catalizar reacciones de reducción asistidas por irradiación lumínica dentro del espectro de luz visible.

Se identificaron fases dispersas de óxidos mixtos de Ti y Bi (semiconductores de tipo *n*); así como del óxido mixto de Cu y Bi (semiconductor de tipo *p*), mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido acoplada a EDX, lo cual, junto con la caracterización de espectroscopía de impedancia electroquímica, sugiere la existencia de una heterounión *p-n*.

Mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido acoplada a EDX se observó que la adición de P123 al *sol* no interfiere con la dispersión de las fases cristalinas presentes en los electrodos.

En condiciones de oscuridad, los fotoelectrodos de composición 75CBO muestran una respuesta fotoelectroquímica más capacitiva y mayor actividad con el electrolito en comparación con los electrodos de semiconductores puros (TiO_2 y CuBi_2O_4).

Mediante espectroscopía UV-vis y debido al uso de un simulador solar como fuente de luz, se observó que todos los electrodos sintetizados muestran actividad fotocatalítica dentro del rango visible del espectro electromagnético.

Los electrodos con composición 75CBO mostraron la mayor respuesta de fotocorriente catódica en comparación con los otros electrodos compuestos sintetizados (25CBO y 50CBO).

Del análisis estadístico realizado al diseño de experimentos II se concluyó que la mejor respuesta en fotocorriente de los electrodos de composición 75CBO se obtiene con las variables de: temperatura de calcinación de 550°C, 2000 rpm de

velocidad angular durante *spin-coating* y adición del polímero P123 durante la síntesis del *sol*.

Una prueba cualitativa reveló que el fotoelectrodo 75CBO-550-1P-2000 es capaz de reducir CO₂ en fase acuosa con pH básico.

VIII. ANEXOS

VIII.1. Anexo A: Espectroscopía UV-vis

Por mostrar: $E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)}$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} Js)(3 \times 10^8 m/s)}{\lambda} = \frac{19.8 \times 10^{-26} Jm}{\lambda} \left(\frac{1 eV}{1.6 \times 10^{-19} J} \right) \left(\frac{1 nm}{1 \times 10^{-9} m} \right) = \frac{1240 eV nm}{\lambda}$$

Por mostrar: $\alpha h\nu = \frac{2.303}{l} AE$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \Rightarrow \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha l \log(e)$$

$$\text{Dado que, } A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha l \log(e) \Rightarrow \alpha = \frac{A}{l \log(e)} = 2.303 \times \frac{A}{l}$$

$$\Rightarrow \alpha h\nu = \frac{2.303}{l} AE$$

VIII.2. Anexo B: Voltametría cíclica

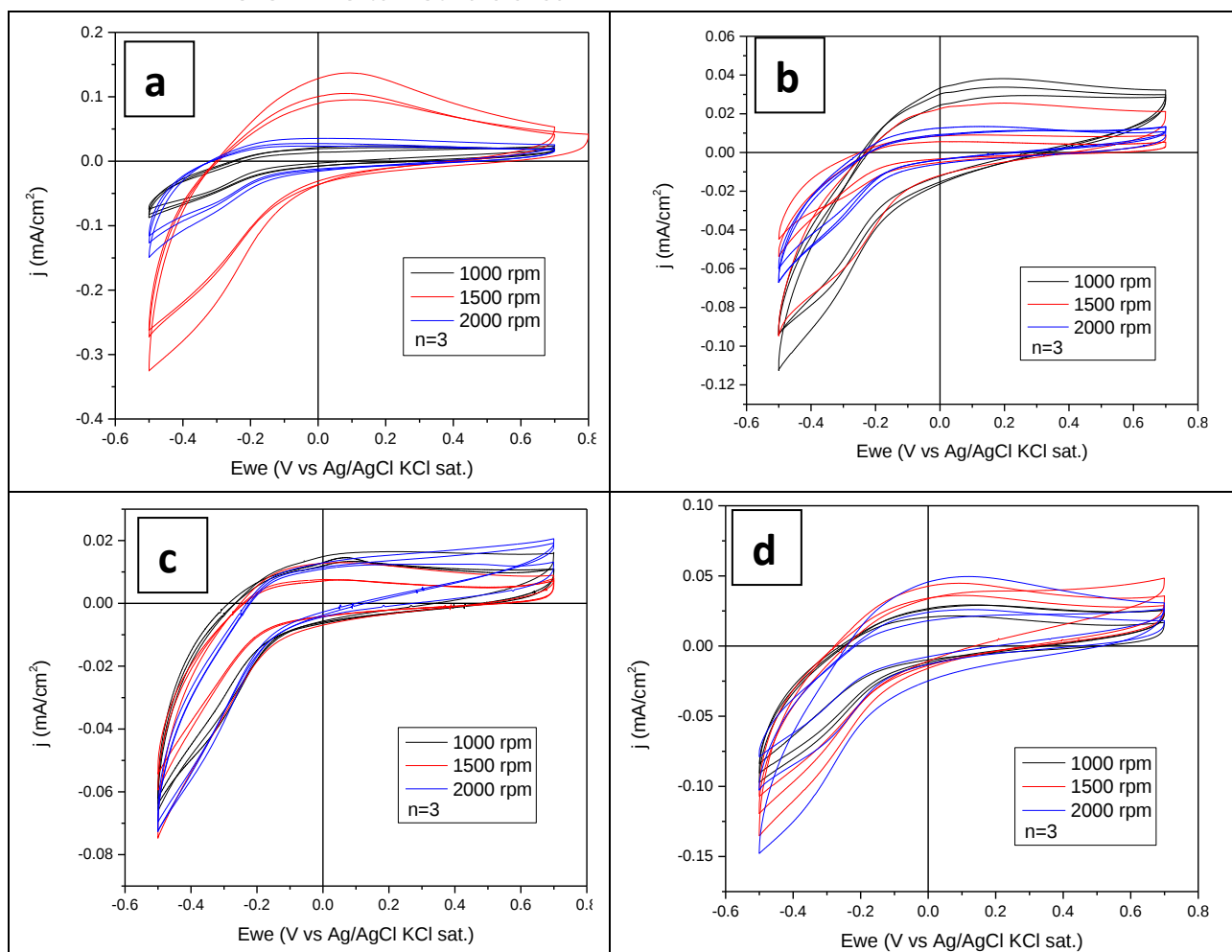


Figura A1. Voltametrías cíclicas de electrodos de composición: a) 75CBO-0P-500, b) 75CBO-0P-550, c) 75CBO-1P-500 y d) 75CBO-1P-550. Electrodos por triplicado a distintas velocidades angulares de depósito (1000, 1500 y 2000 rpm). Velocidad de barrido: 100 mV/s, $E_i=0$ vs. EOC, electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de

Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

VIII.3. Anexo C: Voltametría lineal

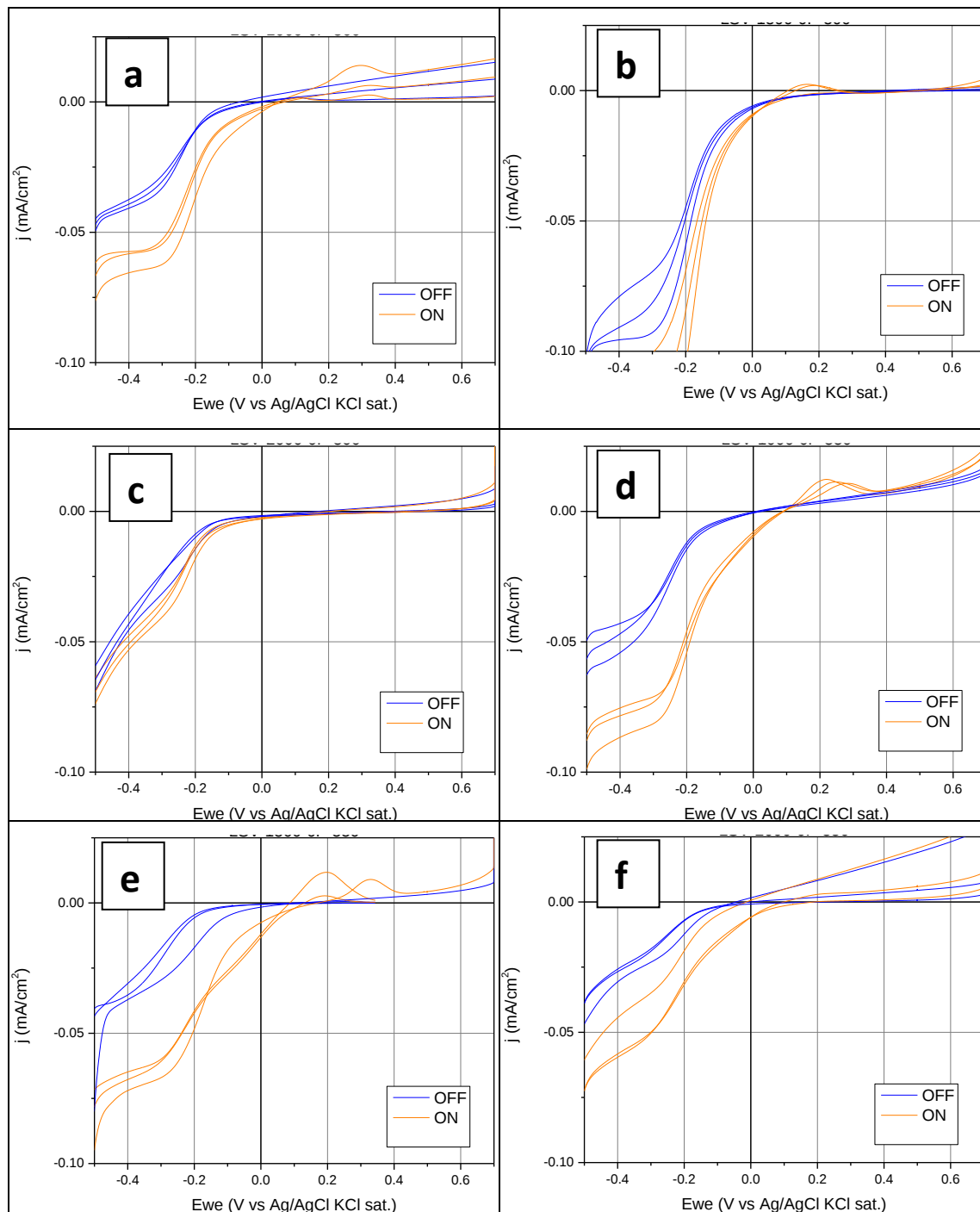


Figura A2. Voltametrías lineales de electrodos (por triplicado) de composición: a) 75CBO-0P-500-1000, b) 75CBO-0P-500-1500, c) 75CBO-0P-500-2000, d) 75CBO-0P-550-1000, e) 75CBO-0P-550-1500 y f) 75CBO-0P-550-2000. Velocidad de barrido:

10 mV/s en dirección catódica, $E_i=1$ V vs. Ag/AgCl KCl sat., $E_f=-0.45$ vs. Ag/AgCl KCl sat., electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

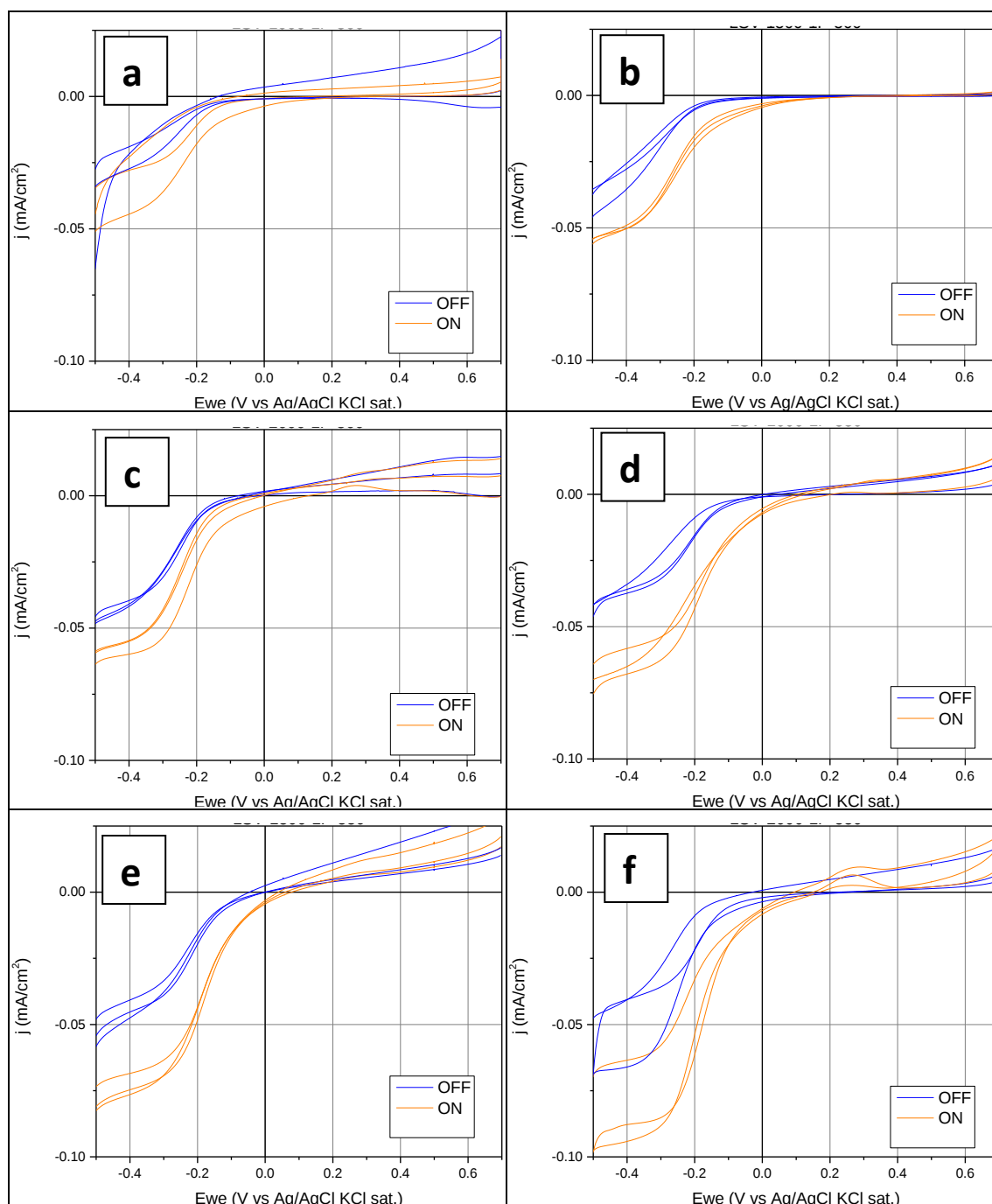


Figura A3. Voltametrías lineales de electrodos (por triplicado) de composición: a) 75CBO–1P–500–1000, b) 75CBO–1P–500–1500, c) 75CBO–1P–500–2000, d) 75CBO–1P–550–1000, e) 75CBO–1P–550–1500 y f) 75CBO–1P–550–2000. Velocidad de barrido: 10 mV/s en dirección catódica, $E_i=1$ V vs. Ag/AgCl KCl sat., $E_f=-0.45$ vs. Ag/AgCl KCl sat., electrodo de grafito como contraelectrodo, electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, KHCO_3 0.3 M como electrolito soporte.

VIII.4. Anexo D: Espectroscopía de impedancia electroquímica

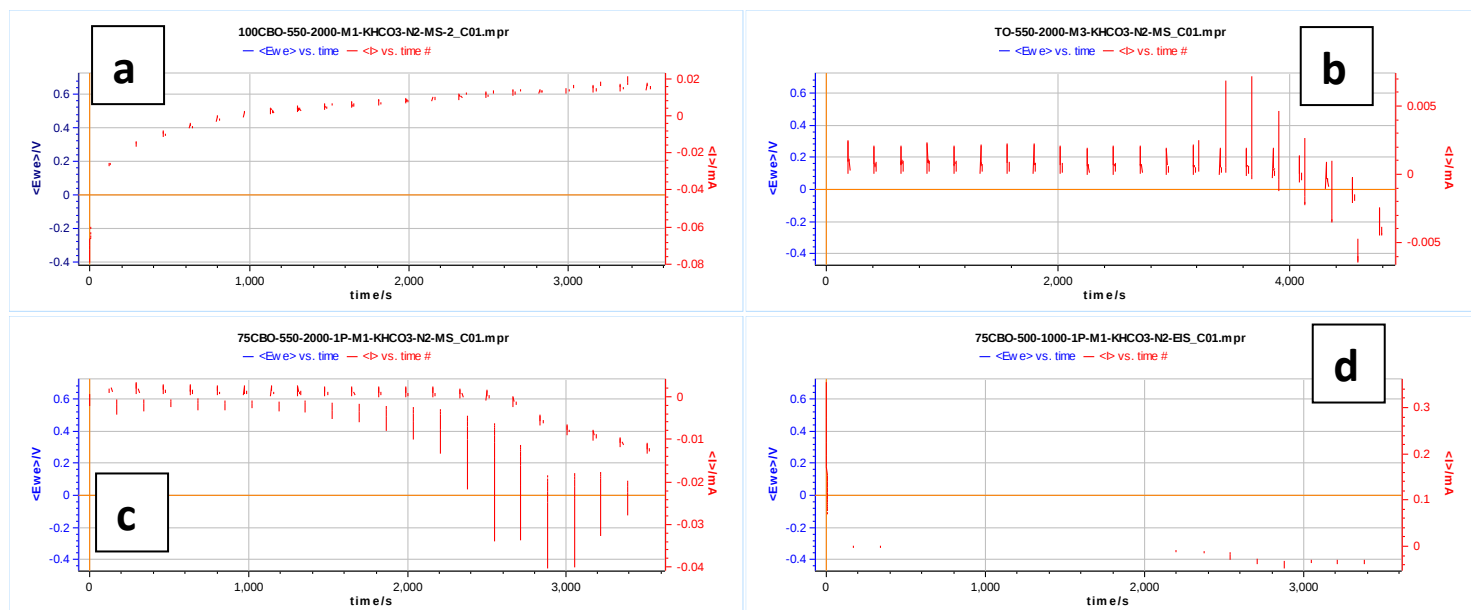


Figura A4. Curvas I, E vs. t de los electrodos: a) 100CBO-0P-550-2000, b) TO-1P-550-2000, c)75CBO-1P-550-2000 y d)75CBO-1P-500-2000.

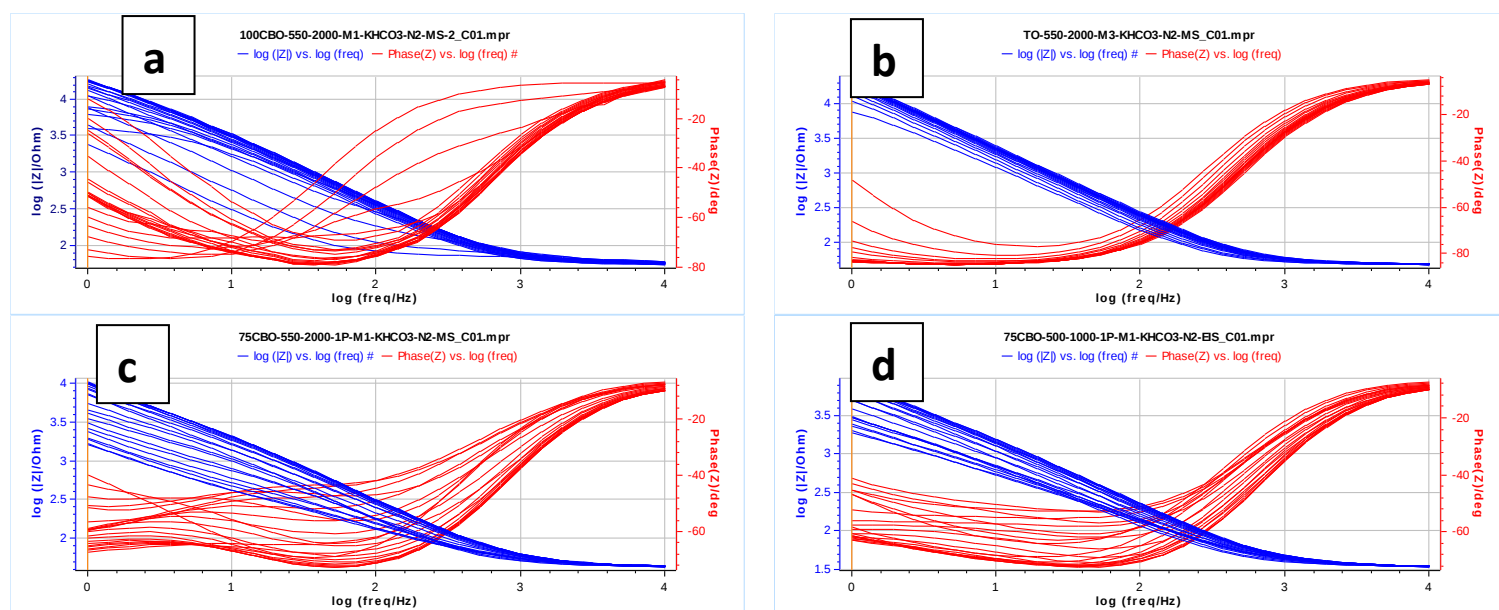


Figura A5. Gráficas de los módulos de fase y de Bode de los electrodos: a) 100CBO-0P-550-2000, b) TO-1P-550-2000, c)75CBO-1P-550-2000 y d)75CBO-1P-500-2000.

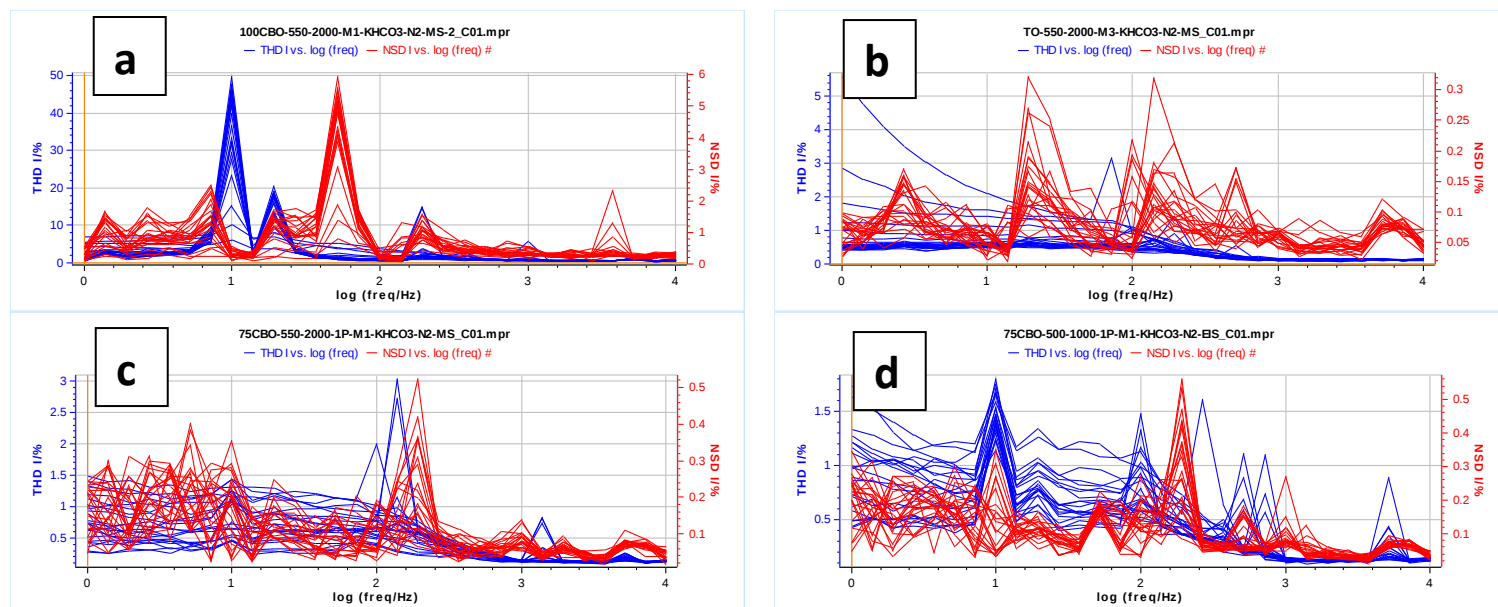


Figura A6. Gráficas de calidad de la medición de corriente de los electrodos: a) 100CBO-0P-550-2000, b) TO-1P-550-2000, c) 75CBO-1P-550-2000 y d) 75CBO-1P-500-2000.

Tabla A1. Pendientes de la curva del módulo de Bode para los electrodos 100CBO-550-0P-2000, TO-550-1P-2000, 75CBO-550-1P-2000 y 75CBO-500-1P-2000.

electrodo	100CBO-550-0P-2000.		TO-550-1P-2000		75CBO-550-1P-2000		75CBO-500-1P-2000	
ciclo	pendiente	R ²	pendiente	R ²	pendiente	R ²	pendiente	R ²
1	-0.8753	0.999	-0.9463	1	-0.7356	1	-0.8021	1
2					-0.7676	0.999	-0.8219	1
3					-0.7901	0.999	-0.8316	1
4					-0.8077	0.999	-0.8348	1
5	-0.8962	0.999	-0.9457	1	-0.8255	0.999	-0.8354	0.999
6	-0.9096	0.999	-0.9471	1	-0.8343	0.999	-0.8342	0.999
7	-0.9115	0.999	-0.9486	1	-0.835	0.999	-0.8366	0.999
8	-0.9218	0.999	-0.9497	1	-0.8294	0.999	-0.8315	0.999
9	-0.92	0.999	-0.9499	1	-0.8166	0.999	-0.8244	0.999
10	-0.9202	0.999	-0.9497	1	-0.7864	0.999	-0.8178	0.999
11	-0.9194	0.999	-0.9498	1	-0.7454	0.999	-0.7875	0.999
12	-0.919	0.999	-0.9502	1				
13	-0.9181	0.999	-0.9505	1				
14	-0.9173	0.999	-0.9499	1				
15	-0.8962	0.999	-0.9488	1				
16	-0.8376	0.999	-0.9466	1				
17	-0.7672	0.999	-0.939	0.999				
18			-0.9395	1				
19			-0.933	1				

Tabla A2. Resultados obtenidos de *flatband* y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott-Schottky para el electrodo de 100CBO-550.

100CBO-550						
frecuencia (Hz)	$y(x=0)$	pendiente	R ²	E _{fb} vs. Ag/AgCl/KCl sat. (V)	E _{fb} vs. RHE (V)	N _D × 10 ⁻³⁷ (m ⁻³)
9.997	0.063	-0.099	1.000	0.656	1.410	22.990

13.901	0.075	-0.120	0.996	0.650	1.404	19.060
19.302	0.089	-0.143	0.992	0.645	1.399	15.982
26.829	0.106	-0.172	0.987	0.640	1.394	13.280
37.278	0.124	-0.202	0.985	0.637	1.391	11.295
51.807	0.149	-0.245	0.980	0.634	1.388	9.346
71.957	0.170	-0.279	0.987	0.634	1.388	8.192
99.968	0.192	-0.316	0.993	0.635	1.389	7.245

Tabla A3. Resultados obtenidos de *flatband* y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de TO–550.

TO–550						
frecuencia (Hz)	y(x=0)	pendiente	R ²	E _{fb} vs. Ag/AgCl/KCl sat. (V)	E _{fb} vs. RHE (V)	N _D ×10 ⁻³⁸ (m ⁻³)
1.000	0.014	0.018	0.994	-0.755	-0.001	-2.046
1.390	0.015	0.018	0.995	-0.777	-0.023	-2.006
1.931	0.015	0.019	0.996	-0.790	-0.036	-1.954
2.682	0.016	0.019	0.997	-0.807	-0.053	-1.928
3.727	0.016	0.019	0.997	-0.820	-0.066	-1.895
5.177	0.017	0.020	0.997	-0.832	-0.078	-1.865
7.194	0.017	0.020	0.998	-0.827	-0.073	-1.798
9.997	0.018	0.021	0.999	-0.844	-0.090	-1.782
13.901	0.018	0.021	0.998	-0.853	-0.099	-1.749
19.302	0.019	0.022	0.999	-0.852	-0.098	-1.699
26.829	0.020	0.022	1.000	-0.851	-0.097	-1.652
37.278	0.020	0.022	0.996	-0.868	-0.114	-1.650
51.807	0.020	0.023	0.998	-0.871	-0.117	-1.619
71.957	0.021	0.023	0.998	-0.887	-0.133	-1.623
99.968	0.021	0.023	0.997	-0.876	-0.122	-1.571
138.977	0.021	0.023	0.998	-0.893	-0.139	-1.576

Tabla A4. Resultados obtenidos de *flatband* y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de 75CBO–500.

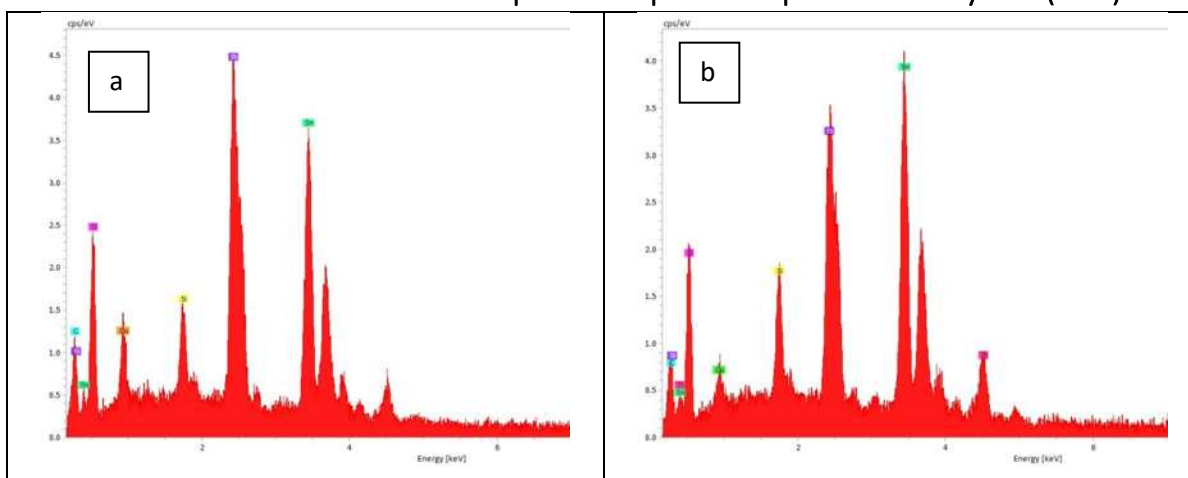
75CBO–500 (0 a 0.2 V)						
frecuencia (Hz)	y(x=0)	pendiente	R ²	E _{fb} vs. Ag/AgCl/KCl sat. (V)	E _{fb} vs. RHE (V)	N _D ×10 ⁻³⁷ (m ⁻³)
9.997	0.002	0.026	0.999	-0.050	0.704	-8.581
13.901	0.003	0.030	0.999	-0.060	0.694	-7.443
19.302	0.003	0.033	0.998	-0.072	0.682	-6.605
26.829	0.004	0.037	0.996	-0.087	0.667	-5.993
37.278	0.005	0.040	0.995	-0.104	0.650	-5.560
51.807	0.006	0.042	0.992	-0.126	0.628	-5.291
71.957	0.008	0.043	0.990	-0.151	0.603	-5.151
99.968	0.009	0.043	0.988	-0.179	0.575	-5.105
75CBO–500 (0.6 a 0.7 V)						
frecuencia (Hz)	y(x=0)	pendiente	R ²	E _{fb} vs. Ag/AgCl/KCl sat. (V)	E _{fb} vs. RHE (V)	N _D ×10 ⁻³⁷ (m ⁻³)
9.997	0.018	-0.021	0.993	0.860	1.614	10.339
13.901	0.020	-0.024	0.994	0.861	1.615	9.095
19.302	0.023	-0.027	0.995	0.863	1.617	8.103
26.829	0.025	-0.030	0.995	0.866	1.620	7.309
37.278	0.028	-0.033	0.996	0.868	1.622	6.629

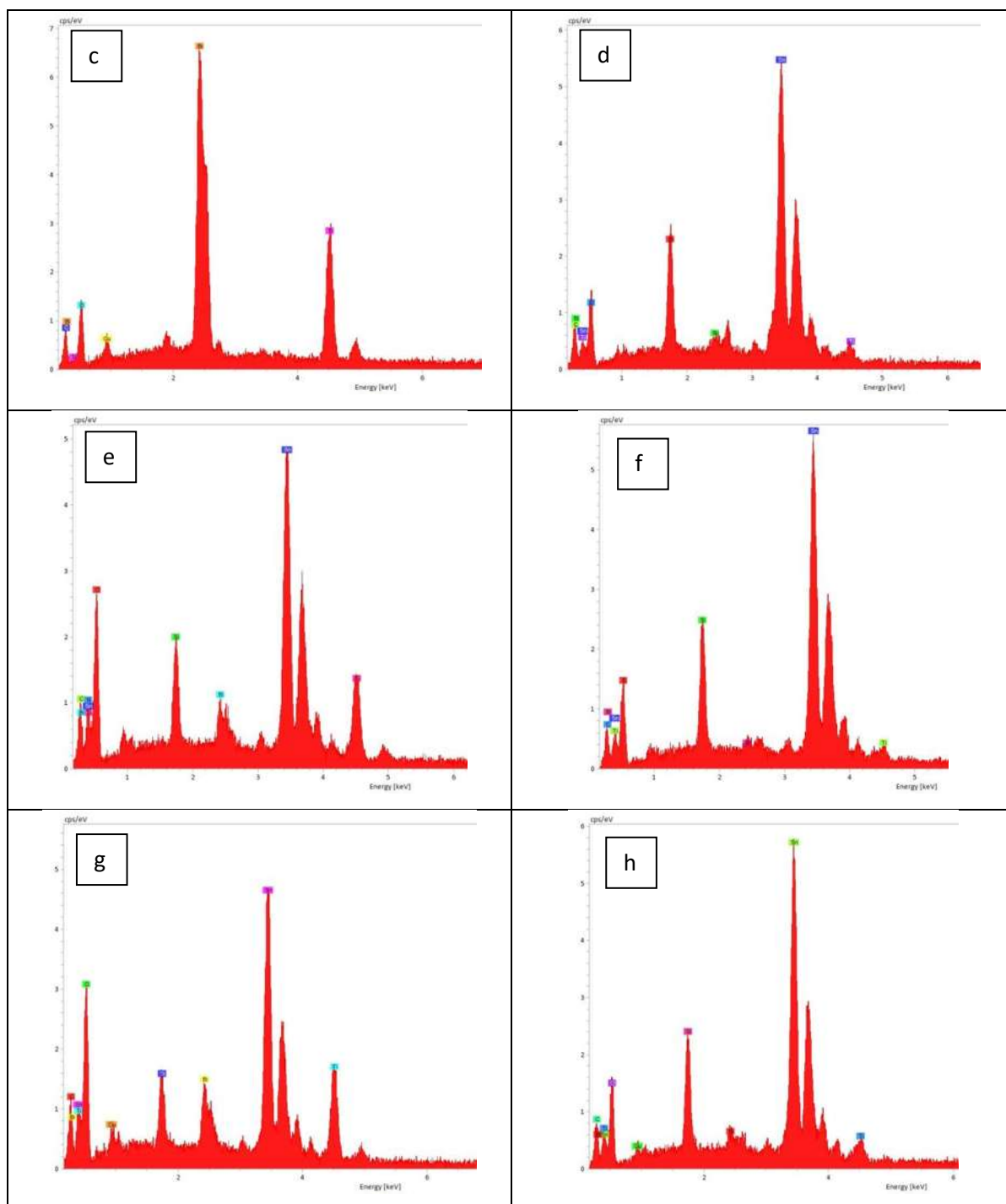
51.807	0.031	-0.036	0.996	0.871	1.625	6.072
71.957	0.033	-0.039	0.996	0.874	1.628	5.615
99.968	0.035	-0.042	0.997	0.880	1.634	5.301

Tabla A5. Resultados obtenidos de *flatband* y número de portadores de carga en la linealización de la ecuación de Mott–Schottky para el electrodo de 75CBO–550.

75CBO–550 (0 a 0.2 V)						
frecuencia (Hz)	y(x=0)	pendiente	R ²	E _{fb} vs. Ag/AgCl/KCl sat. (V)	E _{fb} vs. RHE (V)	N _D ×10 ⁻³⁷ (m ⁻³)
9.997	0.001	0.038	0.978	0.004	0.758	-8.155
13.901	0.001	0.047	0.983	0.000	0.754	-6.581
19.302	0.002	0.056	0.986	-0.005	0.749	-5.463
26.829	0.002	0.065	0.990	-0.012	0.742	-4.700
37.278	0.003	0.074	0.993	-0.020	0.734	-4.130
51.807	0.004	0.082	0.995	-0.029	0.725	-3.732
71.957	0.006	0.089	0.997	-0.039	0.715	-3.443
99.968	0.007	0.095	0.999	-0.050	0.704	-3.234
138.977	0.009	0.099	0.999	-0.064	0.690	-3.100
193.085	0.011	0.103	0.999	-0.079	0.675	-2.992
75CBO–550 (0.6 a 0.7 V)						
frecuencia (Hz)	y(x=0)	pendiente	R ²	E _{fb} vs. Ag/AgCl/KCl sat. (V)	E _{fb} vs. RHE (V)	N _D ×10 ⁻³⁷ (m ⁻³)
9.997	0.037	-0.044	0.983	0.867	1.621	7.039
13.901	0.044	-0.053	0.982	0.868	1.622	5.842
19.302	0.052	-0.062	0.980	0.872	1.626	4.971
26.829	0.060	-0.070	0.977	0.880	1.634	4.378
37.278	0.068	-0.079	0.973	0.888	1.642	3.911
51.807	0.074	-0.084	0.965	0.904	1.658	3.651
71.957	0.080	-0.089	0.959	0.924	1.678	3.474
99.968	0.084	-0.090	0.948	0.951	1.705	3.407
138.977	0.086	-0.090	0.940	0.985	1.739	3.412
193.085	0.088	-0.087	0.925	1.034	1.788	3.541

VIII.5. Anexo E: Análisis de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)





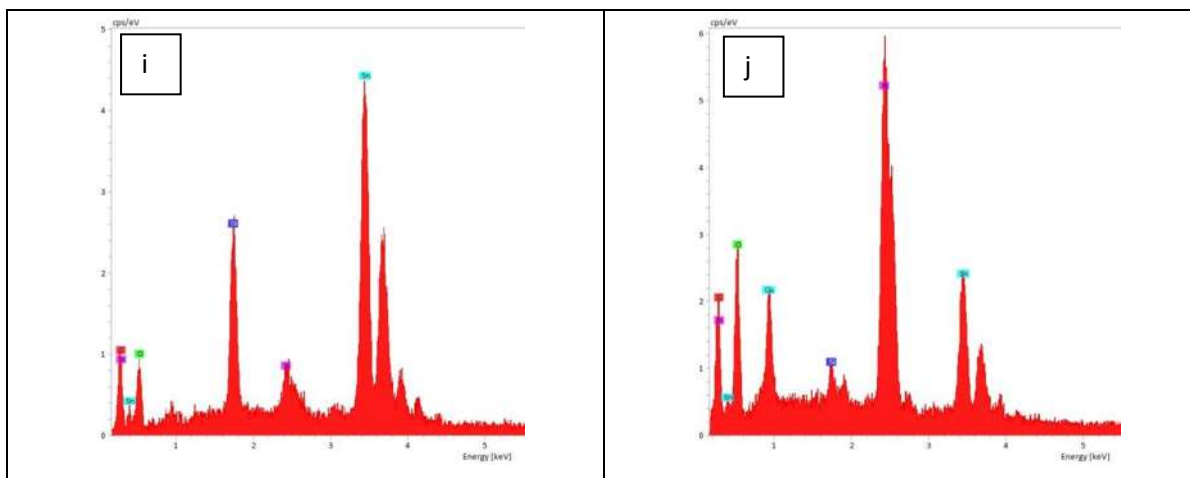


Figura A7. Resultados de EDX de los electrodos: a) 25CBO-1P-550-2000 en la zona 1, b) 25CBO-1P-550-2000 en la zona 2, c) 25CBO-1P-550-2000 en la zona 3, d) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 1, e) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 2, f) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 3, g) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 4, h) 75CBO-1P-550-2000 en la zona 5, i) 100CBO-550-2000 en la zona 1 y j) 100CBO-550-2000 en la zona 2.

VIII.6. Anexo F: Análisis estadístico ANOVA

Tabla A6. Valor de F reportado en tablas de la distribución de Fischer-Snedecor [126].

F de tablas para 5% de error; 1, 24	4.26
F de tablas para 5% de error; 2, 24	3.4

IX. BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. Zhu, Z. Guan, P. Wang, Q. Zhang, Y. Dai, and B. Huang, "Amorphous TiO₂-modified CuBi₂O₄ Photocathode with enhanced photoelectrochemical hydrogen production activity," *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 39, no. 10, pp. 1704–1710, Oct. 2018, doi: 10.1016/S1872-2067(18)63127-4.
- [2] Y. Wang, H. Wang, and T. He, "Study on nanoporous CuBi₂O₄ photocathode coated with TiO₂ overlayer for photoelectrochemical CO₂ reduction," *Chemosphere*, vol. 264, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128508.
- [3] H. Lahmar, M. Benamira, F. Z. Akika, and M. Trari, "Reduction of chromium (VI) on the hetero-system CuBi₂O₄/TiO₂ under solar light," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 110, pp. 254–259, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2017.06.021.
- [4] M. Ďurovič, J. Hnát, and K. Bouzek, "Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review," *Journal of Power Sources*, vol. 493. Elsevier B.V., May 01, 2021. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229708.
- [5] S. Zhang, X. Zhang, Y. Rui, R. Wang, and X. Li, "Recent advances in non-precious metal electrocatalysts for pH-universal hydrogen evolution reaction," *Green Energy and Environment*, vol. 6, no. 4. KeAi Publishing Communications Ltd., pp. 458–478, Aug. 01, 2021. doi: 10.1016/j.gee.2020.10.013.
- [6] F. Y. Chen, Z. Y. Wu, Z. Adler, and H. Wang, "Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design," *Joule*, vol. 5, no. 7. Cell Press, pp. 1704–1731, Jul. 21, 2021. doi: 10.1016/j.joule.2021.05.005.
- [7] N. Yuan, Q. Jiang, J. Li, and J. Tang, "A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 2. Elsevier B.V., pp. 4294–4309, Feb. 01, 2020. doi: 10.1016/j.arabjc.2019.08.006.
- [8] J. Li and N. Kornienko, "Electrocatalytic carbon dioxide reduction in acid," *Chem Catalysis*, vol. 2, no. 1. Cell Press, pp. 29–38, Jan. 20, 2022. doi: 10.1016/j.checat.2021.10.016.
- [9] E. Boutin and M. Robert, "Molecular Electrochemical Reduction of CO₂ beyond Two Electrons," *Trends in Chemistry*, vol. 3, no. 5. Cell Press, pp. 359–372, May 01, 2021. doi: 10.1016/j.trechm.2021.02.003.
- [10] B. A. Marinho, L. Suhadolnik, B. Likozar, M. Huš, Ž. Marinko, and M. Čeh, "Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors," *Journal of Cleaner Production*, vol. 343. Elsevier Ltd, Apr. 01, 2022. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131061.
- [11] S. Wu and Y. H. Hu, "A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 409. Elsevier B.V., Apr. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cej.2020.127739.

- [12] B. Sundén, "Electrochemistry and thermodynamics," in *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Elsevier, 2019, pp. 15–36. doi: 10.1016/b978-0-12-816950-6.00002-6.
- [13] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, "Introduction to the fundamental concepts of electrochemistry," in *Instrumental Methods in Electrochemistry*, 2010, pp. 15–41. doi: 10.1533/9781782420545.15.
- [14] S. Laursen and S. Poudyal, "Photo- and Electro-Catalysis: CO₂ Mitigation Technologies," in *Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology*, Elsevier B.V., 2015, pp. 233–268. doi: 10.1016/b978-0-444-63259-3.00008-2.
- [15] K. Honda, "Dawn of the evolution of photoelectrochemistry," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 166, no. 1–3, pp. 63–68, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.04.027.
- [16] D. A. Tryk, A. Fujishima, and K. Honda, "Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects," *Electrochim Acta*, vol. 45, pp. 2363–2376, 2000, [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/electacta
- [17] M. A. Scibioh and B. Viswanathan, "Photoelectrochemical Reduction of CO₂," in *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, Elsevier, 2018, pp. 437–474. doi: 10.1016/b978-0-444-63996-7.00009-2.
- [18] M. S. Wrighton, "Photoelectrochemistry: inorganic photochemistry at semiconductor electrodes," *J Chem Educ*, vol. 60, no. 10, pp. 877–881, Oct. 1983.
- [19] O. Ola and M. M. Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24. Elsevier B.V., pp. 16–42, Sep. 01, 2015. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [20] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, "Potential sweep techniques and cyclic voltammetry," in *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Elsevier, 2010, pp. 178–228. doi: 10.1533/9781782420545.178.
- [21] J. Wang and H. Zeng, "Recent advances in electrochemical techniques for characterizing surface properties of minerals," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 288. Elsevier B.V., Feb. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cis.2020.102346.
- [22] F. E. Bedoya-Lora, I. Holmes-Gentle, and A. Hankin, "Electrochemical techniques for photoelectrode characterisation," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 29. Elsevier B.V., Jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100463.
- [23] A. Hankin, F. E. Bedoya-Lora, J. C. Alexander, A. Regoutz, and G. H. Kelsall, "Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls," *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, no. 45, pp. 26162–26176, 2019, doi: 10.1039/c9ta09569a.
- [24] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-Band Potential of a Semiconductor: W Using the Mott-Schottky Equation," 2007. [Online]. Available: www.JCE.DivCHED.org

- [25] O. S. Bushuyev *et al.*, “What Should We Make with CO₂ and How Can We Make It?,” *Joule*, vol. 2, no. 5. Cell Press, pp. 825–832, May 16, 2018. doi: 10.1016/j.joule.2017.09.003.
- [26] C. Chen, J. F. Khosrowabadi Kotyk, and S. W. Sheehan, “Progress toward Commercial Application of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction,” *Chem*, vol. 4, no. 11. Elsevier Inc, pp. 2571–2586, Nov. 08, 2018. doi: 10.1016/j.chempr.2018.08.019.
- [27] E. Ruiz-López, J. Gandara-Loe, F. Baena-Moreno, T. R. Reina, and J. A. Odriozola, “Electrocatalytic CO₂ conversion to C₂ products: Catalysts design, market perspectives and techno-economic aspects,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 161. Elsevier Ltd, Jun. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2022.112329.
- [28] M. Tahir and N. S. Amin, “Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 25, pp. 560–579, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.05.027.
- [29] I. Ganesh, “Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals - The role of nanomaterials and the commercialization,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 59, pp. 1269–1297, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.01.026.
- [30] M. A. Scibioh and B. Viswanathan, “Electrochemical Reduction of CO₂,” in *Carbon Dioxide to Chemicals and Fuels*, 2018, pp. 308–371. doi: 10.1016/B978-0-444-63996-7.00007-9.
- [31] P. Salvador, “Semiconductors’ photoelectrochemistry: A kinetic and thermodynamic analysis in the light of equilibrium and nonequilibrium models,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 26, pp. 6128–6141, Jul. 2001, doi: 10.1021/jp0033869.
- [32] X. T. Xu, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, and J. J. Zou, “Rational Design and Construction of Cocatalysts for Semiconductor-Based Photo-Electrochemical Oxygen Evolution: A Comprehensive Review,” *Advanced Science*, vol. 6, no. 2, pp. 1–35, Jan. 2018, doi: 10.1002/advs.201801505.
- [33] M. R. Nellist, F. A. L. Laskowski, F. Lin, T. J. Mills, and S. W. Boettcher, “Semiconductor-Electrocatalyst Interfaces: Theory, Experiment, and Applications in Photoelectrochemical Water Splitting,” *Acc Chem Res*, vol. 49, no. 4, pp. 733–740, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00001.
- [34] L. M. Peter, “Dynamic Aspects of Semiconductor Photoelectrochemistry,” *Chem. Rev*, vol. 90, no. 5, pp. 753–769, 1990.
- [35] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, and K. Zakrzewska, “Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis,” *J Power Sources*, vol. 181, no. 1, pp. 46–55, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.082.
- [36] K. Kočí, L. Obalová, and Z. Lacný, “Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts,” *Chemical Papers*, vol. 62, no. 1, pp. 1–9, 2008, doi: 10.2478/s11696-007-0072-x.

- [37] W. H. Lee, J. Kang, H. S. Park, K. M. Nam, and S. K. Cho, "Photoelectrochemical response of Au-decorated CuBi₂O₄ photocathode in bicarbonate solution," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 838, pp. 172–177, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.02.055.
- [38] H. Yang, "A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms," *Materials Research Bulletin*, vol. 142. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2021. doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111406.
- [39] G. Joginder Singh, "Semiconductors," in *Solid State Physics*, 2019, pp. 299–319. doi: 10.1016/B978-0-12-817103-5.00014-1.
- [40] Y. Wang, H. Wang, A. R. Woldu, X. Zhang, and T. He, "Optimization of charge behavior in nanoporous CuBi₂O₄ photocathode for photoelectrochemical reduction of CO₂," *Catal Today*, vol. 335, pp. 388–394, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.12.047.
- [41] S. Kumar, S. Jain, B. Yadav Lamba, and P. Kumar, "Epigrammatic status and perspective of sequestration of carbon dioxide: Role of TiO₂ as photocatalyst," *Solar Energy*, vol. 159, no. November 2017, pp. 423–433, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.11.007.
- [42] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, and M. Hussain, "A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 26, no. April, pp. 98–122, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.04.026.
- [43] M. A. Hossen *et al.*, "Recent progress in TiO₂-Based photocatalysts for conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels: A systematic review," *Results in Engineering*, vol. 16. Elsevier B.V., Dec. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rineng.2022.100795.
- [44] S. Palmas, L. Mais, M. Mascia, and A. Vacca, "Trend in using TiO₂ nanotubes as photoelectrodes in PEC processes for wastewater treatment," *Curr Opin Electrochem*, vol. 28, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.coelec.2021.100699.
- [45] T. P. Nguyen *et al.*, "Recent Advances in Tio₂-Based Photocatalysts for Reduction of CO₂ to Fuels," *Nanomaterials*, vol. 10, pp. 1–24, Feb. 2020, doi: 10.3390/nano10020337.
- [46] J. G. Li and T. Ishigaki, "Brookite → Rutile Phase Transformation of TiO₂ Studied with Monodispersed Particles," *Acta Mater*, vol. 52, no. 17, pp. 5143–5150, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.07.020.
- [47] S. Mottola, A. Mancuso, O. Sacco, I. De Marco, and V. Vaiano, "Photocatalytic performance assessment of Fe-N co-doped TiO₂/β-cyclodextrin hybrid systems prepared by supercritical antisolvent micronization for organic dyes removal," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 201, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.supflu.2023.106005.
- [48] R. Wang, J. Cao, J. Liu, and Y. Zhang, "Synthesis of CuO@TiO₂ nanocomposite and its Photocatalytic and Electrochemical properties. Application for treatment of azo dyes in industrial wastewater," *Int J Electrochem Sci*, p. 100316, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100316.

- [49] R. Nematollahi, C. Ghotbi, F. Khorasheh, and A. Larimi, "Ni-Bi co-doped TiO₂ as highly visible light response nano-photocatalyst for CO₂ photo-reduction in a batch photo-reactor," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 41, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101289.
- [50] N. Arabi, A. Kianvash, A. Hajalilou, E. Abouzari-Lotf, and V. Abbasi-Chianeh, "A facile and green synthetic approach toward fabrication of Alcea- and Thyme-stabilized TiO₂ nanoparticles for photocatalytic applications," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 2132–2141, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.03.014.
- [51] M. H. Barzegar *et al.*, "S-scheme heterojunction g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for degradation of a binary mixture of cationic dyes using solar parabolic trough reactor," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 174, pp. 307–318, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.cherd.2021.08.015.
- [52] A. W. Morawski *et al.*, "Influence of the calcination of TiO₂-reduced graphite hybrid for the photocatalytic reduction of carbon dioxide," *Catal Today*, vol. 380, pp. 32–40, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2021.05.017.
- [53] Z. Xiao, S. Cheng, W. Liao, D. Fan, H. Lu, and Y. Liu, "Preparation of GQDs/TiO₂ nanotube heterojunction photoanode and its photoelectrochemical performance for water splitting," *Int J Electrochem Sci*, vol. 17, 2022, doi: 10.20964/2022.08.02.
- [54] Q. Du, J. Ma, X. Shao, W. Wang, and G. Tian, "Core-shell structured TiO₂@In₂O₃ for highly active visible-light photocatalysis," *Chem Phys Lett*, vol. 714, pp. 208–212, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.cplett.2018.11.004.
- [55] U. Mgwetyana, E. Makhatha, M. Mamo, and P. Ndungu, "Synthesis and characterization of mesoporous titania using a synthetic (Pluronic P123) and a natural (Gum Arabic) templating agent," *Mater Today Proc*, vol. 5, pp. 10585–10591, 2018, [Online]. Available: www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853
- [56] M. A. Abdolahi Sadatlu and N. Mozaffari, "Synthesis of mesoporous TiO₂ structures through P123 copolymer as the structural directing agent and assessment of their performance in dye-sensitized solar cells," *Solar Energy*, vol. 133, pp. 24–34, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.03.056.
- [57] M. A. Carreon and V. V. Gulians, "Mesosstructuring of Metal Oxides Through EISA: Fundamentals and Applications," in *Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects*, Elsevier, 2008, pp. 413–439. doi: 10.1016/B978-0-444-53189-6.00016-0.
- [58] Q. Zhang, T. Gao, J. M. Andino, and Y. Li, "Copper and iodine co-modified TiO₂ nanoparticles for improved activity of CO₂ photoreduction with water vapor," *Appl Catal B*, vol. 123–124, pp. 257–264, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.04.035.
- [59] Z. Xiong *et al.*, "Incorporating highly dispersed and stable Cu⁺ into TiO₂ lattice for enhanced photocatalytic CO₂ reduction with water," *Appl Surf Sci*, vol. 507, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145095.

- [60] C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, and V. Anandi, "Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light," *J Colloid Interface Sci*, vol. 352, no. 1, pp. 68–74, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.012.
- [61] L. S. Yoong, F. K. Chong, and B. K. Dutta, "Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light," *Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 1652–1661, 2009, doi: 10.1016/j.energy.2009.07.024.
- [62] T. V. Nguyen, J. C. S. Wu, and C. H. Chiou, "Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight," *Catal Commun*, vol. 9, no. 10, pp. 2073–2076, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.04.004.
- [63] Slamet, H. W. Nasution, E. Purnama, S. Kosela, and J. Gunlazuardi, "Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method," *Catal Commun*, vol. 6, no. 5, pp. 313–319, May 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.01.011.
- [64] R. López, R. Gómez, and M. E. Llanos, "Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts," *Catal Today*, vol. 148, no. 1–2, pp. 103–108, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.04.001.
- [65] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, and J. A. Navío, "Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity," *Appl Catal B*, vol. 67, no. 1–2, pp. 41–51, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.03.019.
- [66] S. López-Ayala and M. E. Rincón, "Catalytic and photocatalytic performance of mesoporous Cu xO-TiO₂," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 222, no. 1, pp. 249–257, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.05.026.
- [67] T. Aguilar *et al.*, "A route for the synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles with a very low band gap," *Chem Phys Lett*, vol. 571, pp. 49–53, May 2013, doi: 10.1016/j.cplett.2013.04.007.
- [68] A. K. R. Police *et al.*, "Bismuth oxide cocatalyst and copper oxide sensitizer in Cu₂O/TiO₂/Bi₂O₃ ternary photocatalyst for efficient hydrogen production under solar light irradiation," *Ceram Int*, vol. 44, no. 10, pp. 11783–11791, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.262.
- [69] M. Moradi, F. Khorasheh, and A. Larimi, "Pt nanoparticles decorated Bi-doped TiO₂ as an efficient photocatalyst for CO₂ photo-reduction into CH₄," *Solar Energy*, vol. 211, pp. 100–110, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.09.054.
- [70] W. Yi, C. Yan, M. S. Hamdy, J. Baltrusaitis, and G. Mul, "Effects of bismuth addition and photo-deposition of platinum on (surface) composition, morphology and visible light photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂," *Appl Catal B*, vol. 154–155, pp. 153–160, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.01.055.

- [71] K. Qian *et al.*, "Construction of Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ composites with enhanced visible light photocatalytic activity," *Mater Lett*, vol. 206, pp. 245–248, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.07.036.
- [72] A. I. Klyndyuk, G. S. Petrov, L. A. Bashkurov, A. I. Akimov, and A. F. Poluyan, "Thermal Stability and Phase Transformations in CuBi₂O₄," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 44, no. 1, pp. 1–4, Jun. 1999, doi: 10.1002/chin.199927026.
- [73] C. Henmi, "Kusachiite, CuBi₂O₄, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan," *Mineral Mag*, vol. 59, pp. 545–548, Sep. 1995.
- [74] S. P. Berglund, F. F. Abdi, P. Bogdanoff, A. Chemseddine, D. Friedrich, and R. Van De Krol, "Comprehensive Evaluation of CuBi₂O₄ as a Photocathode Material for Photoelectrochemical Water Splitting," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 4231–4242, Jun. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00830.
- [75] N. T. Hahn, V. C. Holmberg, B. A. Korgel, and C. B. Mullins, "Electrochemical synthesis and characterization of p-CuBi₂O₄ thin film photocathodes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 10, pp. 6459–6466, Mar. 2012, doi: 10.1021/jp210130v.
- [76] Q. Zhang, B. Zhai, Z. Lin, X. Zhao, and P. Diao, "Dendritic CuBi₂O₄ Array Photocathode Coated with Conformal TiO₂ Protection Layer for Efficient and Stable Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction," *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10421.
- [77] H. Shi, J. Fan, Y. Zhao, X. Hu, X. Zhang, and Z. Tang, "Visible light driven CuBi₂O₄/Bi₂MoO₆ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic inactivation of *E. coli* and mechanism insight," *J Hazard Mater*, vol. 381, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121006.
- [78] Y. Zhang, Y. Xie, J. Li, G. Yang, T. Bai, and J. Wang, "Effects of synthetic conditions on the morphology and catalytic properties of hierarchical CuBi₂O₄ nanoflowers grown by low-temperature solution process," *J Alloys Compd*, vol. 580, pp. 172–175, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.05.121.
- [79] L. S. Ribeiro *et al.*, "Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuBi₂O₄ and its application for the artificial photosynthesis," *Mater Lett*, vol. 275, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128165.
- [80] G. Seo, B. Kim, S. W. Hwang, S. S. Shin, and I. S. Cho, "High-performance bulky crystalline copper bismuthate photocathode for enhanced solar water splitting," *Nano Energy*, vol. 80, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105568.
- [81] Y. Nakabayashi, M. Nishikawa, and Y. Nosaka, "Fabrication of CuBi₂O₄ photocathode through novel anodic electrodeposition for solar hydrogen production," *Electrochim Acta*, vol. 125, pp. 191–198, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.088.
- [82] K. Varunkumar and R. Sellappan, "Role of carbon protective layer on the photoelectrochemical performance of drop-casted CuBi₂O₄ photocathodes for water splitting," *Diam Relat Mater*, vol. 130, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.diamond.2022.109547.

- [83] W. Shi *et al.*, "Ultra-fast construction of CuBi₂O₄ films supported Bi₂O₃ with dominant (0 2 0) facets for efficient CO₂ photoreduction in water vapor," *J Alloys Compd*, vol. 890, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161919.
- [84] L. Qu *et al.*, "Point-defect engineering of nanoporous CuBi₂O₄ photocathode via rapid thermal processing for enhanced photoelectrochemical activity," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 71, pp. 201–209, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2022.03.013.
- [85] S. Pulipaka, N. Boni, G. Ummethala, and P. Meduri, "CuO/CuBi₂O₄ heterojunction photocathode: High stability and current densities for solar water splitting," *J Catal*, vol. 387, pp. 17–27, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.04.001.
- [86] J. Jin *et al.*, "Reaction Kinetics of Photoelectrochemical CO₂ Reduction on a CuBi₂O₄-Based Photocathode," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 14, no. 15, pp. 17509–17519, Apr. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c02205.
- [87] Y. H. Choi, K. D. Yang, D. H. Kim, K. T. Nam, and S. H. Hong, "p-Type CuBi₂O₄ thin films prepared by flux-mediated one-pot solution process with improved structural and photoelectrochemical characteristics," *Mater Lett*, vol. 188, pp. 192–196, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2016.10.124.
- [88] M. Li, X. Tian, X. Zou, X. Han, C. Du, and B. Shan, "Promoting photoelectrochemical hydrogen evolution activity of CuBi₂O₄ photocathode through ramping rate control," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 30, pp. 15121–15128, May 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.242.
- [89] Z. Jiang, H. Geng, X. Cai, L. Mao, Y. Zhao, and X. Gu, "Preparation of CuBi₂O₄ photocathodes for overall water splitting under visible light irradiation," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 134, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.105989.
- [90] J. Chen *et al.*, "Hydrothermal synthesis of dendritic CuBi₂O₄ and its photocatalytic performance towards tetracycline degradation under different light conditions," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 142. Elsevier Ltd, May 01, 2022. doi: 10.1016/j.mssp.2022.106503.
- [91] D. Majhi, A. Kumar Mishra, K. Das, R. Bariki, and B. G. Mishra, "Plasmonic Ag nanoparticle decorated Bi₂O₃/CuBi₂O₄ photocatalyst for expeditious degradation of 17 α -ethinylestradiol and Cr(VI) reduction: Insight into electron transfer mechanism and enhanced photocatalytic activity," *Chemical Engineering Journal*, vol. 413, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127506.
- [92] A. Sokhansanj, M. Haghighi, and M. Shabani, "Macroporous flowerlike Bi₂O₂CO₃-CuBi₂O₄ nanoheterojunction photocatalyst for high concentrated malachite green degradation: Influence of nanocomposite composition and sonication approach," *J Mol Liq*, vol. 371, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2022.121024.
- [93] W. Da Oh, Z. Dong, and T. T. Lim, "Hierarchically-structured Co-CuBi₂O₄ and Cu-CuBi₂O₄ for sulfanilamide removal via peroxymonosulfate activation," *Catal Today*, vol. 280, pp. 2–7, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.04.043.

- [94] W. An, T. Yang, C. Liu, J. Hu, W. Cui, and Y. Liang, "CuBi₂O₄ surface-modified three-dimensional graphene hydrogel adsorption and in situ photocatalytic Fenton synergistic degradation of organic pollutants," *Appl Surf Sci*, vol. 615, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156396.
- [95] M. Sabri, A. Habibi-Yangjeh, and S. Ghosh, "Novel ZnO/CuBi₂O₄ heterostructures for persulfate-assisted photocatalytic degradation of dye contaminants under visible light," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 391, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112397.
- [96] J. X. Mao *et al.*, "S-scheme heterojunction of CuBi₂O₄ supported Na doped P25 for enhanced photocatalytic H₂ evolution," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 13, pp. 8214–8223, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.133.
- [97] J. Yang *et al.*, "Enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution at p-type CuBi₂O₄ photocathode through hypoxic calcination," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 20, pp. 9549–9557, May 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.066.
- [98] M. Sun, B. Liu, W. Han, Z. Zhang, and M. Xie, "CuBi₂O₄ photocathode with integrated electric field for enhanced H₂O₂ production," *Appl Catal B*, vol. 304, May 2022, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120980.
- [99] J. K. Cooper *et al.*, "CuBi₂O₄: Electronic Structure, Optical Properties, and Photoelectrochemical Performance Limitations of the Photocathode," *Chemistry of Materials*, vol. 33, no. 3, pp. 934–945, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c03930.
- [100] D. A. Reddy *et al.*, "Inverse Opal CuBi₂O₄ Photocathodes for Robust Photoelectrochemical Water Splitting," *ACS Appl Energy Mater*, 2022, doi: 10.1021/acsaem.2c00469.
- [101] S. Zhu *et al.*, "TiO₂ NTAs decorated with thin CuBi₂O₄ nanosheets for efficient photocatalytic dye degradation and hydrogen generation," *Ceram Int*, vol. 48, no. 5, pp. 6627–6637, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.212.
- [102] A. S. Mary, C. Murugan, and A. Pandikumar, "Uplifting the charge carrier separation and migration in Co-doped CuBi₂O₄/TiO₂ p-n heterojunction photocathode for enhanced photoelectrocatalytic water splitting," *J Colloid Interface Sci*, vol. 608, pp. 2482–2492, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.10.172.
- [103] O. Teppo, J. Niemela, and P. Taskinen, "An Assessment of The Thermodynamic Properties And Phase Diagram Of The System Bi-Cu," *Thermochim Acta*, vol. 173, pp. 137–150, 1990.
- [104] V. Žunič, S. D. Škapin, M. Maček-Kržmanc, I. Bračko, A. Sever Škapin, and D. Suvorov, "Influence of the triblock copolymer P123 and phosphorous on the physico-chemical properties of TiO₂," *Appl Catal A Gen*, vol. 397, no. 1–2, pp. 241–249, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.03.007.
- [105] A. Gouda, T. Liu, J. C. Byers, J. Augustynski, and C. Santato, "Best practices in photoelectrochemistry," *J Power Sources*, vol. 482, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228958.

- [106] Y. Ou, J. Shi, Q. Yan, C. Li, and Y. Zheng, "Ethanol-assisted molten salt synthesis of Bi₄Ti₃O₁₂/Bi₂Ti₂O₇ with enhanced visible light photocatalytic performance," *Inorg Chem Commun*, vol. 133, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108867.
- [107] A. McInnes, J. S. Sagu, and K. G. U. Wijayantha, "Fabrication and photoelectrochemical studies of Bi₂Ti₂O₇ pyrochlore thin films by aerosol assisted chemical vapour deposition," *Mater Lett*, vol. 137, pp. 214–217, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.08.151.
- [108] M. Pourbaix and N. de Zoubov, "Water," in *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous solution*, Texas: National Association of Corrosion engineers, 1974, pp. 97–105.
- [109] W. F. Su and Y. T. Lu, "Synthesis, phase transformation and dielectric properties of sol-gel derived Bi₂Ti₂O₇ ceramics," *Mater Chem Phys*, vol. 80, no. 3, pp. 632–637, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(03)00089-0.
- [110] A. L. Hector and S. B. Wiggin, "Synthesis and structural study of stoichiometric Bi₂Ti₂O₇ pyrochlore," *J Solid State Chem*, vol. 177, no. 1, pp. 139–145, 2004, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00378-5.
- [111] J. Ren, G. Liu, Y. Wang, and Q. Shi, "A novel method for the preparation of Bi₂Ti₂O₇ pyrochlore," *Mater Lett*, vol. 76, pp. 184–186, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.02.073.
- [112] Anu and K. Yadav, "Optical and dielectric properties of Bi₂Ti₂O₇/Bi₄Ti₃O₁₂ nanocomposite," *Mater Today Proc*, vol. 28, pp. 153–157, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.01.467.
- [113] A. Manjeevan, N. sulaimalebbe, and T. Somapala, "Visible-Light-Harvesting Hedgehog like Copper Bismuth Oxide: Optical, Structural and Electrochemical Properties," *J Mol Struct*, vol. 1235, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130205.
- [114] A. M. Abdulkarem *et al.*, "CuBi₂O₄ single crystal nanorods prepared by hydrothermal method: Growth mechanism and optical properties," *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 9, pp. 1443–1450, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.05.005.
- [115] S. J. Rigby, A. H. R. Al-Obaidi, S. K. Lee, D. McStay, and P. K. J. Robertson, "The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials," *Appl Surf Sci*, vol. 252, no. 22, pp. 7948–7952, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.10.003.
- [116] F. X. Zhang and S. K. Saxena, "Raman studies of Bi₂CuO₄ at high pressures," *Appl Phys Lett*, vol. 88, no. 14, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2189450.
- [117] Z. V Popovic, G. Kliche, M. Cardona, and R. Liu, "Vibrational properties of Bi₂CuO₄," *The American Physical Society*, vol. 41, no. 6, pp. 3824–3828, Feb. 1990, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.3824>.
- [118] O. H. Kwon, C. G. Baek, Y. H. Rim, J. H. Ko, C. S. Kim, and Y. S. Yang, "Crystallization mechanism of Bi₂Ti₂O₇ from 0.25Bi₂O₃-TiO₂-0.25Na₂O-SiO₂ glass," *J Alloys Compd*, vol. 862, May 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158010.

- [119] P. J. Mafa *et al.*, "Cobalt oxide/copper bismuth oxide/samarium vanadate (Co₃O₄/CuBi₂O₄/SmVO₄) dual Z-scheme heterostructured photocatalyst with high charge-transfer efficiency: Enhanced carbamazepine degradation under visible light irradiation," *J Colloid Interface Sci*, vol. 603, pp. 666–684, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jcis.2021.06.146.
- [120] Z. Zhang *et al.*, "Beneficial CuO Phase Segregation in the Ternary p-Type Oxide Photocathode CuBi₂O₄," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 6, pp. 4111–4117, Jun. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00297.
- [121] I. Rodríguez-Gutiérrez *et al.*, "Charge Transfer and Recombination Dynamics at Inkjet-Printed CuBi₂O₄ Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 48, pp. 27169–27179, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b07936.
- [122] Q. Zhang, B. Zhai, Z. Lin, X. Zhao, and P. Diao, "CuO/CuBi₂O₄ bilayered heterojunction as an efficient photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 21, pp. 11607–11620, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.050.
- [123] W. Shi *et al.*, "Construction of CuBi₂O₄/Bi₂MoO₆ p-n heterojunction with nanosheets-on-microrods structure for improved photocatalytic activity towards broad-spectrum antibiotics degradation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 394, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125009.
- [124] J. Hou, Y. Xie, Y. Sun, Y. Kuang, Z. Jiao, and Q. Wang, "Construction of a double Z-scheme Bi₂O₃–CuBi₂O₄–CuO composite photocatalyst for the enhanced photocatalytic activity," *Ceram Int*, vol. 48, no. 14, pp. 20648–20657, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.04.034.
- [125] S. N. Sadikin *et al.*, "Photocatalytic activity and stability properties of porous TiO₂ film as photocatalyst for methylene blue and methylene orange degradation," *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 9, 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100246.
- [126] H. Gutiérrez Pulido and R. de la Vara Salazar, "Apéndice B," in *Análisis y diseño de experimentos*, 2nd ed., Mexico: McGRAW-HILL, 2008, pp. 513–514.