



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales



**GENERACIÓN DE HIDRÓGENO EN CELDAS
FOTOELECTROQUÍMICAS BASADAS EN ANATASA MESOPOROSA**

TESIS

Para obtener el grado de

MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Presenta

ING. PEDRO ADÁN VILLAFUERTE NÚÑEZ

ASESOR:

DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ

Morelia, Michoacán, México. Agosto 2016.

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

Índice General

Resumen	1
Introducción.....	3
Objetivos.....	6
General.....	6
Específicos.....	6
Justificación	7
Hipótesis	7
1. Marco Teórico	8
1.1. Introducción	8
1.2. Propiedades electrónicas y su relación con la fotoelectrólisis del agua.....	9
1.3 Síntesis y modificación de TiO ₂	12
1.4 Morfología de fotoelectrodos	18
1.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	24
2. Metodología experimental.....	33
2.1. Construcción de la celda de pruebas y el equipo de recubrimiento por flujo	33
2.2. Síntesis del coloide y fabricación de los fotoelectrodos	36
2.3. Caracterización	38
2.3.1. Espectroscopia UV-vis	38
2.3.2. Difracción de Rayos X	38
2.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido.....	39
2.3.4. Voltametría de Barrido Lineal	40
2.3.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	40
2.3.6. Cronoamperometría.....	41
3. Resultados y discusión.....	42

3.1.	Caracterización estructural por difracción de rayos X.....	42
3.1.1.	Discusión	42
3.1.2.	Conclusión.....	46
3.2.	Caracterización óptica por espectroscopia UV-vis	46
3.2.1.	Discusión	46
3.2.2.	Conclusión.....	47
3.3.	Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido	48
3.3.1.	Efecto de la concentración de PEG en el espesor de los recubrimientos	51
3.3.2.	Morfología	52
3.3.3.	Conclusión.....	54
3.4.	Caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancia electroquímica...58	
3.4.1.	Efecto del porcentaje de PEG en la impedancia de los fotoánodos.....	58
3.4.2.	Efecto del dopaje en la impedancia de los fotoánodos.....	63
3.4.3.	Curvas de Mott-Schottky.....	65
3.4.4.	Conclusión.....	66
3.5.	Caracterización electroquímica por voltametría de barrido lineal	67
3.5.1.	Efecto del PEG	67
3.5.2.	Efecto del dopante	68
3.5.3.	Conclusión.....	68
3.6.	Caracterización de la tasa de producción de hidrógeno por cronoamperometría	70
3.6.1.	Discusión	70
3.6.2.	Conclusión.....	72
	Conclusiones generales.....	73
	Referencias	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Tamaño de cristal y parámetro de red de las muestras analizadas.	43
Tabla 3.2. Ancho de banda prohibida, E_g , de la anatasa antes y después del calcinado.	47
Tabla 3.3. Matriz de variables experimentales.	49
Tabla 3.4. Valores de impedancia e índice Q de los fotoánodos en ausencia de iluminación. .	65
Tabla 3.5. Valores de impedancia e índice Q de los fotoánodos bajo iluminación.....	65
Tabla 3.6. Valores de potencial de banda plana, densidad de donadores y ancho de zona de agotamiento de los fotoelectrodos.	66
Tabla 3.7. Tasa de producción de hidrógeno y eficiencia STH de todas las muestras analizadas.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 0.1. a) Esquema simplificado de un dispositivo PEC típico, b) acercamiento en la interfase semiconductor-electrolito a escala nanométrica.	4
Figura 1.1. Diagrama energético de la reacción de disociación del agua (a) y bordes de bandas de diferentes materiales y su posición respecto a la REO y REH (b) [21, 22].	9
Figura 1.2. Energía vs espaciamiento interatómico en átomos aislados y en cristales [24].	10
Figura 1.3.a) Estructura electrónica de un cristal semiconductor, b) desplazamiento del nivel de Fermi con la presencia de donadores de carga [24].	10
Figura 1.4. Dependencia del nivel de Fermi con la concentración de donadores de cargas en un cristal semiconductor [24].	11
Figura 1.5. Equilibrio entre el nivel de Fermi y el potencial redox del electrolito [23].	12
Figura 1.6. Efecto de la relación ácido acético:butóxido en la cristalinidad de partículas de TiO ₂ . A) Difracción de rayos X para las muestras con relación molar 0:0 (A-0), 3:1 (A-1) y 9:1 (A-9). B) cristalinidad medida en la reflexión (101)[17].	13
Figura 1.7. a) Patrones de difracción de las muestras (a) 0.1%, (b) 0.5%, (c) 1.0% y (d) 2.0% en peso de Fe/TiO ₂ . b) Espectro de ERD UV-vis de las muestras (a) 0.0%,(b) 0.1%, (c) 0.5% y (d) 1.0% y (e) 2.0% en peso de Fe/TiO ₂ [27].	14
Figura 1.8. a) Curvas de absorbancia de anatasa sin dopar y dopada, b) densidad de fotocorriente producida [15].	16
Figura 1.9. Cronoamperometría de TiO ₂ puro y dopado obtenidas mediante tratamiento térmico oxidativo de Ti [29].	17
Figura 1.10. A) Espectro de absorbancia UV-vis de TiO ₂ puro (a), dopado con Si (b), dopado con Fe (c) y codopado (d); B) curvas de evolución de hidrógeno de las mismas muestras [12].	18
Figura 1.11. a) Imagen de MEB de las películas de anatasa sin surfactante añadido b)-d) vista superior y e)-f) secciones transversales de las muestras con R=1 [33].	19
Figura 1.12. Curvas I-V de las películas monocapa de TiO ₂ con a) R=0.25, b) R=0.5, c) R=0.75 y d) R=1 en oscuridad y bajo iluminación UV-vis [33].	20
Figura 1.13 Relación entre espesor de fotoánodos mono y multicapa y R (a), fotocorriente registrada por los fotoelectrodos con R=0.25 (b) y R=1.0 (c) [33].	21

Figura 1.14. Imágenes de MEB (superior) y MFA (inferior) de películas Deg (a) y Deg-sol (b) [36].	23
Figura 1.15. Curvas I-V de películas Deg y Deg-sol bajo iluminación solar artificial [36].	24
Figura 1.16. Esquema de un fasor representando al voltaje de perturbación y la corriente producida señalada por otro fasor (izquierda), así como la proyección de ambos en el tiempo (derecha) [3].	25
Figura 1.17. Esquema de un modelo eléctrico y su equivalente físico en un fotoánodo [40].	27
Figura 1.18. Modelo eléctrico (inserto) y curva de Nyquist experimental (círculos rojos) y simulada (línea) de una celda fotoelectroquímica. Las regiones I, II y III de la curva muestran el comportamiento del dispositivo en función de la frecuencia de excitación [41].	30
Figura 1.19. Curvas de Bode de $\text{Log } Z $ y θ vs $\text{log } f$ [41].	30
Figura 1.20. A) curvas de Nyquist, b) gráficos de Bode y c) modelos eléctricos y valores de resistencia y capacitancia de una celda en configuración de tres electrodos en oscuridad y bajo iluminación con voltaje de $0.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ [42].	32
Figura 2.1. Celda de acrílico transparente para mediciones fotoelectroquímicas de diseño propio.	34
Figura 2.2. Equipo de recubrimiento por flujo de diseño y construcción propia.	34
Figura 2.3. Rasero de recubrimiento ensamblado en el carro vertical del equipo y micrómetro para la medición de espesores.	35
Figura 2.4. Diagrama de flujo esquematizando la metodología experimental utilizada en el presente trabajo de tesis.	35
Figura 2.5. a) Reactor de tres bocas con sistema de reflujo, b) coloides obtenidos y polvo de TiO_2 .	36
Figura 2.6. Pasta de titania.	37
Figura 2.7. Espectrofotómetro Carry 5000 ubicado en el CIO.	38
Figura 2.8. Difractómetro de rayos X Bruker Phaser D2.	39
Figura 2.9. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 7600F.	39
Figura 2.10. Simulador solar Oriel Sol3A ubicado en el CIO.	40
Figura 2.11. Medición directa de la cantidad de hidrógeno producido.	41
Figura 3.1. Difractograma de la anatasa pura antes y después del calcinado.	44
Figura 3.2. Difractograma del Fe/TiO_2 antes y después del calcinado.	44

Figura 3.3. Difractograma del Si/TiO ₂ antes y después del calcinado.	45
Figura 3.4. Difractograma de la muestra codopada antes y después del calcinado.....	45
Figura 3.5. Espectros de absorción de los óxidos a) sin calcinado y b) después del calcinado.	48
Figura 3.6. Espesor después del calcinado de una película de TiO ₂ de a) 20 μm y c) 60 μm. Las Figuras b y d son los mapas químicos de las mismas.....	50
Figura 3.7. TiO ₂ PEG con espesor en húmedo de 60 μm y porcentaje de PEG de a) 20%, b) 30% y c) 40%.	51
Figura 3.8. Morfología del FTO a 300000 aumentos.	52
Figura 3.9. Micrografía mostrando la morfología del TiO ₂ puro de pastas con 40% de PEG a a) 5000, b) 100000 y c) 300000 aumentos.	53
Figura 3.10. Micrografías del Fe/TiO ₂ PEG 40 a a) 10000 y b) 300000 ampliaciones. C) Micrografía de electrones secundarios y d)-f) mapas químicos de la misma.....	55
Figura 3.11. Micrografías de la muestra Si/TiO ₂ PEG 40 a a) 10000 y b) 300000 aumentos. C) imagen de electrones secundarios y d)-f) mapas químicos de la misma.....	56
Figura 3.12. Micrografías de la muestra Fe-Si/TiO ₂ PEG 40 a a) 10000 y b) 300000 aumentos. C) imagen de electrones secundarios y d)-g) mapas químicos de la misma.	57
Figura 3.13. Modelo eléctrico utilizado para ajustar los espectros de impedancia electroquímica.	58
Figura 3.14. Curvas de Nyquist (a) y ampliación (b) de la misma cerca del origen, curvas de Bode de ángulo de fase (c) y Z (d) de muestras de anatasa pura, con diferente contenido de PEG, bajo iluminación y en ausencia de luz.	60
Figura 3.15. Curvas de Nyquist (a) y ampliación (b) de la misma cerca del origen, curvas de Bode de ángulo de fase (c) y Z (d) de muestras de Fe/TiO ₂ , con diferente contenido de PEG, bajo iluminación y en ausencia de luz.	61
Figura 3.16. Curvas de Nyquist (a) y ampliación (b) de la misma cerca del origen, curvas de Bode de ángulo de fase (c) y Z (d) de muestras de Si/TiO ₂ , con diferente contenido de PEG, bajo iluminación y en ausencia de luz.	62
Figura 3.17. Curvas de Niquist (a y b) de TiO ₂ con 30% de PEG bajo iluminación y en ausencia de esta. Curvas de Bode de ángulo de fase (c) y Z (d).....	63
Figura 3.18. Curvas de Niquist (a y b) de TiO ₂ con 40% de PEG bajo iluminación y en ausencia de esta. Curvas de Bode de ángulo de fase (c) y Z (d).....	64

Figura 3.19. Curvas de Mott-Schottky de los fotoánodos con diferente dopante y distinta cantidad de PEG.	67
Figura 3.20. Curvas j-v de las muestras en función del porcentaje de PEG de a) anatasa pura, b) Fe/TiO ₂ , c) Si/TiO ₂ , d) Fe-Si/TiO ₂ . Los incisos e y f comparan las curvas de las muestras en función del dopante presente y concentración de polímero de 30 y 40%, respectivamente.	69
Figura 3.21. a) comportamiento de la respuesta en fotocorriente de las muestras de titania pura, con diferente concentración de PEG, bajo iluminación intermitente; b) densidad de fotocorriente de las muestras después de 10 minutos de inmersión en el electrolito.	72

Resumen

Se diseñó y desarrolló una celda para pruebas fotoelectroquímicas de bajo costo fabricada en acrílico transparente. El diseño permite utilizar el mismo fotoánodo como pared de la celda, eliminando la pérdida de energía lumínica incidente por dispersión debida a rayones en la superficie. Adicionalmente, se construyó un equipo de recubrimiento por flujo para fabricar fotoánodos a partir de pastas de óxidos. El equipo permite realizar recubrimientos de espesor, velocidad de deposición y ángulo de rasero variables.

Se sintetizó por el método sol-gel TiO_2 nanocristalino, en la fase anatasa, puro, dopado con Fe y Si, y codopado. Para obtener las pastas, se adicionó polietilenglicol (PEG) en porcentajes de 20, 30 y 40% en peso. Se estudió el efecto del dopante y el porcentaje del polímero en las propiedades morfológicas, ópticas, electrónicas y fotoelectroquímicas., mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-vis, microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), voltametría de barrido lineal (VBL) y cronoamperometría (CAmp).

Se fabricaron fotoánodos de TiO_2 puro con pastas con 20, 30 y 40% de PEG; en las muestras dopadas sólo pudieron formarse con pastas con 30 y 40% de polímero. En la muestra codopada, únicamente la pasta con 40% de PEG pudo formar películas sin desprendimiento. Se propone que la presencia del dopante y/o los productos de reacción de los precursores del mismo modifique las propiedades fisicoquímicas del coloide.

Los fotoánodos de pasta de TiO_2 dopado con Fe, con 30% de PEG, seguidos por aquellos de pasta al 30% de PEG de TiO_2 dopado con Si, mostraron las mejores propiedades de impedancia, densidad de donadores, densidad de fotocorriente, velocidad de producción de hidrógeno y eficiencia STH (Solar to Hydrogen, por sus siglas en inglés). El incremento en el porcentaje de PEG resultó perjudicial para las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoánodos. El dopaje excesivo en el óxido codopado generó una cantidad perjudicial de defectos en la red cristalina que actúan como centros de recombinación de cargas fotogeneradas.

Palabras clave: hidrógeno, TiO_2 , fotoánodo, dopaje, impedancia.

Abstract

A low-cost, clear acrylic cell for photoelectrochemical characterization of photoanodes was designed. The design allowed the use of the photoanode itself as a cell's wall, reducing the incident energy losses by dispersion due to scratches on the cell surface. Additionally, a flow coating device was designed and built to produce photoanodes from aqueous oxide pastes. The device has the ability to coat substrates of variable thickness, at different coating speed and angle.

Nanocrystalline, pure, and Fe and Si doped TiO_2 , on the anatase phase was synthesized through a sol-gel method. To obtain the pastes, polyethyleneglycol was added to the colloid at weight concentrations of 20%, 30%, and 40%. The effect of the present dopant and the polymer concentration on the morphological, optical, electronic and photoelectrochemical properties was studied by X ray diffraction (XRD), uv-vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear sweep voltammetry (LSV) and chronoamperometry (CAmp).

Pure TiO_2 photoanodes from pastes with 20, 30, and 40 wt% PEG were fabricated; the doped samples could form photoanodes only at PEG concentrations of 30 and 40 wt%. The codoped oxide was successfully coated on the substrate only from pastes with 40 wt% PEG without visible film cracking. It is proposed that the presence of the dopant and/or the reaction products of the dopant precursors modifies the physicochemical properties of the pastes.

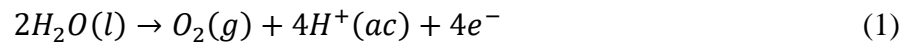
The photoanodes fabricated from Fe and Si-doped TiO_2 pastes with 30 wt% PEG showed the best impedance values, as well as the donor density, photocurrent density, H_2 evolution rate and Solar To Hydrogen (STH) efficiency. The increase in the PEG concentration showed to be prejudicial to the photoelectrochemical properties of the photoanodes. The excessive doping on the codoped sample resulted on an increased number of lattice defects, which act as recombination centers for the photogenerated charges.

Keywords: hydrogen, TiO_2 , photoanode, doping, impedance.

Introducción

El uso irracional y creciente de los combustibles fósiles, consecuencia de la industrialización de las naciones y el aumento de la población en todo el mundo, ha provocado daños irreparables al medio ambiente; además, estos combustibles son recursos no renovables. Esta situación motiva el desarrollo de tecnología que aproveche las diversas y abundantes fuentes de energía renovables de forma sustentable. Actualmente, el hidrógeno se encuentra entre los candidatos a vector energético más atractivos a largo plazo debido a que puede ser obtenido a partir de la disociación del agua, puede emplearse energía solar para su obtención y su combustión regenera el agua de la cual fue obtenido, lo que completa un ciclo hipotético agua-energía-agua [1].

Las celdas fotoelectroquímicas (PEC, por sus siglas en inglés) son dispositivos que utilizan la luz solar como fuente de energía para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno (conversión de energía electromagnética en energía química) [2]. La descomposición de la molécula de agua para formar H_2 y O_2 involucra las semirreacciones redox en el fotoánodo y el cátodo:



Una celda PEC está conformada esencialmente por un fotoánodo y un cátodo inmersos en un electrolito acuoso e interconectados eléctricamente mediante un circuito externo. La Figura 0.1a esquematiza este arreglo de manera simplificada. A su vez, el fotoánodo está compuesto por un sustrato conductor eléctrico transparente, sobre el cual se encuentra soportado material semiconductor, encargado de promover la disociación del agua. Debido a que un dispositivo PEC es un sistema de reacción heterogénea [3], es decir, las reacciones se llevan a cabo en las interfaces ánodo-electrolito y cátodo-electrolito, se busca generalmente que el área de estas interfaces sea lo más elevada posible.

El diseño de materiales a escala nanométrica y su uso en dispositivos PEC tiene un impacto significativo en la eficiencia de estos; los fotoánodos que poseen películas semiconductoras nanoestructuradas poseen un área de contacto mayor que aquellos con películas densas, característica que incrementa su desempeño. La Figura 0.1b muestra el esquema de la

ampliación de un fotoánodo a escala nanométrica, donde pueden observarse el sustrato conductor, el semiconductor nanoparticulado y el electrolito donde se encuentra inmerso.

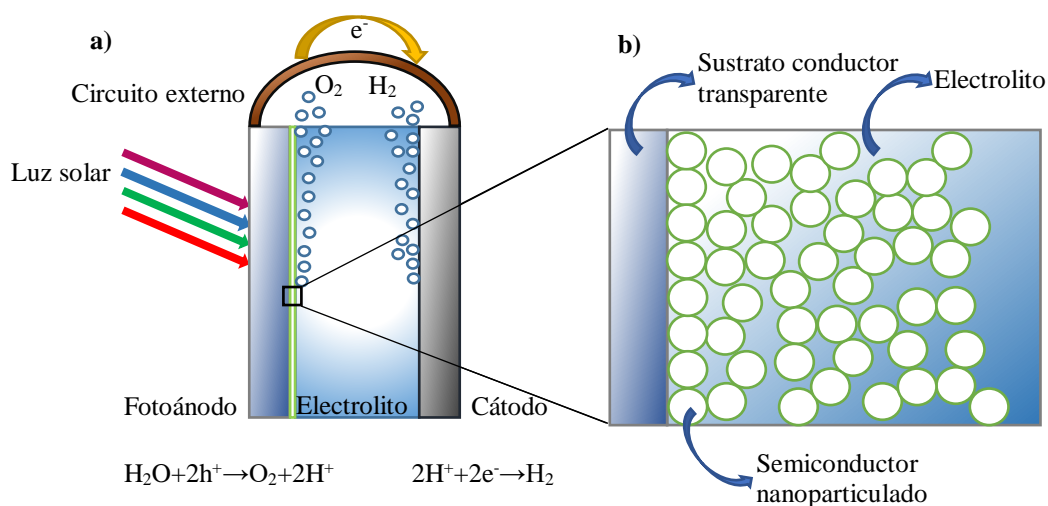


Figura 0.1. a) Esquema simplificado de un dispositivo PEC típico, b) acercamiento en la interfase semiconductor-electrolito a escala nanométrica.

Cuando un semiconductor absorbe fotones de mayor energía que la energía de su banda prohibida, los electrones en la banda de valencia son excitados y “saltan” hacia la banda de conducción. Este fenómeno genera un hueco electrónico en la banda de valencia, el cual viaja hacia la interface semiconductor-electrolito, donde genera la oxidación de la molécula del agua. Simultáneamente, los electrones excitados son extraídos hacia el cátodo a través de un circuito eléctrico externo, donde reducen los protones generados en el fotoánodo, formando átomos de hidrógeno [4].

Honda y Fujishima demostraron por primera vez la disociación fotoelectroquímica del agua en 1972, en cuyo trabajo utilizaron fotoánodos de TiO_2 [5]. En los años siguientes, se investigaron semiconductores alternativos, pero la mayoría presentaron corrosión fotoasistida en ambientes acuosos. Adicionalmente, los niveles energéticos de las bandas de valencia y conducción deben estar bien posicionados con respecto a los potenciales de evolución de oxígeno e hidrógeno, respectivamente, para que un semiconductor pueda llevar a cabo la disociación del agua [6].

Este escenario limita el número de materiales candidatos a ser utilizados en dispositivos PEC a unos cuantos, siendo el Fe_2O_3 , ZnO y TiO_2 los más investigados [7, 8].

Actualmente, el TiO_2 se posiciona como el candidato más prometedor para la fabricación de celdas PEC debido a su abundancia en la naturaleza, bajo costo, estabilidad química y nula toxicidad. Sin embargo, posee una banda prohibida grande (~ 3 eV), es decir, sólo es fotoactivo con luz ultravioleta, la cual representa menos del 5% de la intensidad total del espectro solar, lo que reduce importantemente la eficiencia de los dispositivos PEC. Se ha demostrado que el dopaje de este semiconductor disminuye su banda prohibida, lo que recorre el borde de absorción de luz hacia el espectro visible, cuya intensidad representa alrededor del 50% del espectro solar [9, 10].

La síntesis de TiO_2 mediante el método sol-gel ha sido estudiada extensamente debido a que es simple, económica y permite controlar la estructura del material a escala nanométrica y modificarlo químicamente (dopaje). Se ha estudiado el efecto del dopaje de este óxido con elementos como el Fe y Si en sus propiedades fotoelectroquímicas, y se ha encontrado que tienen un efecto positivo en ellas [11, 12]. Adicionalmente, estos metales son muy abundantes en la naturaleza, en contraste con otros dopantes como las tierras raras.

Existe una gran variedad de métodos de fabricación de fotoelectrodos, los cuales van desde aquellos donde el material es sintetizado sobre el sustrato (in-situ; anodización, Spray Pirólisis) [13, 14], hasta aquellos donde el material es sintetizado previo a su deposición (ex-situ; screen-printing, spin coating, recubrimiento por flujo) [15, 16]. El método de recubrimiento por flujo es simple, económico y escalable; consiste esencialmente en el esparcimiento del material a depositar, en forma de pasta, sobre el sustrato mediante el desplazamiento de una cuña con velocidad y altura controladas.

El presente trabajo de tesis se enfocó en la fabricación de fotoelectrodos de TiO_2 nanoestructurado, con tamaño de partícula inferior a los 10 nm y codopado con Fe y Si, obtenido por el método sol-gel y depositado por el método flow coating. La transformación del coloide en pasta se realizará mediante la adición de polietilenglicol (PEG); se estudió el efecto de la concentración de PEG en las propiedades fotoelectroquímicas y, en consecuencia, en la capacidad de producción de hidrógeno de los fotoánodos. No se ha reportado el estudio de pastas acuosas de TiO_2 codopado con Fe y Si y su aplicación en dispositivos PEC.

Objetivos

General

Desarrollar fotoelectrodos de TiO₂ nanocristalino, dopado con Fe y Si, capaces de generar hidrógeno con radiación solar visible como fuente de energía.

Específicos

Construir una celda de bajo costo para caracterizar fotoelectroquímicamente los electrodos.

Construir un equipo de recubrimiento por flujo con la capacidad de realizar recubrimientos de distinto espesor, con velocidad y ángulo de recubrimiento variables.

Sintetizar anatasa nanocristalina con tamaño de partícula inferior a 10 nm, mediante una metodología similar a la reportada por Muñiz [17].

Preparar fotoelectrodos nanoestructurados de anatasa mediante la técnica de recubrimiento por flujo.

Caracterizar óptica y electroquímicamente los fotoelectrodos preparados mediante Espectroscopía UV-vis, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), Voltimetría de Barrido Lineal (VBL) y Cronoamperometría (CAmp.) bajo iluminación solar artificial. Así mismo, se caracterizarán los electrodos mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y las partículas de anatasa mediante Difracción de Rayos X (DRX).

Evaluar la tasa de producción de hidrógeno de los fotoánodos y su eficiencia STH (Solar to Hydrogen, por sus siglas en inglés).

Justificación

La eficiencia global del proceso de producción de hidrógeno mediante la tecnología PEC está determinada por cuatro etapas principales: i) absorción de luz y generación de portadores de cargas (electrones y huecos), ii) separación de cargas, iii) transporte de cargas y iv) extracción de portadores de cargas y formación fotoelectroquímica de productos [6]. En el presente trabajo se estudió la influencia de la morfología de los fotoelectrodos de TiO_2 dopado en propiedades importantes como el área de contacto semiconductor-electrolito y el transporte de cargas fotogeneradas. La comprensión estas características permitirá desarrollar materiales más eficientes y económicos para la generación de hidrógeno mediante dispositivos PEC. El diseño cuidadoso de la nanoestructura de los fotoánodos es crucial para alcanzar una alta eficiencia STH (Solar To Hydrogen, por sus siglas en inglés).

Hipótesis

Los materiales nanoestructurados representan una opción importante en la generación de hidrógeno. Estos deben cumplir con dos requerimientos esenciales para ser eficientes en la generación de hidrógeno: 1) tener bajos valores de banda prohibida y 2) presentar altos valores en la longitud de difusión de huecos electrónicos. Para cumplir con el primer requisito, se propuso el uso de anatasa codopada con hierro y silicio; para el segundo caso se consideró como estrategia mantener el tamaño de partícula inferior a 10 nm, disminuyendo la pérdida de energía por recombinación de cargas.

1. Marco Teórico

1.1. Introducción

El diseño de materiales altamente eficientes como promotores de la disociación del agua requiere de un control excelente de sus propiedades físicas, electrónicas y químicas, sin dejar de atender el factor económico. La Figura 1.1a expone un diagrama energético de la reacción de disociación del agua. Un semiconductor útil para esta aplicación debe poseer un borde superior de banda de valencia más positivo que el potencial necesario para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno (REO) y un borde inferior de banda de conducción más negativo que el potencial para promover la reacción de evolución de hidrógeno (REH) [18].

La Figura 1.1b compara los bordes de bandas de diferentes semiconductores con los potenciales de REO y REH. A pesar de que la energía teórica mínima de un fotón requerida para generar pares electrón/hueco que impulsen estas semirreacciones es de 1.23 eV, la pérdida de energía asociada a irreversibilidades desplaza este valor hasta los 2.0 eV. En consecuencia, un material candidato debe tener un ancho de banda prohibida $E_g > 2.0$ eV. El CdS posee una banda prohibida y bordes de bandas adecuados para promover la disociación del agua, pero sufre de fotocorrosión en ambientes acuosos y es altamente tóxico [19]. Los factores ambiental y de seguridad también juegan un papel determinante en la selección de materiales con aplicaciones en dispositivos PEC.

El TiO_2 se encuentra entre los óxidos para fotoánodos en celdas PEC más estudiados debido a su excelente estabilidad en ambientes acuosos, sus bandas de valencia y conducción bien posicionadas con respecto a los potenciales REO y REH, respectivamente (Figura 1.1b), y su bajo costo. Sin embargo, posee propiedades que limitan su desempeño como fotoánodo. Una de ellas es la longitud de difusión de huecos, definida como la distancia promedio que puede desplazarse un hueco a partir del punto donde se generó antes de recombinarse con un electrón; en el TiO_2 , esta distancia es cercana a 10 nm [20]. La obtención de nanoestructuras de tamaño menor a la longitud de difusión de huecos es una estrategia lógica para disminuir la pérdida de energía por recombinación.

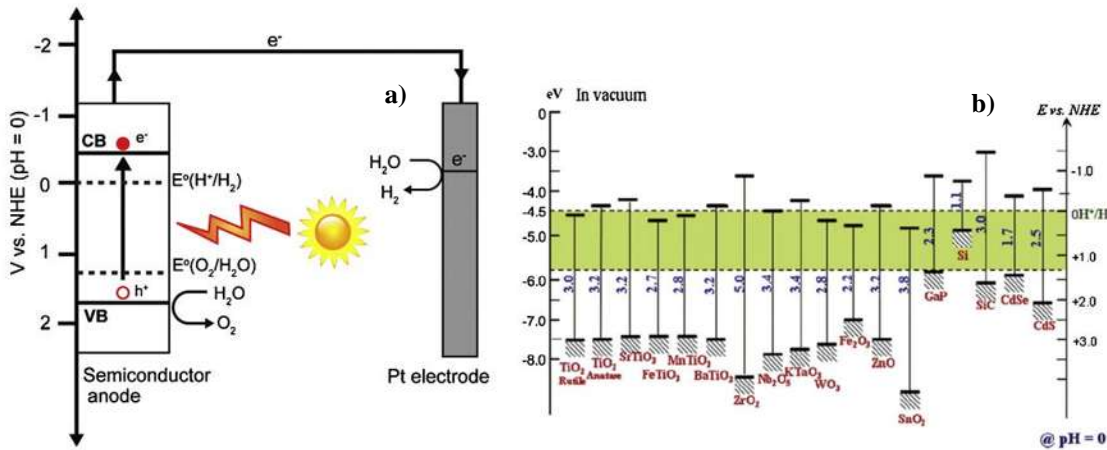


Figura 1.1. Diagrama energético de la reacción de disociación del agua (a) y bordes de bandas de diferentes materiales y su posición respecto a la REO y REH (b) [21, 22].

1.2. Propiedades electrónicas y su relación con la fotoelectrólisis del agua

Los materiales semiconductores se caracterizan por presentar una estructura electrónica en forma de dos bandas de energía: banda de valencia, CB, y banda de conducción, VB, separadas por una banda prohibida, E_g . Estas bandas se forman por la acumulación de estados energéticos de millones de átomos que conforman el sólido, produciéndose una estructura electrónica con niveles tan cercanos entre sí que pueden estudiarse como bandas de energía continuas. La Figura 1.2 muestra el cambio de los niveles electrónicos en átomos aislados a bandas electrónicas, donde la banda inferior es la banda de valencia y la banda superior es la banda de conducción.

Los semiconductores son eléctricamente aislantes a 0 K debido a que todos los estados energéticos en la banda de valencia se encuentran ocupados y todos los estados en la banda de conducción se encuentran vacíos; la falta de energía cinética impide que los electrones salten a la banda de conducción y la falta de estados desocupados en la banda de valencia impide que circulen por ésta [23]. La conducción, en consecuencia, solo puede producirse en bandas parcialmente llenas. La Figura 1.3a esquematiza la estructura electrónica de bandas en un semiconductor; se observan las bandas de conducción, prohibida (ΔE_g) y de valencia. La energía de Fermi, E_F , es el potencial electroquímico de los electrones en el material, y puede ser modificado mediante la adición de dopantes. La presencia de donadores de carga desplaza el nivel de Fermi desde el medio de la banda prohibida hacia la banda de conducción (Figura 1.3b).

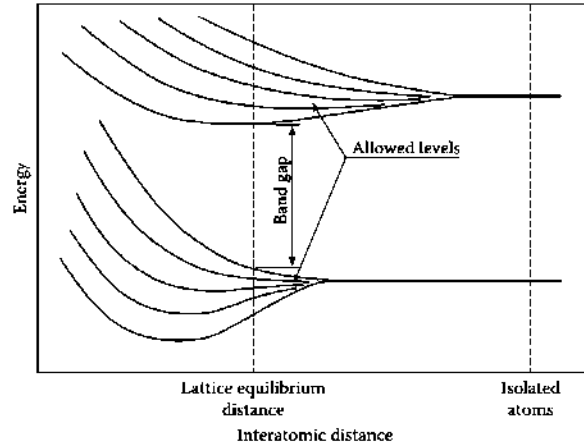


Figura 1.2. Energía vs espaciamento interatómico en átomos aislados y en cristales [24].

La concentración de donadores de carga (aceptores o donadores) desplaza el nivel de Fermi, de acuerdo con la Figura 1.4. En un tipo p, el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción; lo contrario ocurre en un semiconductor tipo n. En un semiconductor intrínseco, E_F se encuentra justo en el centro de la banda prohibida E_F es un parámetro de gran importancia en el comportamiento electrónico y electroquímico de un sólido semiconductor.

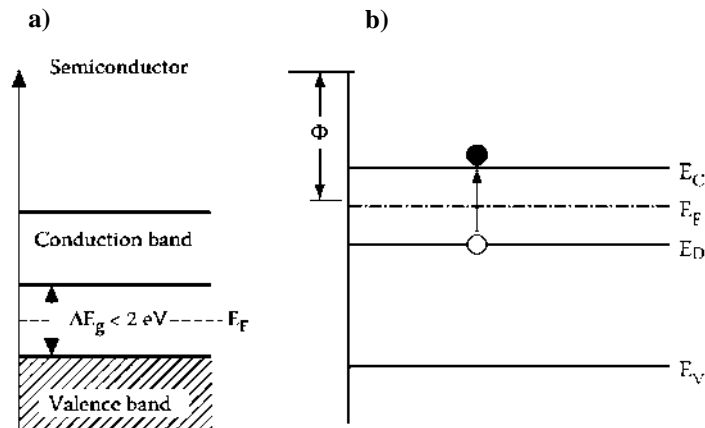


Figura 1.3.a) Estructura electrónica de un cristal semiconductor, b) desplazamiento del nivel de Fermi con la presencia de donadores de carga [24].

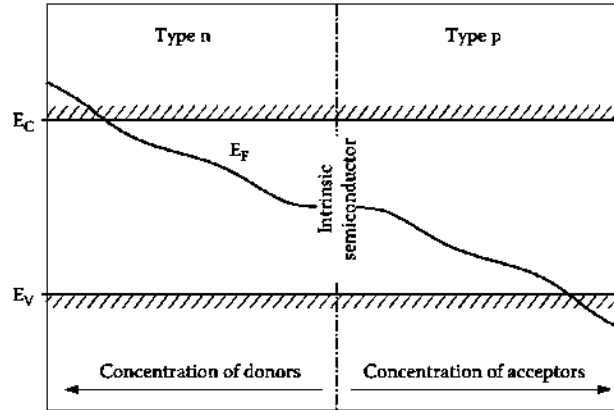


Figura 1.4. Dependencia del nivel de Fermi con la concentración de donadores de cargas en un cristal semiconductor [24].

La estructura electrónica de los semiconductores es un factor de gran importancia en el fenómeno de la separación del agua a partir de energía solar, pues esta gobierna el rango del espectro solar que absorben y las semirreacciones que puede catalizar. Cuando inciden fotones con energía mayor al ancho de banda prohibida del material, se generan pares electrón/hueco (excitones). Al separarse, los huecos electrónicos cerca de la interface electrodo/agua oxidan las moléculas, formando oxígeno molecular y protones; los electrones son transportados al cátodo, donde reducen los protones formados en el fotoánodo, produciendo hidrógeno molecular. Sin embargo, los excitones tienden a extinguirse mediante recombinación a causa de la fuerte atracción eléctrica entre huecos y electrones. Para aprovechar de manera eficiente la energía solar incidente, los excitones deben ser separados rápidamente para evitar la recombinación y, en consecuencia, la pérdida de energía.

Cuando un semiconductor es sumergido en un electrolito acuoso, se forma una unión que modifica la estructura electrónica del material; el nivel de Fermi del material debe equilibrarse con el potencial químico del par redox presente en la solución mediante la transferencia de cargas desde el semiconductor hacia el medio acuoso. En un semiconductor tipo n, como es el caso del TiO_2 , ocurre una transferencia de electrones hacia el electrolito para alcanzar el equilibrio eléctrico entre ambas fases, lo que deja una zona de agotamiento cerca de la interface. Esta región de agotamiento presenta un fuerte campo eléctrico que permite a los excitones

generados dentro de esa zona ser separados rápidamente; los huecos electrónicos migran hacia la interface y los electrones viajan hacia el cátodo a través de un circuito eléctrico externo [25].

La Figura 1.5 esquematiza el diagrama de energía de un semiconductor tipo n antes y después de ajustarse el nivel de Fermi con el potencial químico de la solución. El ajuste en el nivel de Fermi provoca que las bandas electrónicas se curven y aparezca el campo eléctrico responsable de la separación de los excitones en la región de agotamiento. En la misma figura, E_{FB} es el potencial de banda plana, es decir, la diferencia de potencial entre los extremos de la región de agotamiento; SCL es el ancho de la región de agotamiento (Space-Charge Layer, por sus siglas en inglés). En dispositivos PEC, es conveniente utilizar materiales con E_{FB} elevado que produzca una región de agotamiento más ancha para separar un mayor número excitones [23].

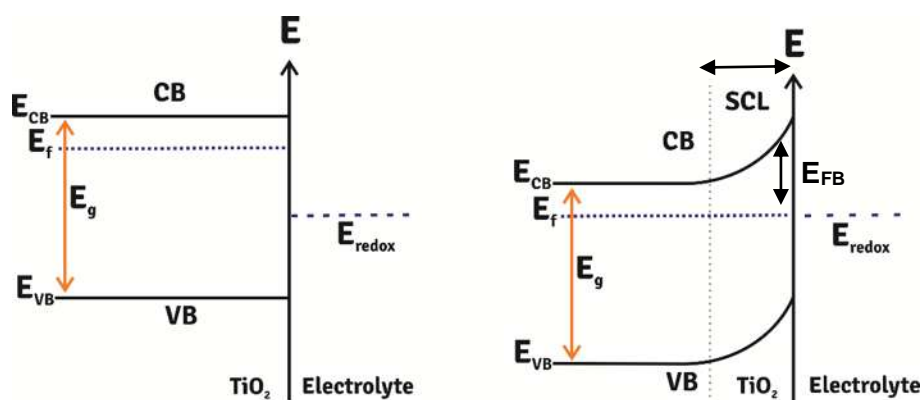


Figura 1.5. Equilibrio entre el nivel de Fermi y el potencial redox del electrolito [23].

1.3 Síntesis y modificación de TiO_2

Además de las propiedades electrónicas de la TiO_2 , la morfología de sus nanoestructuras es una característica vital en su desempeño como material fotoelectrocatalítico. La fase cristalina más aplicada en dispositivos PEC es la anatasa, debido posee mejor conductividad electrónica que otras fases (rutilo y brookita) [26]. Adicionalmente, puede ser sintetizada, modificada químicamente y nanoestructurada fácilmente mediante la técnica sol-gel. Muñiz reportó la obtención de soles de anatasa extremadamente pequeña vía sol-gel, de 3.7 nm en diámetro y

área superficial específica cercana a 275 m²/g, utilizando ácido acético como peptizante, inhibidor de crecimiento de partícula y promotor de cristalización [17].

La Figura 1.6a muestra los patrones de difracción de rayos X de los polvos sintetizados sin calcinar, demostrando que el óxido obtenido resulta ser anatasa con un pequeño porcentaje de fase amorfa. Se puede apreciar en la Figura 1.6b la influencia de la relación ácido acético:butóxido de titanio en el porcentaje de fase cristalina del material, siendo cercana a 100% en las muestras 9:1. Sin embargo, la síntesis con relación molar 3:1 produjo las nanopartículas más pequeñas y con mayor área superficial específica, con un grado de cristalinidad superior al 90%. El presente trabajo basará la metodología de síntesis en la reportada por Muñiz, y el sol sintetizado será modificado químicamente mediante el dopaje con Fe³⁺.

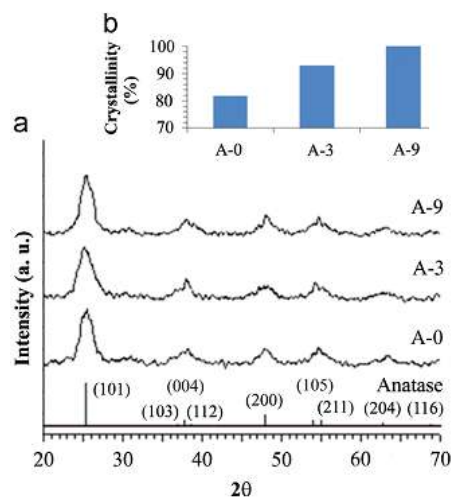


Figura 1.6. Efecto de la relación ácido acético:butóxido en la cristalinidad de partículas de TiO₂. A) Difracción de rayos X para las muestras con relación molar 0:0 (A-0), 3:1 (A-1) y 9:1 (A-9). B) cristalinidad medida en la reflexión (101)[17].

Khan y colaboradores insertaron de forma simple iones Fe³⁺ en la red de anatasa mediante la adición de Fe(NO₃)₂ al sol de TiO₂ y el tratamiento térmico posterior en un autoclave [27]. La Figura 1.7a muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras con relación en peso de Fe/TiO₂ de 0.0%, 0.1%, 0.5%, 1.0% y 2.0%. La ausencia de picos característicos de óxidos de Fe sugiere que éste fue introducido efectivamente en la red de la anatasa en todos los casos. Los espectros de UV-vis de los mismos materiales se presentan en la Figura 1.7b. Los

materiales dopados al 1.0% exhiben el mayor corrimiento hacia el rango visible; la energía de banda prohibida fue estimada con la ecuación $E \text{ (eV)} = 1240/\lambda \text{ (nm)}$, donde λ es el borde de absorción de la curva. La anatasa con 1.0% Fe obtuvo la banda prohibida más baja (2.53 eV), mientras que aquella con 2.0% Fe mostró un incremento en esta propiedad (2.69 eV). A partir de esto, el autor determinó que la cantidad óptima del dopante es 1.0% Fe/TiO₂.

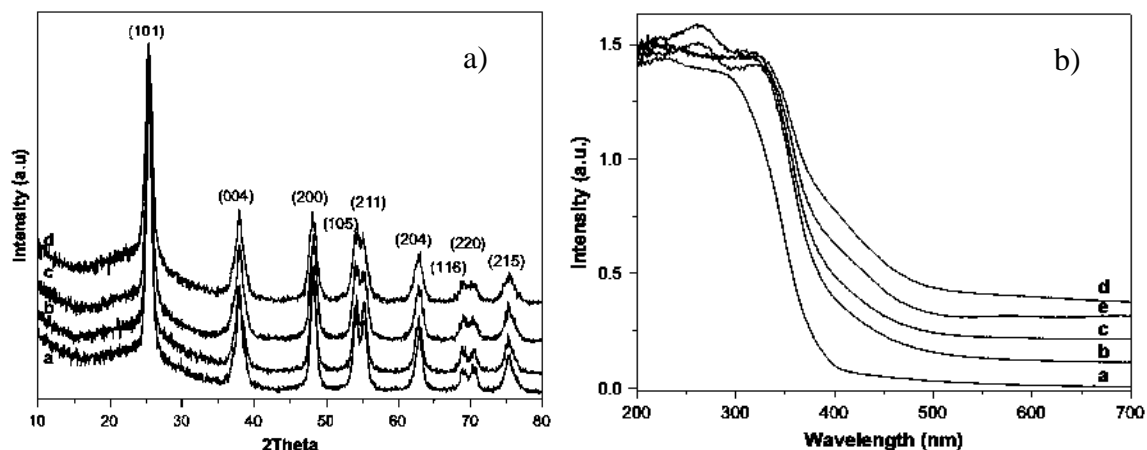


Figura 1.7. a) Patrones de difracción de las muestras (a) 0.1%, (b) 0.5%, (c) 1.0% y (d) 2.0% en peso de Fe/TiO₂. b) Espectro de ERD UV-vis de las muestras (a) 0.0%, (b) 0.1%, (c) 0.5% y (d) 1.0% y (e) 2.0% en peso de Fe/TiO₂ [27].

Los autores encontraron que el tamaño de partícula y área superficial de sus materiales son cercanos a 19 nm y 72.8 m²/g, respectivamente, para las muestras dopadas al 1.0%. Las pruebas de evolución de hidrógeno confirman que el dopaje de TiO₂ con 1.0% Fe es el óptimo para la fotólisis del agua. Los parámetros de área superficial específica y tamaño de partícula son inferiores en comparación con los reportados por Muñiz. El presente trabajo de investigación propone la fabricación de fotoelectrodos de anatasa nanocristalina sintetizada bajo las condiciones reportadas por Muñiz [17], y dopada mediante el método utilizado por Khan [27]. El tamaño de partícula inferior a 5 nm, el dopaje óptimo y la porosidad adecuada tendrán un efecto benéfico importante en el desempeño de los fotoelectrodos.

Singh y colaboradores [15] publicaron un estudio fotoelectroquímico de películas nanoestructuradas de TiO₂ dopado con Fe al 0.1%, 0.2% y 0.5% atómico, obtenidas por sol-gel y spin coating. Los resultados de DRX no mostraron presencia de óxidos de Fe en ninguna de

las concentraciones, lo que sugiere que el dopado se realizó efectivamente. Los resultados obtenidos por espectroscopía UV-vis son consistentes con los que publicó Khan [27]; existe un porcentaje óptimo de Fe dentro de la red de anatasa, encima del cual la banda prohibida del TiO₂ comienza a incrementarse nuevamente. La energía de banda prohibida disminuyó de 3.3 eV (sin dopado) a 2.89 eV (0.2% at. Fe/TiO₂).

La Figura 1.8a muestra las curvas de absorbancia de los polvos con diferente grado de dopaje. El TiO₂ dopado al 0.2% Fe mostró las mejores propiedades ópticas, mientras que el dopaje al 0.5% Fe le otorga un comportamiento óptico al material similar al de anatasa sin dopaje. Es importante mencionar que ni Khan ni Singh mencionan a qué se debe la disminución de la absorbancia de los materiales por encima del porcentaje óptimo de dopaje. El inserto de la Figura 1.8a muestra la curva de Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis (ERD) del TiO₂ sin dopar. La banda prohibida puede ser estimada mediante extrapolación; el intersección con la abscisa es el valor de la energía de banda prohibida del material.

La corriente producida por un fotoánodo está relacionada con la cinética de la reacción de disociación del agua mediante la constante de Faraday, por lo que se puede estimar la eficiencia de un dispositivo PEC a partir de la caracterización electroquímica del mismo. Las curvas de VBL se observan en la Figura 1.8b. El dopaje al 0.2% Fe mostró un incremento importante en la fotocorriente, lo que puede atribuirse a una mayor cantidad de donadores de carga y disminución de la banda prohibida. Ambas situaciones resultan de la introducción del Fe³⁺ a la red de la anatasa. Las curvas de Mott-Schottky permiten estimar la cantidad de donadores de carga por unidad de volumen (densidad de donadores, cuya pendiente está relacionada con la densidad de donadores mediante la relación

$$m = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_s q N_D} \quad (3)$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío, ε_s es la permitividad del electrodo semiconductor, q es la carga del portador y N_D es la densidad de donadores. El incremento en el dopaje de 0.0% a 0.2% incrementó el valor de N_D de 1.7×10^{19} a $4.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, lo que sugiere que el Fe introducido afecta positivamente al proceso de fotogeneración de portadores de cargas. Cuando el dopaje es excesivo, los portadores fotogenerados se recombinan a una tasa alta debido a la alta concentración de defectos en la red del óxido [28], lo que merma el efecto positivo del

incremento en la densidad de donadores. La anatasa estudiada en este trabajo presentó tamaño de partícula entre 25-35 nm. Como propuesta para mejorar la eficiencia de los dispositivos PEC, el presente trabajo de investigación estudiará el desempeño de fotoelectrodos de anatasa dopada con un tamaño de partícula siete veces menor. Se espera que los fotoelectrodos fabricados presenten mejor desempeño en la generación de hidrógeno.

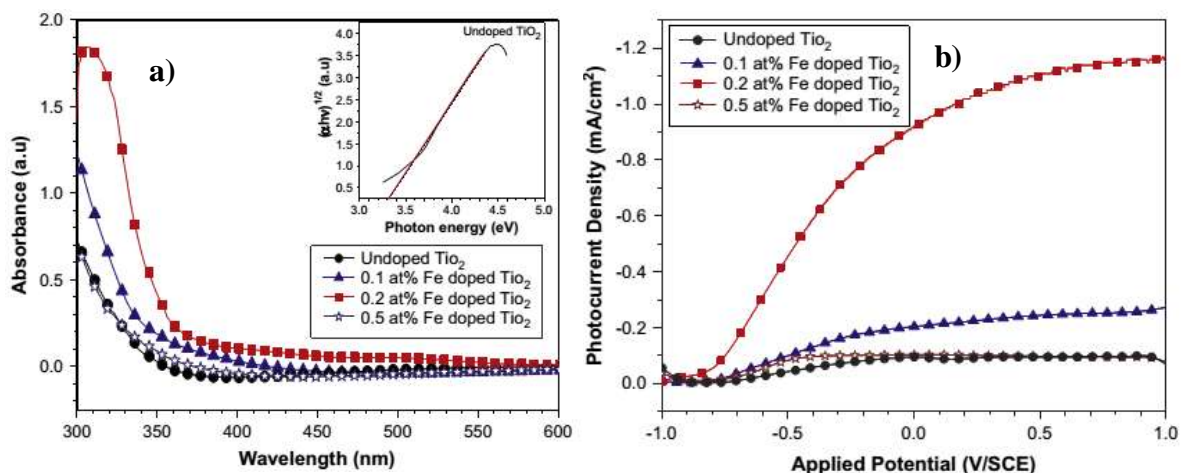


Figura 1.8. a) Curvas de absorbancia de anatasa sin dopar y dopada, b) densidad de fotocorriente producida [15].

Sun y colaboradores crearon películas delgadas de TiO₂ dopado con Si mediante oxidación de láminas de Ti cubiertas de SiO₂ [29]. Los autores afirman que, durante el tratamiento térmico oxidativo, el Si difundió hacia el Ti, obteniendo películas de óxido dopado. Se realizaron estudios electroquímicos bajo iluminación visible y UV. De acuerdo con la información obtenida de estos, la inserción del Si en la red de la anatasa mejora su respuesta fotoelectroquímica (Figura 1.9); su presencia disminuye la resistencia a la transferencia de electrones (R_{TC}) mejorando la eficiencia del proceso de separación de cargas fotogeneradas (electrones y huecos) [30].

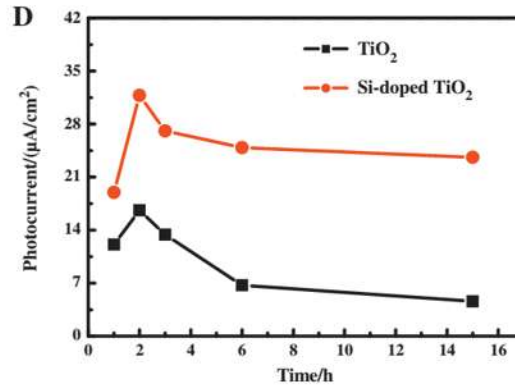


Figura 1.9. Cronoamperometría de TiO₂ puro y dopado obtenidas mediante tratamiento térmico oxidativo de Ti [29].

Existen opiniones divididas respecto al efecto del Si en la actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica del TiO₂ dopado con este elemento; se ha reportado que, por el contrario, este dopante provoca el incremento de la banda prohibida del óxido [31]. Sun no reporta estudios de Espectroscopia UV-vis que pudieran relacionar la mejora del comportamiento electroquímico de la titania con una disminución potencial de su banda prohibida, por lo que es posible que el decremento de la resistencia a la transferencia de cargas se deba a otros factores.

Lin y colaboradores [12] estudiaron la absorción de radiación UV y visible de anatasa codopada con Fe y Si obtenida mediante sol-gel, así como su actividad fotocatalítica en la disociación del agua; el Si no modifica significativamente la curva de absorción (Figura 1.10a), por lo que es poco probable que haga lo mismo con la banda prohibida del óxido. Parece existir un efecto sinérgico en las muestras codopadas, aunque no explican el mecanismo que lo promueve. El Fe insertado en la red del semiconductor provoca la aparición de estados interbanda colocados cerca de la banda de conducción [32], mientras que el Si mejora la resistencia a la transferencia de cargas en las interfaces. Esto explica el efecto sinérgico en la producción fotocatalítica de hidrógeno (Figura 1.10b), pero no describe satisfactoriamente la sinergia en el comportamiento óptico. A pesar de que el Fe incrementa mayormente la absorbancia del TiO₂ que el Si, las muestras dopadas con este último elemento producen más combustible que aquellas dopadas sólo con Fe; la modificación de la banda prohibida no es la única ni necesariamente la mejor estrategia para diseñar semiconductores altamente eficientes en aplicaciones fotoelectroquímicas.

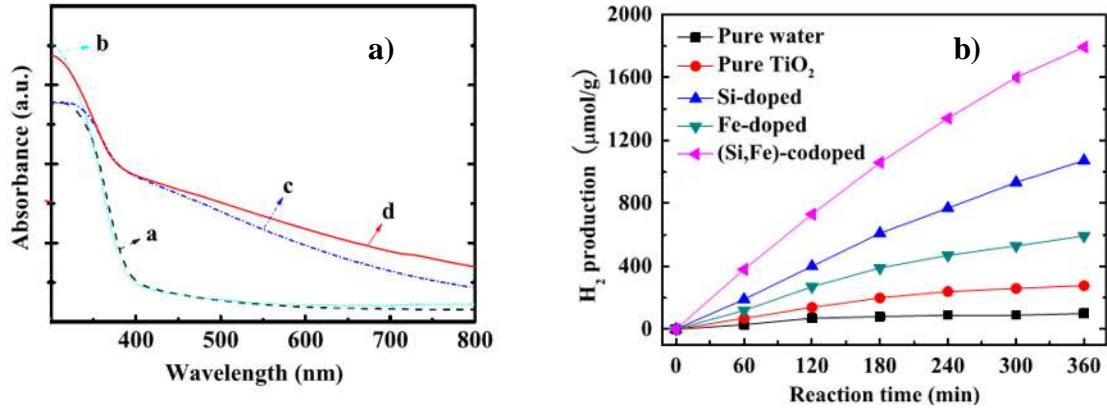


Figura 1.10. A) Espectro de absorción UV-vis de TiO₂ puro (a), dopado con Si (b), dopado con Fe (c) y codopado (d); B) curvas de evolución de hidrógeno de las mismas muestras [12].

1.4 Morfología de fotoelectrodos

La modificación química del TiO₂ es crucial para obtener fotoánodos eficientes para ser utilizados en dispositivos PEC. Además de las propiedades físicas y químicas del material, el método de fabricación de los fotoelectrodos y los parámetros de operación utilizados influyen directamente en el desempeño, el diseño y el precio de las celdas fotoelectroquímicas.

Entre los métodos de obtención de fotoánodos más simples se encuentran el anodizado, doctor blade y spin coating. Cada uno resulta más adecuado en determinadas condiciones que el resto; el anodizado permite fabricar fotoánodos fácil y directamente sobre un sustrato de Ti, con el inconveniente de ser totalmente opacos; el spin coating permite fabricar películas sobre sustratos conductores transparentes a partir de coloides con muy baja viscosidad; doctor blade puede usarse para aplicar material en pasta de forma manual o automatizada en equipo poco especializado.

Hidalgo y colaboradores [33] prepararon películas gruesas mesoporosas de anatasa nanocrystalina mediante spin coating y tratamiento térmico posterior. Los autores investigaron el efecto que la concentración del agente surfactante Tween20 en el medio de reacción durante la síntesis por sol-gel puede tener en las propiedades morfológicas de los fotoánodos. Los resultados de DRX muestran que el surfactante limita el crecimiento de cristalita (de 25 nm para el TiO₂ sintetizado sin surfactante hasta 17 nm para el óxido sintetizado con relación molar Tween 20/Tetraisopropóxido de titanio R=1.0). Los estudios de adsorción de nitrógeno revelan

la naturaleza mesoporosa del material y un incremento del área superficial específica de $78.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hasta $117.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para las muestras con $R=0$ y $R=1$, respectivamente.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) se reportan en la Figura 1.11. La película con $R=0$ presenta fracturas y resulta poco homogénea (Figura 1.11a). El uso de surfactante les indujo homogeneidad a las películas y evitó la aparición de grietas (1.11b-1.11f). Durante la exploración de los fotoánodos se encontraron rupturas en forma de cruz (inserto en la Figura 1.11d), lo cual se atribuye a la salida de gases generados por la descomposición del surfactante después de los tratamientos térmicos.

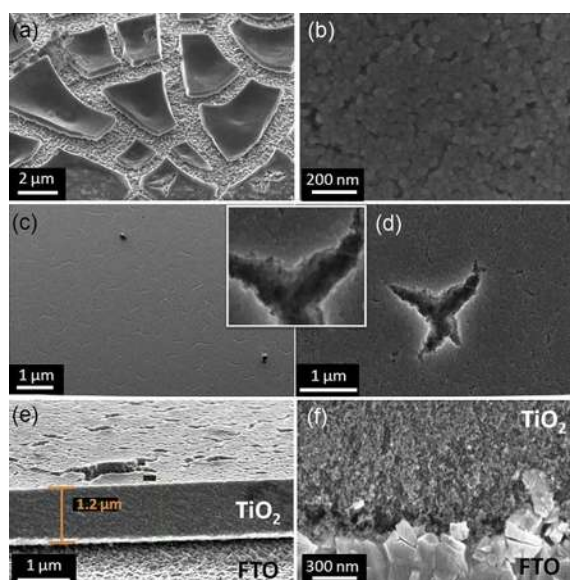


Figura 1.11. a) Imagen de MEB de las películas de anatasa sin surfactante añadido b)-d) vista superior y e)-f) secciones transversales de las muestras con $R=1$ [33].

Las curvas de VBL de las películas de anatasa con diferente cantidad de surfactante se reportan en la Figura 1.12. En todos los casos, la corriente en oscuridad es despreciable. Durante la iluminación, la corriente registrada se incrementó considerablemente, resultando mejor para la anatasa $R=1$. Esto se atribuye al incremento del área superficial y volumen de poros (desde $0.135 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para $R=0$ hasta $0.216 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para $R=1$). El espesor de la película depositada también incrementa con R (Figura 1.13a); debido a la mayor cantidad de TiO_2 depositado. Sin embargo, en todos los casos, las capas adicionales depositadas mostraron espesores en un patrón

decreciente, comportamiento atribuido a la hidrofobicidad de la anatasa en estado no fotoexcitado [34].

A partir de curvas de densidad de corriente-tiempo (Figura 1.13b y 1.13c), se concluyó que el número óptimo de capas para la anatasa $R=0$ son tres, debido a que cada una es muy delgada y la adición de un mayor número de éstas incrementa la carga de material y la fotocorriente generada. Sin embargo, los fotoánodos conformados por el óxido con $R=1$ se desempeñan mejor en el formato monocapa; se cree que los fotoelectrodos multicapa poseen contacto eléctrico pobre entre éstas. Finalmente, el autor concluye que adiciones aún mayores de surfactante podrían mejorar significativamente la densidad de fotocorriente generada por el material.

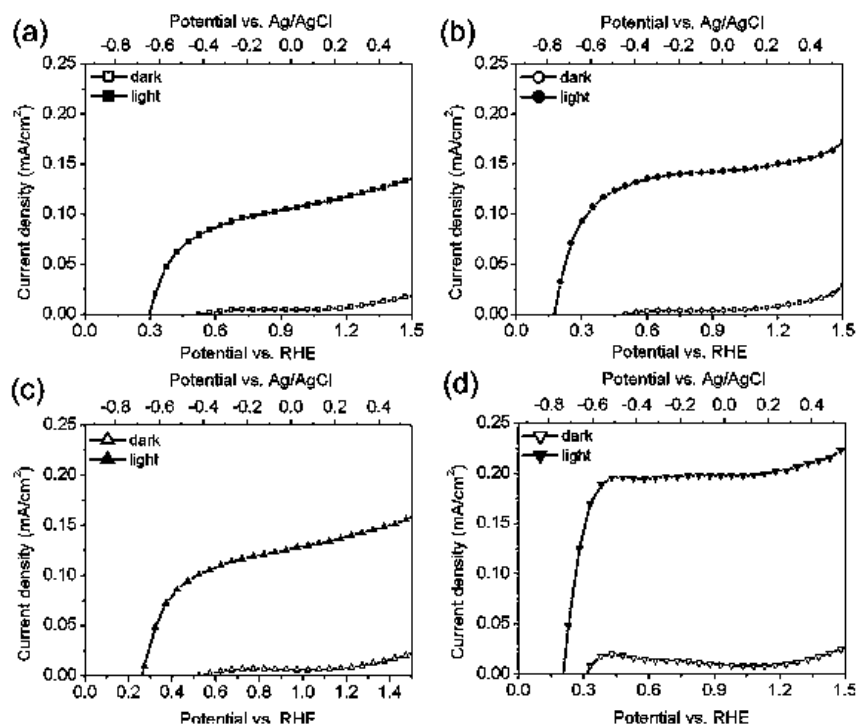


Figura 1.12. Curvas I-V de las películas monocapa de TiO₂ con a) $R=0.25$, b) $R=0.5$, c) $R=0.75$ y d) $R=1$ en oscuridad y bajo iluminación UV-vis [33].

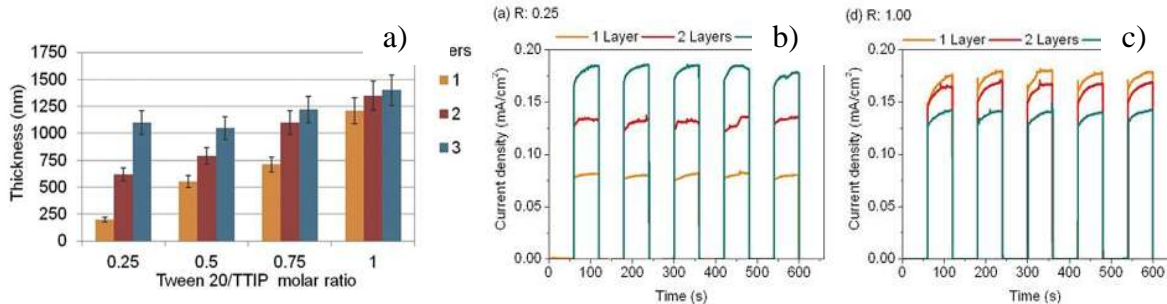


Figura 1.13 Relación entre espesor de fotoánodos mono y multicapa y R (a), fotocorriente registrada por los fotoelectrodos con $R=0.25$ (b) y $R=1.0$ (c) [33].

Barbé y colaboradores [35] reportaron la influencia de la microestructura de fotoánodos de TiO_2 fabricados por el método doctor blade en sus propiedades fotovoltaicas bajo iluminación solar artificial; específicamente, se relacionó la distribución de tamaño de poro, el área superficial y la porosidad de las películas de este óxido con la fotocorriente entregada. Se encontró que existía un comportamiento no lineal en las muestras con poros más pequeños (4 nm de diámetro); un fotoelectrodo bajo 1 sol de potencia (100 mWcm^{-2}) no genera 10 veces más fotocorriente que uno bajo 0.1 soles. Los autores afirman que, bajo poca irradiación, la difusión de especies fotogeneradas es suficientemente rápida para mantener la tasa de oxidación en la superficie del ánodo. En contraste, bajo alta potencia de irradiación, la cinética difusión a través del electrolito atrapado entre poros tan pequeños es entorpecida, pues el espacio que ocupan las moléculas adsorbidas deja muy poco volumen disponible para el movimiento de los iones, lo que convierte al proceso de difusión en la etapa limitante del proceso fotovoltaico.

La hipótesis anterior está sustentada por la evidencia obtenida de la caracterización de fotoánodos con tamaño de poro mayor, donde el volumen libre para el movimiento de iones es suficientemente grande para permitir la difusión de iones incluso bajo 1 sol de potencia y, en consecuencia, existe un comportamiento lineal (la eficiencia del fotoelectrodo es la misma bajo diferentes intensidades de iluminación).

El uso de nanomateriales en la fabricación de dispositivos fotoelectroquímicos es una de las estrategias clave para mejorar su eficiencia debido a su elevada área superficial específica; mientras más área exista para la adsorción de moléculas de agua, más de éstas serán oxidadas simultáneamente y la velocidad de generación de hidrógeno será mayor. En el mismo estudio

de Barbé se encontró que, bajo condiciones similares, los fotoelectrodos con mayor porosidad generaban menos fotocorriente. Este fenómeno es atribuido al hecho de que más porosidad significa menos material depositado en la película, por lo que existe menos área para la adsorción de especies. En consecuencia, la cinética de oxidación disminuye, haciendo lo mismo con la eficiencia de generación de hidrógeno.

Del reporte de Barbé se puede concluir que, efectivamente, la microestructura de los fotoánodos tiene, indiscutiblemente, un efecto significativo en la eficiencia de dispositivos PEC. El diseño de fotoelectrodos nanoestructurados óptimamente es crucial para la fabricación de celdas fotoelectroquímicas comercialmente viables.

Kontos obtuvo fotoánodos de anatasa por la técnica combinada doctor blade/sol-gel [36], mezclando titania comercial P25 (Degussa) con solución acuosa de alcóxido de titanio. La pasta formada fue depositada mediante doctor blade y los fotoelectrodos fueron tratados térmicamente a 120 °C y 450 °C para evaporar el solvente y formar la fase anatasa, respectivamente. Los estudios de perfilometría muestran que las películas híbridas (Deg-sol) poseen espesores mayores que las películas formadas únicamente por pasta de P25 (Deg). Adicionalmente, existe una buena unión entre el P25 y las nanopartículas formadas en la superficie a partir del alcóxido, propiciada por las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de la titania comercial.

En la Figura 1.14 (superior) se aprecian las micrografías de MEB de los electrodos Deg (1.14a) y Deg-sol (1.14b). Las películas compuestas presentan aglomeración y poca homogeneidad en comparación con las primeras, debido a los esfuerzos generados durante el secado [37]. En la misma Figura (inferior) se exponen las imágenes de microscopia de fuerza atómica (MFA) de ambos fotoelectrodos, a partir de las cuales fue posible medir su rugosidad. Los fotoánodos compuestos disminuyeron sensiblemente en rugosidad, señal de decremento de la porosidad a causa del llenado de estos espacios con partículas más pequeñas formadas a partir del alcóxido. El análisis de BET sugiere un incremento significativo del área superficial del fotoelectrodo compuesto, atribuido a la presencia de partículas más pequeñas ocupando el espacio entre partículas de P25. Esta información concuerda con los resultados de MFA.

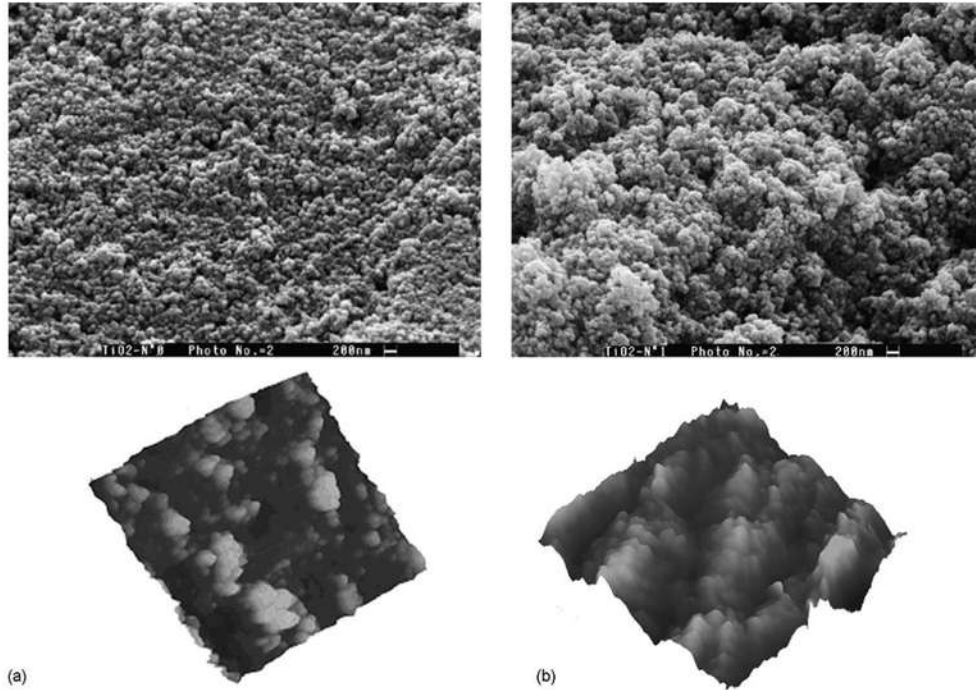


Figura 1.14. Imágenes de MEB (superior) y MFA (inferior) de películas Deg (a) y Deg-sol (b) [36].

La caracterización fotoelectroquímica mediante curvas corriente-voltaje (I-V, Figura 1.15) arroja resultados consistentes con la información anterior: la mejora en el área superficial del fotoelectrodo y la disminución de la porosidad incrementan la fotocorriente generada por el fotoelectrodo compuesto. De este estudio se concluye que es posible mejorar el desempeño de dispositivos fotoelectroquímicos modificando únicamente la morfología de los fotoánodos, aunque la combinación de varias estrategias (dopaje y control morfológico) podría incrementar en mayor medida su eficiencia de conversión de energía.

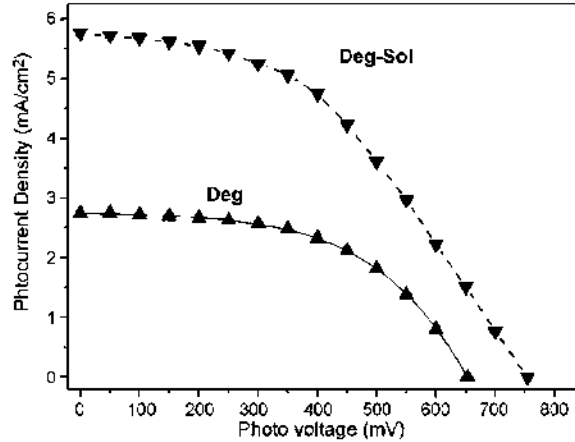


Figura 1.15. Curvas I-V de películas Deg y Deg-sol bajo iluminación solar artificial [36].

1.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La caracterización electroquímica es una práctica rutinaria en la investigación de dispositivos PEC, pues permite estimar su eficiencia relacionando la potencia lumínica incidente con la potencia entregada por la celda

$$\eta_{STH} = \frac{I (mAcm^{-2}) * (1.23 - V_{ap})}{P_0 (mWcm^{-2}) * A (cm^{-2})} = \frac{vel_{H_2} (mmol_{H_2} s^{-1}) * \Delta G_{H_2} (237 kJmol^{-1})}{P_0 (mWcm^{-2}) * A (cm^{-2})} \quad (4)$$

donde I es la fotocorriente generada por el ánodo, V_{ap} es el voltaje aplicado a la celda, P_0 es la potencia lumínica, A es el área del fotoelectrodo, vel_{H_2} es la velocidad de producción de hidrógeno y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs por mol de hidrógeno [38].

La espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE, es una técnica muy utilizada en el estudio del comportamiento de electrodos en celdas fotoelectroquímicas, celdas solares sensibilizadas con colorantes e incluso celdas de combustible. En estos dispositivos, el transporte de cargas en la interface electrodo/electrolito es un fenómeno que determina en gran medida su desempeño.

Esta técnica utiliza un pequeño voltaje alterno de muy baja amplitud para obtener una corriente linealmente proporcional a este, de frecuencia similar y diferente amplitud. Otra observación importante es que la señal generada presenta un *retardo*, conocido como ángulo de fase en el análisis de señales sinusoidales mediante fasores (vectores rotatorios). La Figura 1.16 muestra el esquema de un fasor representando al voltaje aplicado, e, y el fasor correspondiente a la

corriente producida, i , rotando ambos a una misma frecuencia angular, ω , pero con amplitud distinta y una diferencia de fase, ϕ .

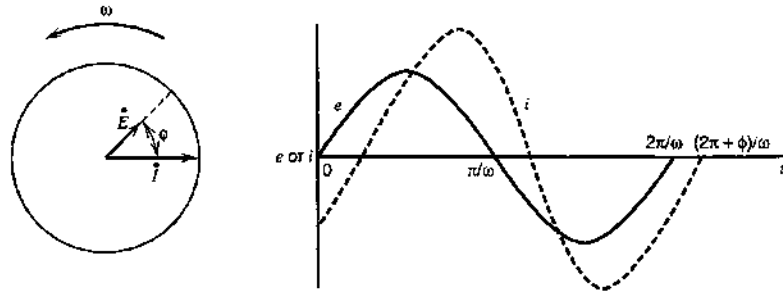


Figura 1.16. Esquema de un fasor representando al voltaje de perturbación y la corriente producida señalada por otro fasor (izquierda), así como la proyección de ambos en el tiempo (derecha) [3].

En números complejos, el voltaje y corriente alternos se pueden expresar como

$$V(\omega, t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (5)$$

$$I(\omega, t) = I_0 \exp(j(\omega t - \theta)) \quad (6)$$

donde V_0 e I_0 son las amplitudes de las señales de voltaje de excitación y corriente producida, respectivamente, j es el número imaginario $\sqrt{-1}$ y θ es el ángulo de fase. La ley de Ohm relaciona la resistencia de un resistor ideal con la corriente y el voltaje como

$$R = \frac{V}{I} \quad (7)$$

La técnica de EIE requiere el uso de un término más general de la resistencia, llamado impedancia, la cual depende de la frecuencia del voltaje aplicado a un sistema [39]. Así, la impedancia se calcula como

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j(\omega t - \theta))} = Z_0 \exp(j\theta) \quad (8)$$

Aplicando la relación de Euler y cambiando Z_0 por $|Z|$, se tiene que

$$Z(\omega) = |Z| \cos\theta - j|Z| \sin\theta \quad (9)$$

y, de manera general, se establece que la impedancia posee un elemento real y uno imaginario

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im} = Z' + jZ'' \quad (10)$$

Las partes real e imaginaria se relacionan con el ángulo de fase como

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (11)$$

La magnitud $|Z|$ se calcula con la relación

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (12)$$

La información obtenida por EIE se grafica principalmente en dos formas: curvas de Nyquist (Z'' vs Z') y curvas de Bode ($\text{Log } |Z|$ y θ vs $\text{Log } f$).

La impedancia de un resistor, un capacitor y un elemento de fase constante (capacitancia no ideal asociada con una distribución no uniforme de corriente en la interface semiconductor/electrolito), R, C y CPE, respectivamente, se calculan

$$Z_R = R \quad (13)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (14)$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q_n} \quad (15)$$

Donde C es la capacitancia del capacitor y n y Q_n son el índice y el prefactor del elemento de fase constante, respectivamente. El parámetro n es un valor empírico con valores entre 0 y 1 y no tiene significado físico; un CPE con n=1 se comporta como un capacitor ideal, un CPE con n=0 se comporta como un resistor ideal.

Los diferentes componentes de una celda fotoelectroquímica reaccionan de manera distinta a la perturbación generada en ésta, así como a las variaciones en la frecuencia de dicha perturbación, lo que hace posible la identificación de su impedancia de manera individual en condiciones de trabajo y sin destruir la muestra. Por lo tanto, la técnica de EIE utiliza un voltaje sinusoidal con un barrido de frecuencia que abarca desde fracciones de Hz hasta varios KHz para caracterizar una celda.

La interpretación de los espectros obtenidos por EIE requiere el uso de modelos eléctricos conformados por elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores) cuyo comportamiento sea similar al del sistema de estudio. Esta situación complica el análisis de los resultados obtenidos, pues más de un circuito equivalente puede comportarse de manera similar a la celda caracterizada; cada componente del circuito debe modelar un fenómeno real para tener validez.

El estudio de fotoánodos mediante EIE otorga información detallada acerca del sistema de estudio, como la densidad de portadores de carga del semiconductor, la resistencia a la transferencia de carga en la interface óxido/electrolito, los bordes de bandas electrónicas y las constantes de tiempo (relacionadas con la velocidad de transferencia de electrones y la recombinación de cargas). El conocimiento de todas estas propiedades permite diseñar materiales con propiedades fisicoquímicas y electrónicas óptimas, con el fin de desarrollar dispositivos PEC altamente eficientes.

La Figura 1.17 muestra el modelo utilizado por Freitas y colaboradores para interpretar los resultados de EIE de fotoánodos de nanotubos de TiO_2 y su desempeño en la separación del agua [40]. Los elementos R_c y CPE_c están asociados con la resistencia eléctrica y elemento de fase constante de una capa de óxido compacta, respectivamente; CPE_p y R_p representan la capacitancia y resistencia de la capa porosa de nanotubos; R_s equivale a la resistencia del resto del sistema (electrolito y contactos eléctricos).

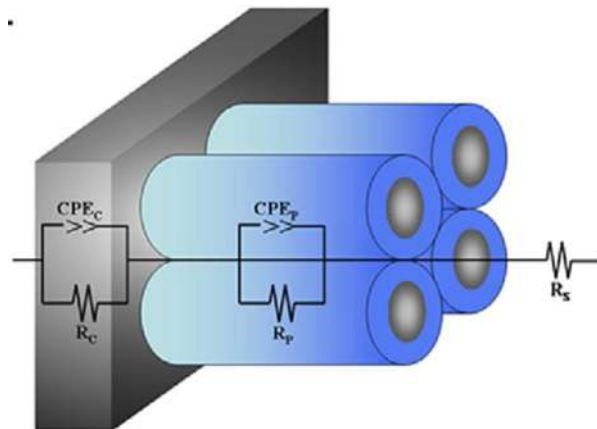


Figura 1.17. Esquema de un modelo eléctrico y su equivalente físico en un fotoánodo [40].

En un artículo de revisión, Subatra y colaboradores [41] mencionan las bases teóricas y prácticas de la técnica EIE aplicada en DSSCs. El inserto en la Figura 1.18 muestra una variación de un circuito de Randle (capacitor y resistor en paralelo), donde el elemento R_s representa la resistencia del electrolito, el semiconductor y los contactos eléctricos; C_{dl} y R_{ct} conforman el circuito básico de Randle y modelan la capacitancia de la doble capa eléctrica en la interface titania/electrolito; el elemento w , llamado elemento de Warburg, considera la resistencia a la transferencia de carga basada en difusión en fotoelectrodos porosos [3, 42, 43]. Su impedancia se calcula como

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad (16)$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_O^{1/2} C_O} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R} \right) \quad (17)$$

donde σ es el coeficiente de Warburg, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de trabajo, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo expuesta y D y C son los coeficientes de difusión y concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

La curva de Nyquist (Figura 1.18) compara las partes real e imaginaria de la impedancia. La información obtenida experimentalmente (círculos rojos) es característica de una celda cuyo desempeño está limitado por la cinética y la difusión en la interface electrodo/electrolito (control mixto). La línea continua debajo de la curva roja muestra el espectro obtenido por el modelo, sugiriendo un buen ajuste. La impedancia total del modelo utilizado se calcula como [44]

$$Z = Z_{R_s} + Z_{ran} = R_s + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{(C_{dl} \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} - j \frac{\omega C_{dl} (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_{dl} \sigma + 1)^2}{(C_{dl} \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (18)$$

donde Z_{R_s} y Z_{ran} representan la impedancia de la resistencia R_s y del circuito de Randle, respectivamente; R_{ct} es la resistencia a la transferencia de cargas en la superficie del electrodo, ω es la frecuencia angular de la señal de excitación y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica en la interface electrodo/electrolito.

En la curva de Nyquist se muestran tres regiones: la región I aparece a frecuencias altas, donde la resistencia del electrolito, el electrodo y los contactos eléctricos determinan la impedancia total (R_s), es decir, la impedancia de la difusión de reactivos y productos en la cercanía del electrodo y la transferencia de cargas en la interface se vuelve despreciable; en la región II la transferencia de cargas y polarización en la interface TiO_2 /electrolito se vuelven importantes; la región III representa el comportamiento de la celda a bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), donde el sistema tiende a poseer condiciones estáticas y la difusión de especies es la etapa limitante. El elemento de Warburg se presenta en la parte derecha (baja frecuencia) de las curvas de Nyquist como una línea recta con pendiente $m=1$. La presencia de este elemento sugiere que, en condiciones de trabajo, la difusión de especies en la vecindad del electrodo es un parámetro importante en el desempeño de la celda PEC.

La Figura 1.19 muestra las curvas de Bode de la misma celda. El ángulo de fase (puntos azules) presenta tres puntos de inflexión; el límite de este valor es 45° a medida que la frecuencia tiende a 0. Al incrementar la frecuencia, el ángulo disminuye hasta un mínimo, a partir del cual el sistema deja de ser limitado por la difusión para pasar a ser limitado por los fenómenos de transporte en la interface electrodo/electrolito. A frecuencias mayores, estos procesos pierden efecto en el comportamiento de la celda y el ángulo de fase tiende a 0, lo que sugiere que la celda se encuentra en un régimen de transporte de cargas, modelado por el elemento R_s . La magnitud de la impedancia (puntos rojos) también presenta tres puntos de inflexión relacionados con los procesos ya mencionados. La magnitud de la impedancia de la celda incrementa desde 50Ω a altas frecuencias hasta un límite cuando $\omega=0$.

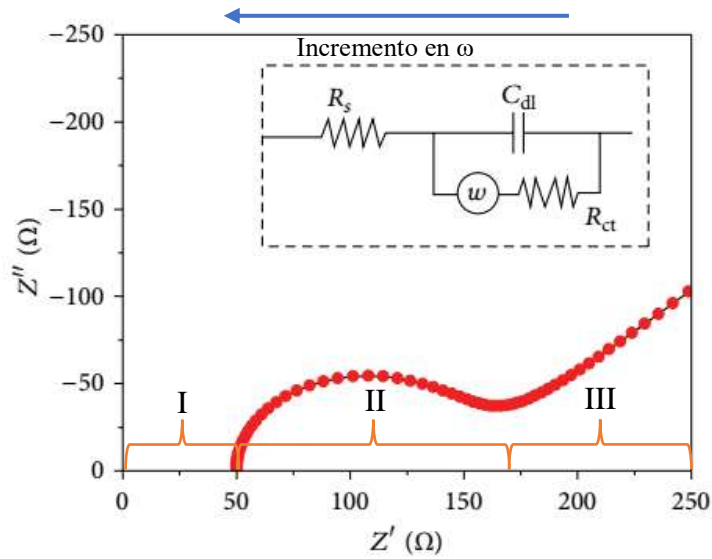


Figura 1.18. Modelo eléctrico (inserto) y curva de Nyquist experimental (círculos rojos) y simulada (línea) de una celda fotoelectroquímica. Las regiones I, II y III de la curva muestran el comportamiento del dispositivo en función de la frecuencia de excitación [41].

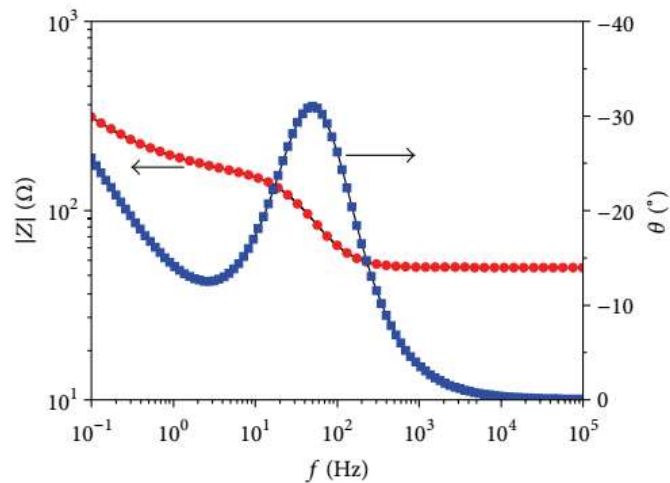


Figura 1.19. Curvas de Bode de $\text{Log } |Z|$ y θ vs $\text{log } f$ [41].

En oscuridad, la curva de Nyquist (Figura 1.20a) muestra un gran semicírculo, situación que el autor atribuye a una distancia amplia de separación entre los electrodos (mayor cantidad de electrolito entre ambos). Debido a este detalle de diseño de celda, el transporte de masa es la etapa limitante en el proceso de separación del agua bajo estas condiciones. En la curva de Bode

de $|Z|$ (Figura 1.20b) se observa que la impedancia disminuye de forma lineal a medida que se incrementa la frecuencia, alcanzando un punto de inflexión cerca de los 5 KHz, donde la transferencia de masa pierde efecto y el sistema pasa de un control por transporte de masa a uno de transporte de cargas en la interface electrodo/electrolito.

Cuando la celda es irradiada, la impedancia disminuye de manera importante y se alcanzan a resolver dos semicírculos en la curva de Nyquist; el semicírculo mayor está asociado a la doble capa eléctrica, mientras que el semicírculo pequeño, a mayores frecuencias, representa el transporte de portadores de carga en la región de agotamiento de portadores de carga en el semiconductor. Las curvas de Bode también muestran puntos de inflexión asociados a estos fenómenos.

Finalmente, la tabla en la Figura 1.20c muestra los valores de resistencia y capacitancia de la celda en oscuro y bajo iluminación; la resistencia a la transferencia de cargas en la región de agotamiento es tres órdenes de magnitud menor cuando la celda está iluminada, debido a la generación de electrones fotoexcitados en la banda de conducción del óxido. La impedancia del elemento de Warburg también disminuye dramáticamente bajo iluminación y los valores de capacitancia de la zona de agotamiento y la doble capa eléctrica incrementan ligeramente. Los resultados sugieren que es posible estimar cuál es la etapa que gobierna el proceso de separación del agua. Esta información puede complementarse con las curvas de Mott-Schattky para obtener la densidad de portadores de cargas en el material y el borde de banda de conducción y de valencia.

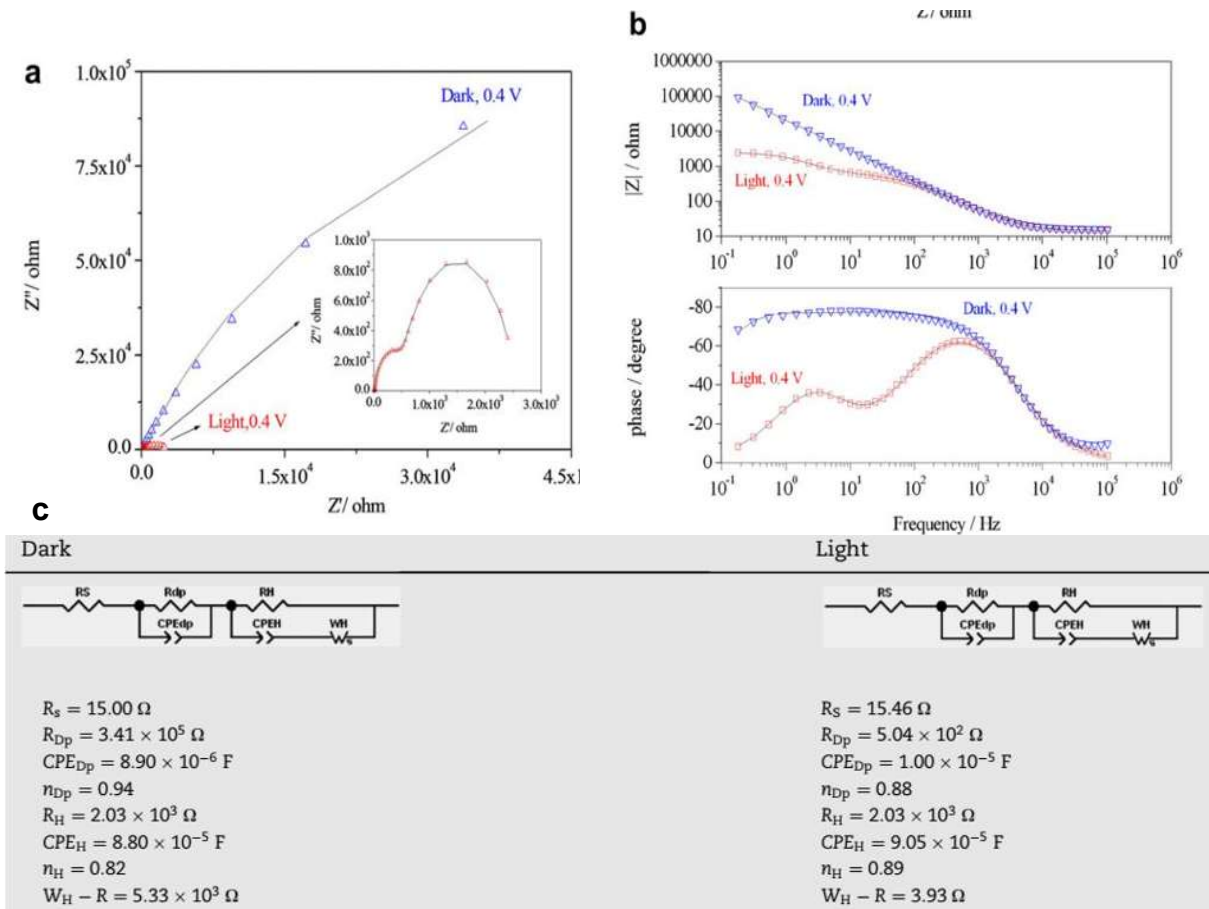


Figura 1.20. A) curvas de Nyquist, b) gráficos de Bode y c) modelos eléctricos y valores de resistencia y capacitancia de una celda en configuración de tres electrodos en oscuridad y bajo iluminación con voltaje de 0.4 V_{Ag/AgCl} [42].

2. Metodología experimental

La metodología experimental se dividió en cuatro etapas principales: diseño y desarrollo de una celda fotoelectroquímica de pruebas y el equipo de fabricación de los fotoelectrodos, síntesis del coloide y formación de pastas de TiO_2 , preparación de los fotoelectrodos y, finalmente, la caracterización del material y los fotoelectrodos.

2.1. Construcción de la celda de pruebas y el equipo de recubrimiento por flujo

El diseño de la celda de pruebas es propio (Figura 2.1). Los materiales más utilizados para la construcción de celdas de pruebas son la sílice fundida y el cuarzo por sus propiedades ópticas y su excelente resistencia mecánica. Sin embargo, estos materiales son muy costosos. El acrílico es un material adecuado para la construcción de celdas mientras no se usen electrolitos agresivos; es resistente a soluciones de NaOH con concentraciones hasta 50%. La desventaja del acrílico es que se raya con facilidad, lo que genera dispersión de la luz incidente. Para eliminar el riesgo de rayar la pared de la celda por donde entra la luz al fotoelectrodo, se decidió utilizar un diseño donde el mismo fotoelectrodo actúe como pared de la celda.

El equipo para recubrimiento por flujo fue construido a partir de un diseño propio, siendo de bajo costo y reutilizando material electrónico. Consta de un carro horizontal, un carro vertical, un micrómetro para medir el espesor de las películas y un sensor de alineación del rasero respecto al portamuestras (Figuras 2.2 y 2.3). En el carro horizontal se encuentra montado el portamuestras y es el encargado de desplazar el vidrio conductor para recubrirlo con la pasta coloidal a una velocidad de recubrimiento de hasta 20 mms^{-1} ; con el carro vertical se ajusta la altura del rasero para determinar el espesor de la película depositada. Esto se puede realizar con ángulos de recubrimiento desde 15° hasta 75° y espesores con una resolución de $20 \mu\text{m}$.

El micrómetro utilizado para medir el espesor de las películas tiene una resolución muy baja en comparación con la sensibilidad de desplazamiento del carro vertical, por lo que, durante la fabricación de los fotoelectrodos, solamente se pueden medir con seguridad espesores múltiples de 20 μm . El software utilizado para controlar los carros del dispositivo fue desarrollado en el entorno de programación LabView.

La Figura 2.4 muestra un diagrama de proceso que resume la metodología experimental realizada en el presente trabajo. En las siguientes secciones se profundiza en cada una de las etapas.



Figura 2.1. Celda de acrílico transparente para mediciones fotoelectroquímicas de diseño propio.



Figura 2.2. Equipo de recubrimiento por flujo de diseño y construcción propia.



Figura 2.3. Rasero de recubrimiento ensamblado en el carro vertical del equipo y micrómetro para la medición de espesores.

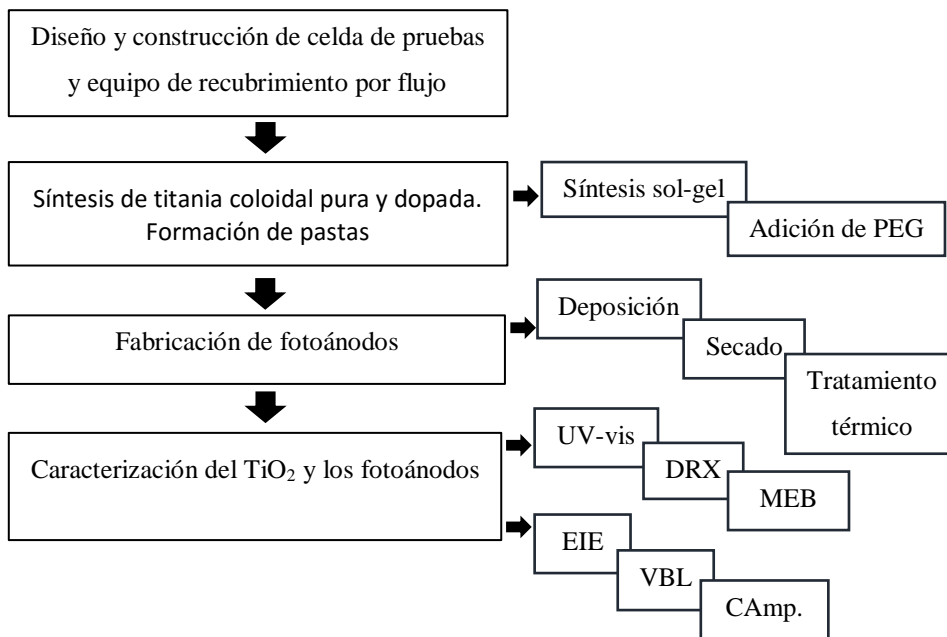


Figura 2.4. Diagrama de flujo esquematizando la metodología experimental utilizada en el presente trabajo de tesis.

2.2. Síntesis del coloide y fabricación de los fotoelectrodos

La síntesis del coloide se realizó por la técnica sol-gel con una metodología basada en la de Muñiz. Se hidrolizaron 40 mL de tetrabutóxido de titanio (97%, Aldrich Zigma) en 400 mL de agua MiliQ durante una hora a temperatura ambiente y bajo agitación vigorosa. El material resultante (hidróxido de titanio) fue centrifugado y lavado tres veces para eliminar los productos de reacción indeseables. Al material limpio se le extrajo la mayor cantidad posible de agua mediante centrifugado y, finalmente, se llevó a reaccionar en una solución ácida de 400 mL de agua MiliQ, 20 mL de ácido acético glaciar y 2.52 mL de ácido nítrico en un reactor a reflujo a 80 °C, bajo agitación vigorosa durante 2 horas (Figura 2.5a). Las muestras dopadas se sintetizaron de manera similar a la anatasa prístina; el hidróxido de titanio lavado se puso a reaccionar en una solución ácida similar con 0.68g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (99%, Aldrich) y 0.7896 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS). Se obtuvieron dos coloides diferentes: anatasa coloidal pura (TiO_2) y codopada (FeSi-TiO_2)



Figura 2.5. a) Reactor de tres bocas con sistema de reflujo, b) coloides obtenidos y polvo de TiO_2 .

La modificación reológica (formación de pastas) del coloide se logró mediante la adición de polietilenglicol (PEG, $M=20000 \text{ gmol}^{-1}$) en proporción de 20, 30 y 40% en peso con el fin de determinar el papel de este aditivo en su capacidad de producción de hidrógeno. La mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 24 h para garantizar la disolución del PEG. La Figura 2.6 es una fotografía digital de la pasta obtenida.



Figura 2.6. Pasta de titania.

La fabricación de los fotoelectrodos se realizó con ayuda del equipo diseñado y construido para tal propósito. Se ajustó el carro vertical a una altura de $60\ \mu\text{m}$ y se depositó una cantidad suficiente de pasta coloidal sobre el FTO, previamente lavado en un baño ultrasónico de etanol durante 20 minutos. Se colocó el vidrio conductor sobre el portamuestras y se recubrió con una velocidad de $20\ \text{mms}^{-1}$. Al fotoelectrodo se le dejaron aproximadamente 5mm de superficie expuesta conectarlo al equipo de caracterización electroquímica (potenciostato y simulador solar). En seguida, se dejaron secar en una estufa a $90\ ^\circ\text{C}$ durante 1 hora y, finalmente, se trataron térmicamente a $450\ ^\circ\text{C}$ durante media hora con una velocidad de calentamiento de $10\ ^\circ\text{Cs}^{-1}$ para eliminar la materia orgánica y establecer un buen contacto entre partículas y el FTO. Las muestras fueron enfriadas dentro del horno.

2.3. Caracterización

2.3.1. Espectroscopia UV-vis

Los estudios de UV-vis se realizaron durante la estancia en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO), en un espectrofotómetro Carry 5000 (Figura 2.7), dentro de una celda de cuarzo, en un rango de longitud de onda de 200-800 nm. El coloide fue diluido doscientas veces en agua desionizada para evitar la saturación del equipo y mantener el sistema de estudio en condiciones que cumplan con la Ley de Beer-Lambert. A partir de los espectros obtenidos, se puede estimar la variación en la absorbancia del TiO₂, relacionada directamente con el ancho de banda prohibida del mismo. Las propiedades ópticas de las muestras a 450 °C fueron determinadas con ayuda de una esfera integradora.



Figura 2.7. Espectrofotómetro Carry 5000 ubicado en el CIO.

2.3.2. Difracción de Rayos X

La técnica de Difracción de Rayos X se utilizó para determinar las fases presentes en el coloide, así como el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer. El equipo utilizado es un difractómetro Bruker Phaser D2 (Figura 2.8), con ánodo de Cu y radiación K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), con voltaje de 40 KV e intensidad de 25 mA. El barrido angular se realizó desde $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con una velocidad de barrido de 0.06s^{-1} . Los óxidos se secaron a temperatura ambiente y se molieron en un mortero de ágata para ser colocadas en el portamuestras. Las muestras tratadas a 450 °C también fueron analizadas. Se empleó el software de análisis Jade 6.5.



Figura 2.8. Difractómetro de rayos X Bruker Phaser D2.

2.3.3. Microscopia Electrónica de Barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido se empleó para observar la calidad de las películas depositadas sobre el FTO, así como la porosidad de las mismas, la interface FTO/TiO₂ y el grado de encogimiento que sufre el recubrimiento al secarse. El equipo utilizado es un microscopio Jeol JSM 7600F (Figura 2.9). Los fotoelectrodos calcinados fueron sujetos sobre un portamuestras de latón con tinta de carbono. Para observar el grado de encogimiento, se cortaron los fotoánodos transversalmente.

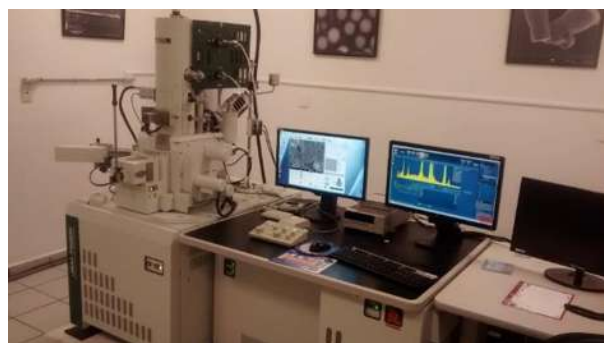


Figura 2.9. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 7600F.

2.3.4. Voltametría de Barrido Lineal

La caracterización electroquímica se llevó a cabo durante la estancia en el CIO, con ayuda de un potenciostato controlado por el software Gamry Instruments Framework, y un simulador solar Oriel Sol3A (Figura 2.10). La configuración utilizada fue de tres electrodos, con un filamento de platino como contraelectrodo y un electrodo saturado de calomelanos (SCE, por sus siglas en inglés) como electrodo de referencia. El barrido de voltaje se realizó desde -1.0 V hasta 1.0 V respecto al electrodo de referencia, con un incremento de 50 mVs^{-1} y bajo una potencia lumínica de 100 mWcm^{-2} .



Figura 2.10. Simulador solar Oriel Sol3A ubicado en el CIO.

2.3.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La caracterización por EIE se realizó en una configuración de tres electrodos similar a la utilizada en VBL, en ausencia de iluminación y bajo 100 mWcm^{-2} . El barrido de frecuencia se realizó en el rango de 0.1-100000 Hz, con una amplitud de onda de 10 mV. El electrolito utilizado fue NaOH 0.1 M. La densidad de donadores, el potencial de banda plana y el ancho de la zona de agotamiento se calcularon a partir de las curvas de Mott-Schottky. Para obtenerlas se realizó una serie de mediciones de impedancia dentro del mismo rango de frecuencia y amplitud, desde 0 mV hasta -900 mV, con aumento de -100 mV en cada medición de la serie.

2.3.6. Cronoamperometría

Las curvas de fotocorriente en función del tiempo se realizaron bajo una potencia de iluminación de 100 mWcm^{-2} , con un voltaje aplicado a la celda de 1.0 V . Para obtener mediciones confiables, el fotoánodo se mantuvo inmerso en el electrolito durante 10 minutos antes de realizar las pruebas. El tiempo de obtención de las curvas fue de 20 minutos. La eficiencia faradaica se obtuvo a partir de esta prueba mediante la comparación directa entre la fotocorriente registrada y la cantidad de hidrógeno producida (Figura 2.11).

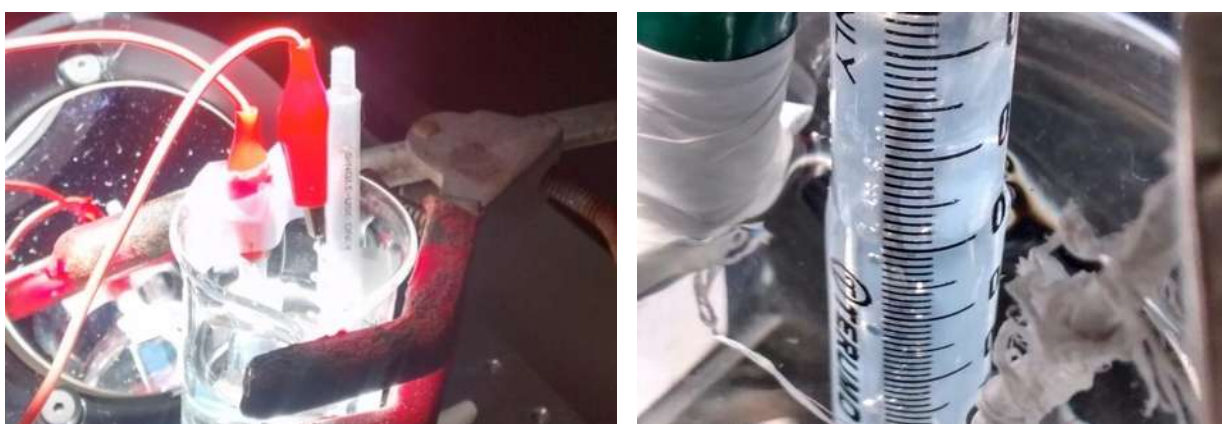


Figura 2.11. Medición directa de la cantidad de hidrógeno producido.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X

3.1.1. Discusión

La caracterización por DRX permitió identificar las fases presentes en los óxidos recién sintetizados y luego del tratamiento térmico. Todos los patrones señalan que la única fase cristalina presente es la anatasa (Figuras 3.1-3.4); no se aprecian fases segregadas de Fe o Si, aunque no es posible descartar su presencia debido a la pequeña cantidad de estos elementos, así como a la posibilidad de que se encuentren en forma amorfa. Las muestras calcinadas presentan espectros con picos más delgados e intensos, lo que sugiere que la cristalinidad y el tamaño de los cristales aumentan.

El tamaño de cristal fue determinado mediante la relación de Scherrer

$$d = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (19)$$

donde d es el diámetro del cristal (nm), k es una constante que depende de la forma del cristal (0.89-1), λ es la longitud de onda (nm) de la radiación Cu $k_\alpha=0.154$ nm, B es el ancho del pico principal en su medio máximo (radianes) y θ_B es el ángulo de Bragg del pico principal.

La Tabla 1 contiene los valores de tamaño de cristal de todas las muestras. Antes del calcinado, el tamaño de cristal fue de 3.96, 3.88, 3.91 y 4.12 nm para el TiO₂ puro, dopado con Fe, con Si y codopado, respectivamente. La presencia de Fe y Si por separado limitó el crecimiento de las partículas, tal como lo afirman Zoltán [45], Teoh [46] y Bui [30]. Sin embargo, el TiO₂ codopado presentó el mayor tamaño de cristal de todas las muestras sin calcinar.

Los resultados de la Tabla 1 sugieren que, luego del calcinado, todas las muestras presentaron un incremento en su tamaño de cristal, alcanzando 5.91 (TiO₂), 7.97 (Fe/TiO₂), 5.17 (Si/TiO₂) y 5.70 nm (Fe-Si/TiO₂). Los cristales en las muestras que contienen sólo Fe crecieron en mayor medida que en el resto de las muestras, contrario a lo señalado en la literatura. En el caso del TiO₂ dopado con Si y el codopado, el crecimiento de los cristales durante el tratamiento térmico fue menor que en el óxido sin dopar. La anatasa cristaliza en el sistema tetragonal ($a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$); los parámetros de red se calcularon mediante las ecuaciones

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (20)$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (21)$$

donde $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos (h k l), λ es la longitud de onda de la radiación Cu k_{α} , θ es el ángulo de difracción del plano (h k l), $h k l$ son los índices del plano y a y c son los parámetros de red. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 1. De acuerdo con el PDF #21-1272, el valor de los parámetros a y c es 0.37852 nm y 0.95139 nm, respectivamente.

La calcinación permite, además de la eliminación del material orgánico, establecer un buen contacto eléctrico entre partículas y cristalizar el sólido amorfo, responsable de la leve variación en los parámetros de red de las muestras sin calcinar. El TiO_2 puro calcinado alcanzó un valor de $a=0.377$ nm, muy similar al reportado en la tarjeta PDF utilizada, lo que respalda la hipótesis anterior. Las muestras dopadas también presentan valores ligeramente distintos al reportado en la tarjeta; la inserción de átomos de otros elementos genera algún grado de distorsión en la red cristalina que permanece incluso después de la eliminación de la fase amorfa. El grado de distorsión es diferente en cada muestra, pues contiene una cantidad y tipo de dopantes distinto.

Tabla 3.1. Tamaño de cristal y parámetro de red de las muestras analizadas.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	a=b (nm)	c (nm)
<i>TiO₂</i>	3.96	0.375	0.945
<i>TiO₂ 450 °C</i>	5.91	0.377	0.943
<i>Fe/TiO₂</i>	3.88	0.374	0.943
<i>Fe/TiO₂ 450 °C</i>	7.97	0.376	0.944
<i>Si/TiO₂</i>	3.91	0.376	0.943
<i>Si/TiO₂ 450 °C</i>	5.17	0.377	0.944
<i>Fe-Si/TiO₂</i>	4.12	0.376	0.946
<i>Fe-Si/TiO₂ 450 °C</i>	5.70	0.377	0.946

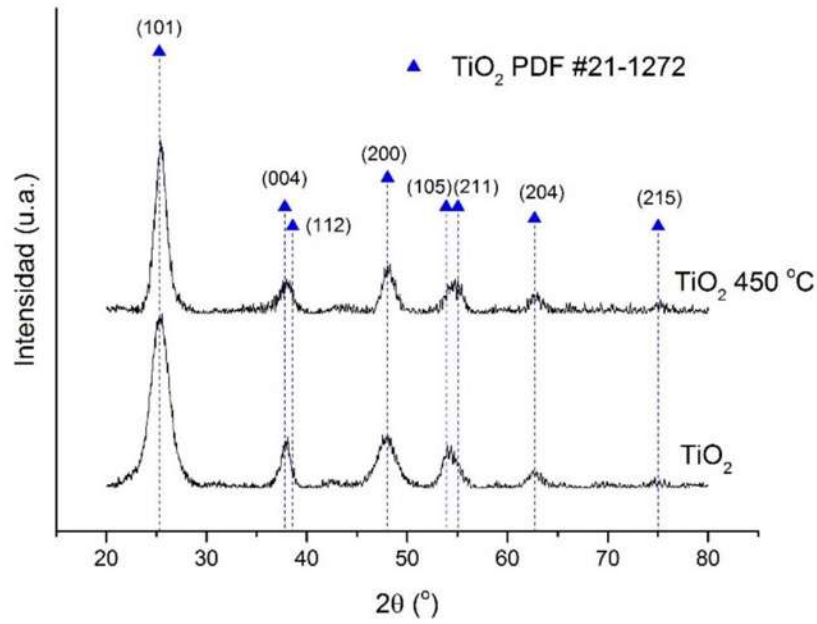


Figura 3.1. Difractograma de la anatasa pura antes y después del calcinado.

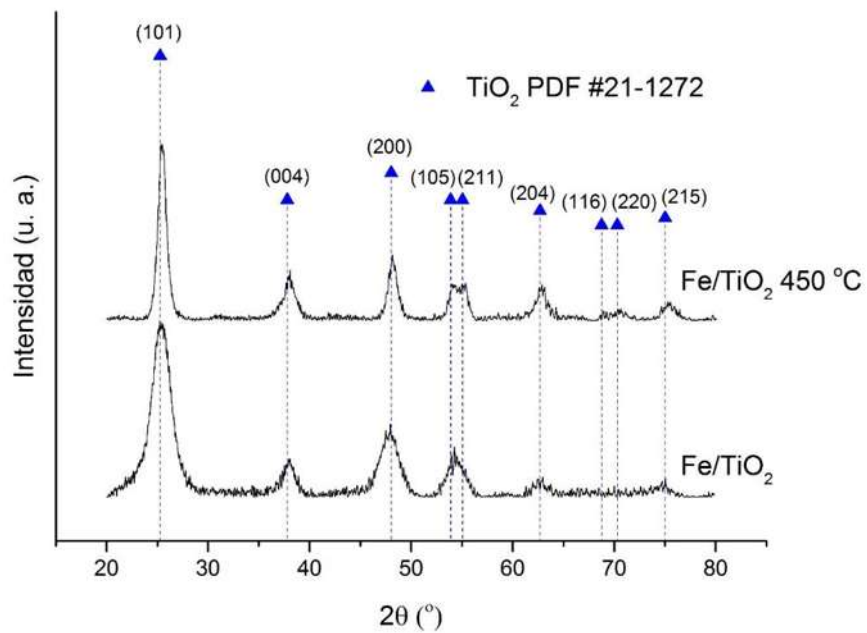


Figura 3.2. Difractograma del Fe/TiO₂ antes y después del calcinado.

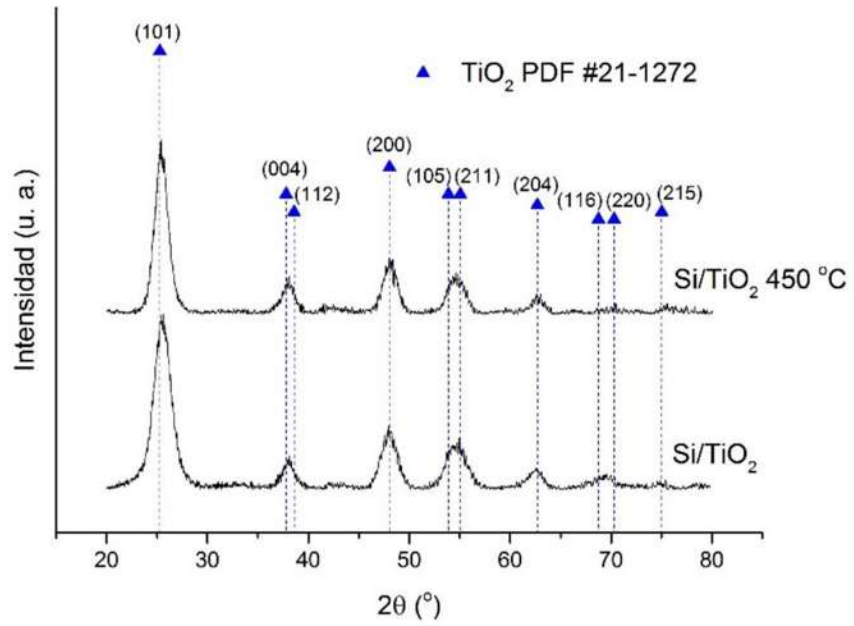


Figura 3.3. Difractograma del Si/TiO₂ antes y después del calcinado.

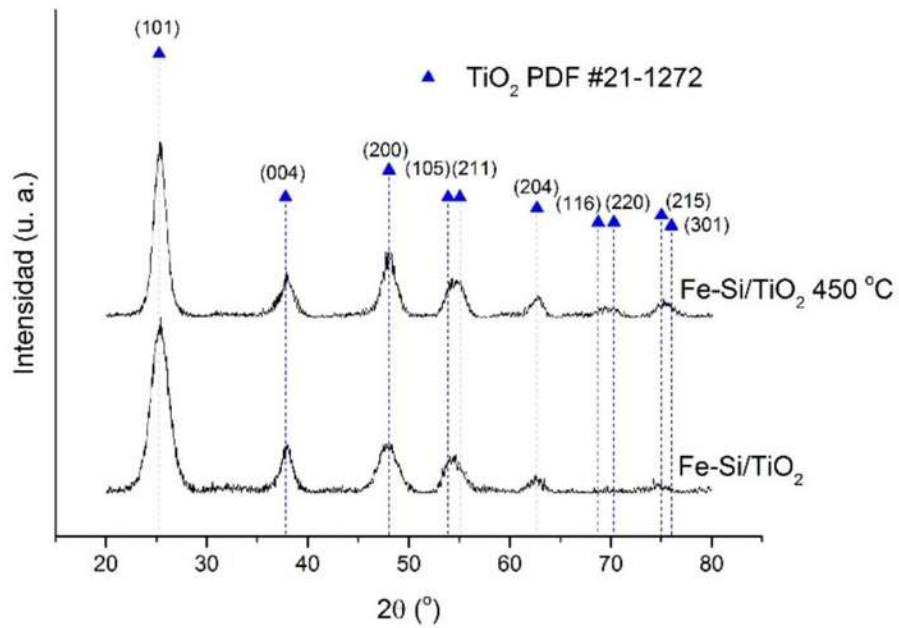


Figura 3.4. Difractograma de la muestra codopada antes y después del calcinado.

3.1.2. Conclusión

Los óxidos sintetizados presentaron únicamente la fase anatasa y un porcentaje de material amorfo, aunque no se cuantificaron. La presencia de dopantes altera el valor promedio de los parámetros de red y reduce el tamaño de cristal. La ligera distorsión de la red medida después del calcinado es atribuida a la inserción de átomos foráneos.

3.2. Caracterización óptica por espectroscopia UV-vis

3.2.1. Discusión

La eficiencia STH de un dispositivo PEC depende del rango del espectro solar que el material fotoactivo es capaz de absorber. La anatasa pura sólo aprovecha la región UV; en consecuencia, su eficiencia STH es extremadamente baja. El objetivo del dopaje del TiO_2 es disminuir su ancho de banda prohibida para aprovechar la región visible de la luz solar incidente.

Las curvas de absorción de la titania pura, dopada con Fe, con Si y codopada, antes y después del tratamiento térmico para eliminar la materia orgánica, se muestran en la Figura 3.5. Los óxidos sin tratamiento térmico (Figura 3.5a) presentan perfiles de absorción similares; la inserción de átomos de Fe y/o Si no modifica el comportamiento óptico de la anatasa. Luego del tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$, los perfiles de absorción cambian en función del dopante presente en las muestras (Figura 3.5b). Diferenciando las curvas de absorción (con ayuda del software Origin 9.1), se puede estimar el valor de la banda prohibida de los materiales. La Tabla 1 contiene los valores de esta propiedad para todas las muestras estudiadas.

El ancho de banda prohibida de las muestras sin tratamiento térmico oscila entre 3.68 y 3.71 eV, valores por encima de aquel reportado en la literatura (3.2 eV). Después del calcinado (Figura 3.5b), la banda prohibida disminuye de forma importante. El TiO_2 puro y el dopado con Si tienen un valor de banda prohibida virtualmente idéntico (2.92 eV y 2.97 eV, respectivamente). Tal como lo sugiere Yan [47], la inserción de Si le otorga al TiO_2 un ligero aumento de banda prohibida. El dopaje con Fe tiene un efecto contrario: la banda prohibida disminuye 0.37 y 0.33 eV en las muestras dopadas y codopadas, respectivamente, debido a la aparición de estados electrónicos dentro de la banda prohibida (estados interbanda) [48]. Nuevamente el Si

incrementa levemente la banda prohibida en la titania codopada con respecto a la dopada únicamente con Fe.

La anatasa dopada con Fe presentó el cambio más pronunciado en su banda prohibida después del tratamiento térmico: una disminución de 1.13 eV. Esto puede deberse tanto a la inserción de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} como a la aparición de fases como FeTiO_4 y Fe_2O_3 [49]. El pico de absorción alrededor de 480 nm en las muestras dopadas con Fe se atribuye a la presencia de Fe(III) [50].

El hecho de que el valor de la banda prohibida sea mayor en las muestras recién sintetizadas es el efecto combinado del confinamiento cuántico que sufre el material, fenómeno bien estudiado en la literatura, y la presencia de un porcentaje importante de fase amorfa, de acuerdo con Liao [51] y Albetran [52]. Posiblemente los átomos de dopante se introducen en las nanopartículas creando zonas amorfas, pues se ha reportado que su presencia disminuye la cristalinidad de la anatasa [45, 53]. Luego del tratamiento térmico, el material se cristaliza y los iones quedan insertados en la red propiciando la aparición de estados interbanda.

Tabla 3.2. Ancho de banda prohibida, E_g , de la anatasa antes y después del calcinado.

Muestra	E_g (eV)
<i>TiO₂ 80 °C</i>	3.71
<i>Fe-Si/TiO₂ 80 °C</i>	3.70
<i>Fe/TiO₂ 80 °C</i>	3.68
<i>Si/TiO₂ 80 °C</i>	3.69
<i>TiO₂ 450 °C</i>	2.92
<i>Fe-Si/TiO₂ 450 °C</i>	2.59
<i>Fe/TiO₂ 450 °C</i>	2.55
<i>Si/TiO₂ 450 °C</i>	2.97

3.2.2. Conclusión

El dopaje del TiO_2 mejora su absorción del espectro visible, pero sólo después de la calcinación. La presencia de sólido amorfo incrementa el ancho de banda prohibida del óxido, lo que hace necesaria la cristalización total del material para mejorar su respuesta óptica.

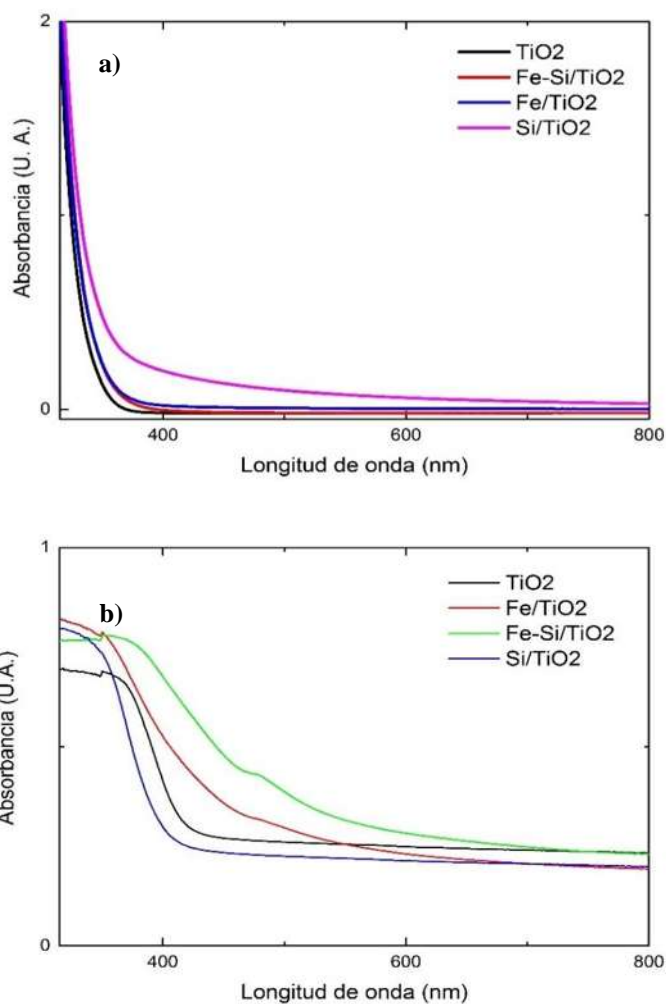


Figura 3.5. Espectros de absorción de los óxidos a) sin calcinado y b) después del calcinado.

3.3. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

La fabricación de fotoánodos se realizó de acuerdo con la matriz experimental 4x3. Se utilizaron cuatro coloides (TiO₂, Fe/TiO₂, Si/TiO₂ y Fe-Si/TiO₂) y se fabricaron pastas con tres porcentajes distintos de PEG (20, 30 y 40% en peso respecto al coloide). De las doce variedades de fotoánodos a fabricar, sólo pudieron estudiarse ocho; los recubrimientos de Fe/TiO₂ con PEG al 20%, Si/TiO₂ al 20%, y el Fe-Si/TiO₂ al 20 y 30% se desprendieron después de la calcinación. La Tabla 3 muestra la matriz experimental. La caracterización por MEB, EIE, Camp y VBL se realizó a las muestras que pudieron ser depositadas sin desprenderse del sustrato conductor.

El PEG actúa como agente reológico, permitiendo la deposición del coloide e impidiendo la gelación del coloide durante el secado de la película. Sin embargo, los recubrimientos de anatasa dopada con PEG al 20% gelaron a pesar de la presencia de PEG; para impedir el gelado del coloide, se requirió una cantidad mínima de 30% de PEG en las pastas. Para depositar la muestra codopada, fue necesaria la adición de 40% de PEG. Se propone que la adición de precursores de Fe y Si altera el comportamiento fisicoquímico de las pastas, provocando su desprendimiento del sustrato durante la calcinación. Es necesario un estudio más profundo de la fisicoquímica del sistema para confirmar o descartar esta hipótesis.

Tabla 3.3. Matriz de variables experimentales.

<i>Muestra/PEG</i>	20%	30%	40%
<i>TiO₂</i>	X	X	X
<i>Fe/TiO₂</i>	-----	X	X
<i>Si/TiO₂</i>	-----	X	X
<i>Fe-Si/TiO₂</i>	-----	-----	X

La caracterización por MEB permitió estimar el espesor de los recubrimientos después de la calcinación, así como la reproducibilidad del proceso de deposición con el equipo de recubrimiento por flujo fabricado. La Figura 3.6a y 3.6c muestran las micrografías de películas depositadas a partir de pasta de TiO₂ puro con 30% en peso de PEG. El espesor inicial fue de 20 μm y 60 μm, respectivamente. Después del calcinado, las películas encogieron hasta 0.68 μm y 1.69 μm, respectivamente. Es obvio que, a mayor espesor de recubrimiento húmedo, mayor será el espesor de la película calcinada. También se fabricaron películas espesor de 100μm, pero resultaron muy fracturadas y se desprendían del sustrato. Esta situación puede deberse a que, para la cantidad de pasta depositada, la velocidad de secado es muy lenta, permitiendo la gelación y aglomeración del coloide, lo que resulta en fracturas y desprendimiento del recubrimiento.

En las Figuras 3.6a y 3.6c, se observan tres capas: el vidrio, el sustrato conductor y la capa de TiO₂ (capa activa). Las Figuras 3.6b y 3.6d muestran los mapeos químicos de las mismas, donde

se aprecia claramente la presencia de Sn y Ti en la capa conductora y activa, respectivamente. En la Figura 3.7b se aprecia el espesor final de otra película de TiO_2 puro con 30% de PEG fabricada con $60\ \mu\text{m}$ en húmedo; la diferencia de espesores es 5.06%, lo que indica que el equipo de recubrimiento por flujo permite fabricar fotoánodos y recubrimientos con espesores micrométricos de manera confiable. Sin embargo, se necesita un estudio estadístico más exhaustivo para determinar con seguridad el porcentaje de reducción de espesor y la desviación estándar en la producción de fotoánodos. Tal estudio está fuera de los objetivos de esta tesis.

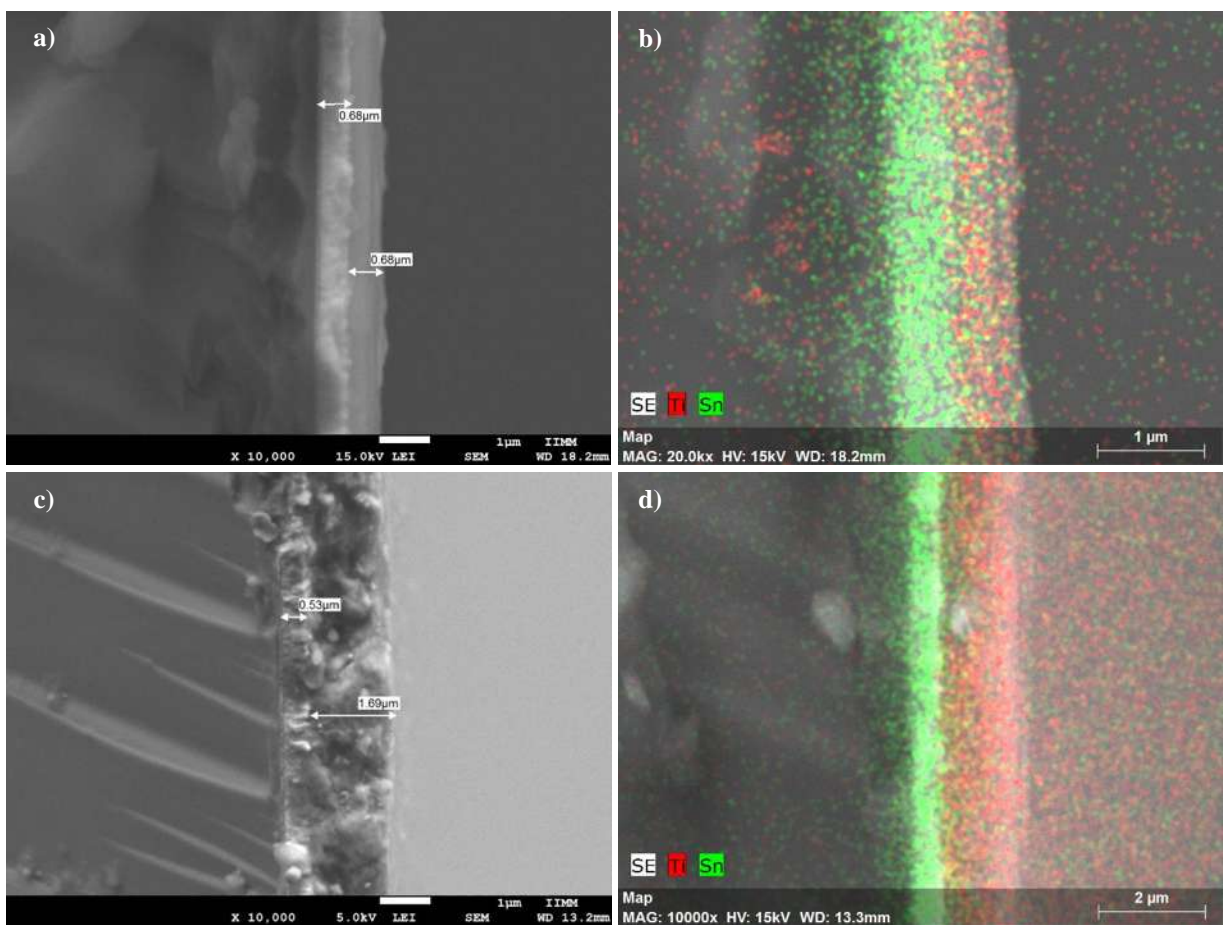


Figura 3.6. Espesor después del calcinado de una película de TiO_2 de a) $20\ \mu\text{m}$ y c) $60\ \mu\text{m}$. Las Figuras b y d son los mapas químicos de las mismas.

3.3.1. Efecto de la concentración de PEG en el espesor de los recubrimientos

Las micrográficas de la Figura 3.7 demuestran que el porcentaje de PEG en las pastas de TiO_2 tiene efecto en el espesor después del calcinado. El espesor en húmedo de todos los recubrimientos fue de $60\ \mu\text{m}$, por lo que la variación en el grosor después del calcinado se debe a la cantidad de polímero presente en las distintas pastas (20, 30 y 40%). La relación entre el porcentaje de PEG y espesor final es inversa; las pastas con 20% de PEG producen películas más gruesas debido a la mayor carga de material. Por el contrario, las pastas con 30% y 40% de PEG producen películas más delgadas debido a que la concentración de TiO_2 en la pasta es menor; la película pierde más volumen cuanto mayor sea el porcentaje de PEG.

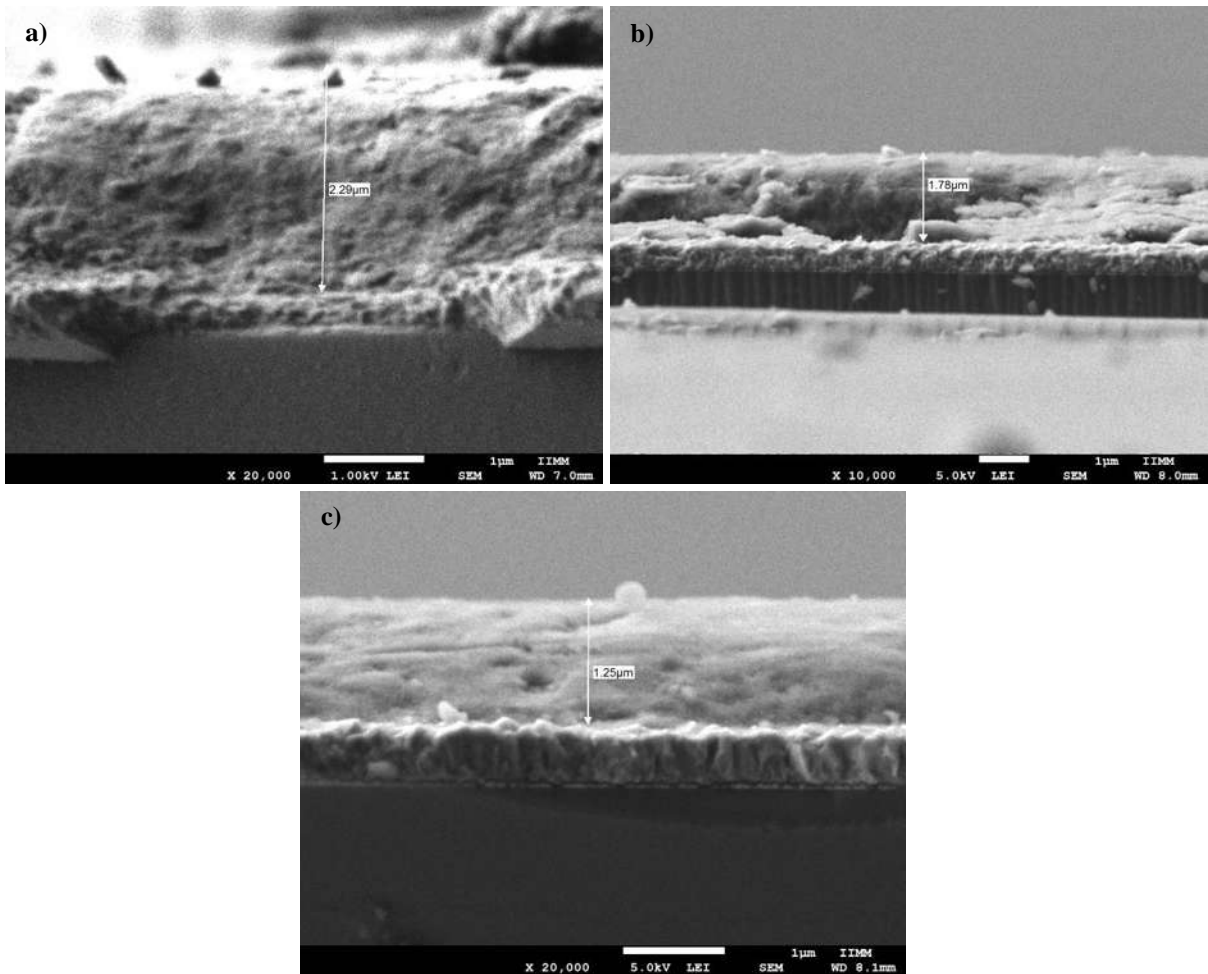


Figura 3.7. TiO_2 PEG con espesor en húmedo de $60\ \mu\text{m}$ y porcentaje de PEG de a) 20%, b) 30% y c) 40%.

3.3.2. Morfología

De acuerdo con la hipótesis de este trabajo, la adición de PEG permitirá modificar la porosidad de la capa activa depositada. La morfología fue observada en los fotoánodos fabricados con pastas al 40% de PEG, las cuales poseen la mayor porosidad. En la Figura 3.8 se observa la morfología del recubrimiento de óxido de estaño dopado con fluor (FTO, por sus siglas en inglés) a 300000 aumentos. Este material tiene una apariencia densa y globular, así como tamaños de partícula por encima de los 100 nm.

La morfología de los recubrimientos de la pasta de TiO_2 puro se observa en las Figuras 3.9 a 5000 (41a), 100000 (41b) y 300000 (41c) aumentos. A 5000 aumentos, se aprecia una morfología tersa, así como una cantidad apreciable de fracturas. De acuerdo con Hidalgo [33], la acumulación y liberación repentina de gas proveniente de la descomposición de materia orgánica genera fracturas en la película. A 100000 ampliificaciones, se observa un arreglo de partículas extremadamente poroso y la ausencia de zonas de densificación. Así mismo, la morfología a 300000 aumentos continúa siendo muy porosa, con tamaño de poro en el rango de los pocos nanómetros. Efectivamente, el arreglo conseguido es mesoporoso, aunque no fue posible cuantificar la porosidad ni estimar una distribución de tamaño de poro.

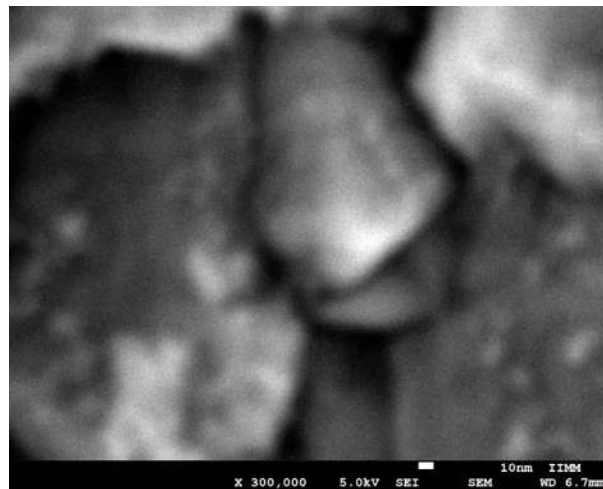


Figura 3.8. Morfología del FTO a 300000 aumentos.

La Figura 3.10 muestra las micrografías y mapeos de los fotoánodos de Fe/TiO₂. A 10000 aumentos (3.10a) se observa una morfología más irregular que en los fotoánodos de anatasa sin dopar. Aparentemente, el óxido presenta morfología en forma de escamas o láminas; también aparecen fracturas, producto del escape de gas. A 300000 aumentos (3.10b) se sigue observando un acomodo mesoporoso, aunque existe formación de aglomerados con porosidad más pequeña, sugiriendo que ocurre algún grado de sinterización durante el calcinado (3.10b, parte inferior). Los mapas químicos (3.10d-f) muestran que el Fe está distribuido uniformemente en el TiO₂; no se observan aglomeraciones de compuestos de Fe.

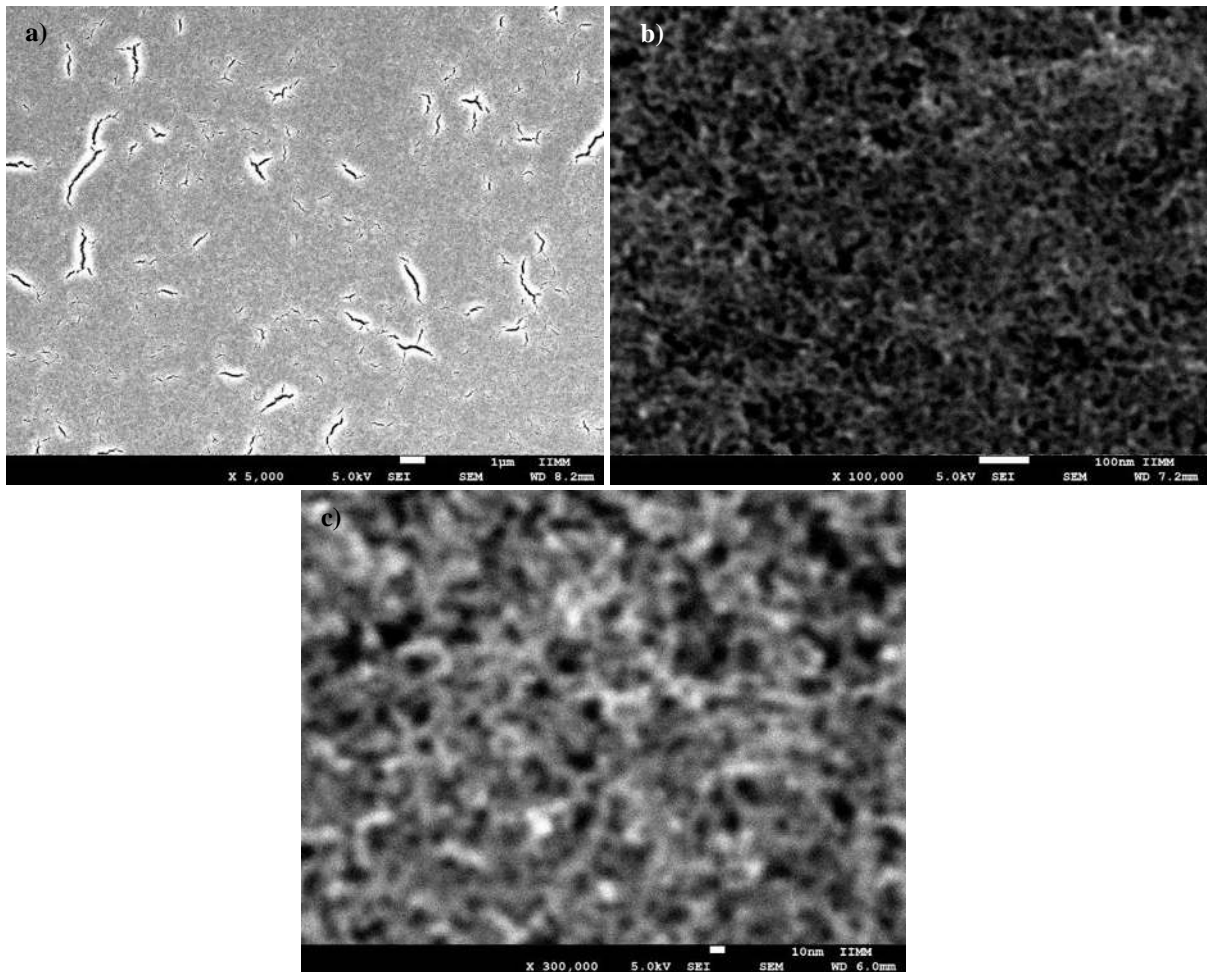


Figura 3.9. Micrografía mostrando la morfología del TiO₂ puro de pastas con 40% de PEG a a) 5000, b) 100000 y c) 300000 aumentos.

La morfología de los fotoánodos de Si/TiO₂ (Figura 3.11a) resulta más densa y presenta descamación. Resulta evidente que la presencia de dopantes y/o los productos de reacción de sus precursores modifican el comportamiento fisicoquímico de la anatasa. Esto resulta en morfologías diversas y, en consecuencia, porosidades distintas.

Para confirmar o descartar esta hipótesis es necesario un estudio más profundo que incluya curvas de adsorción, microscopía de fuerza atómica (MFA) y MET. La morfología revelada a 300000 aumentos (3.11b) indica que, efectivamente, existe un grado importante de compactación en la capa activa del fotoánodo. En los mapas químicos (3.11d-f) se observa una distribución uniforme del Si y el TiO₂ en toda el área estudiada.

Los fotoánodos de anatasa codopada resultaron altamente porosos, de morfología irregular y escamosa (Figura 3.12a). La presencia de fracturas es menor que en las demás muestras debido a la formación de cavidades que permiten el escape de gas. A 300000 aumentos se observa la conservación de porosidad; al igual que en los demás fotoánodos, la anatasa codopada forma estructuras mesoporosas con gran área superficial. Los mapas químicos (3.12 d-g) indican que los dopantes se distribuyeron uniformemente en el TiO₂.

3.3.3. Conclusión

La adición de PEG al coloide de TiO₂ en diferentes porcentajes tiene un efecto evidente (relación inversa) en el espesor de los fotoánodos después del calcinado. La adición de dopantes no solamente modifica el tamaño de cristal (situación consistente con la revisión bibliográfica realizada y los resultados obtenidos por el análisis de DRX), también modifica la morfología de la capa activa. Todos los fotoánodos observados aparentan ser mesoporosos, lo cual podría confirmarse con un análisis de adsorción de N₂ y/o MFA.

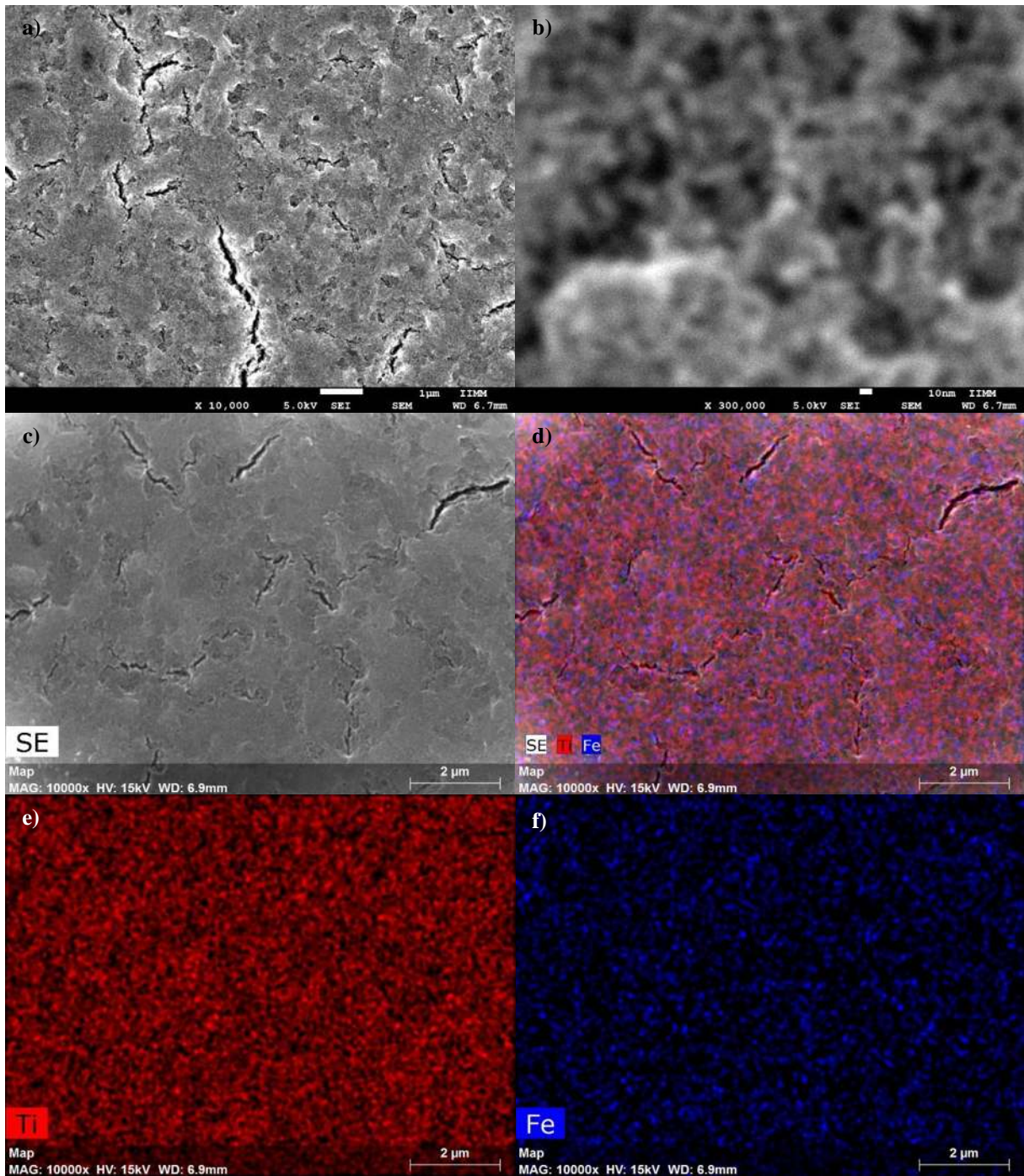


Figura 3.10. Micrografías del Fe/TiO₂ PEG 40 a a) 10000 y b) 300000 ampliaciones. C) Micrografía de electrones secundarios y d)-f) mapas químicos de la misma.

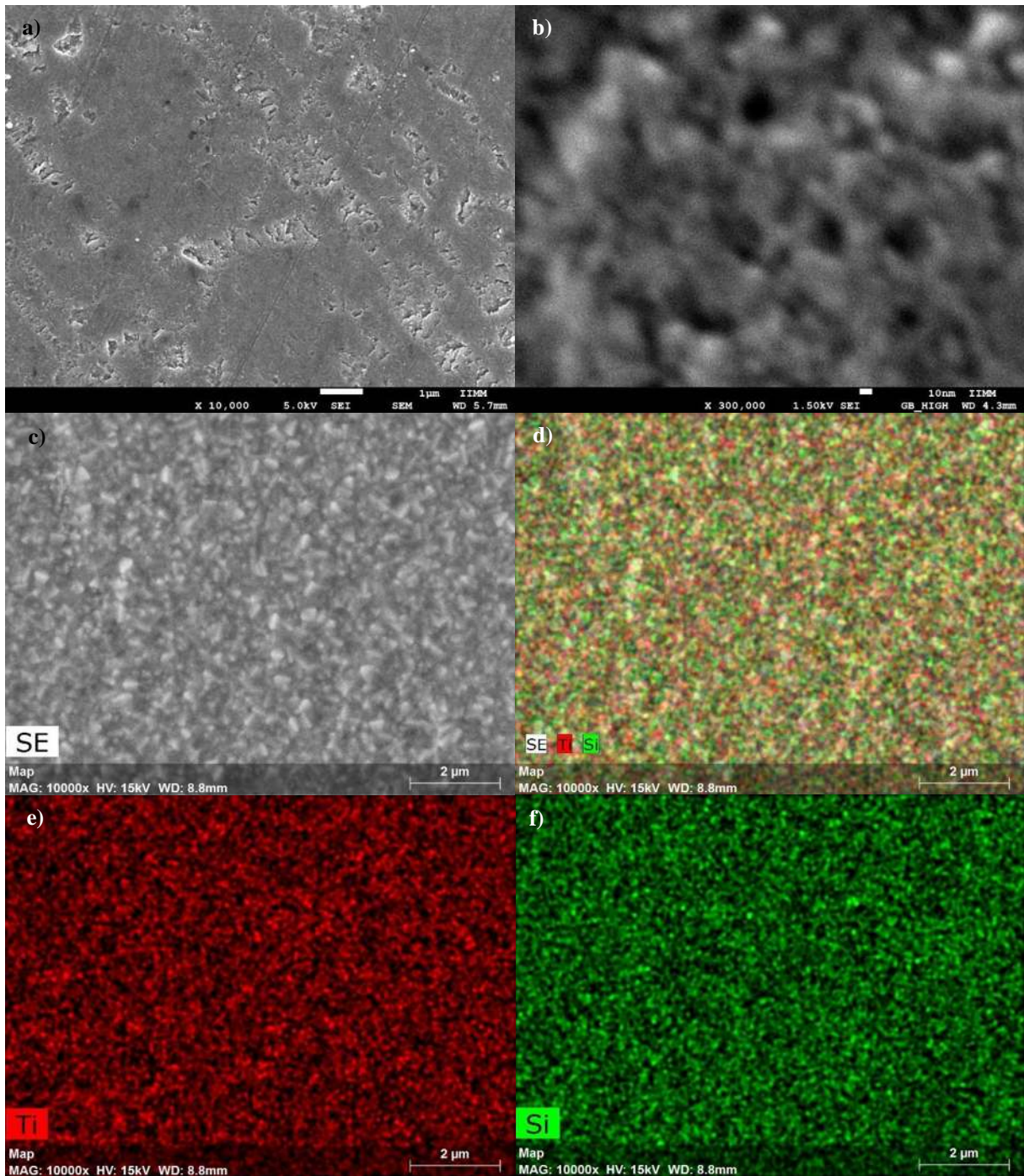


Figura 3.11. Micrografías de la muestra Si/TiO₂ PEG 40 a a) 10000 y b) 300000 aumentos. C) imagen de electrones secundarios y d)-f) mapas químicos de la misma.

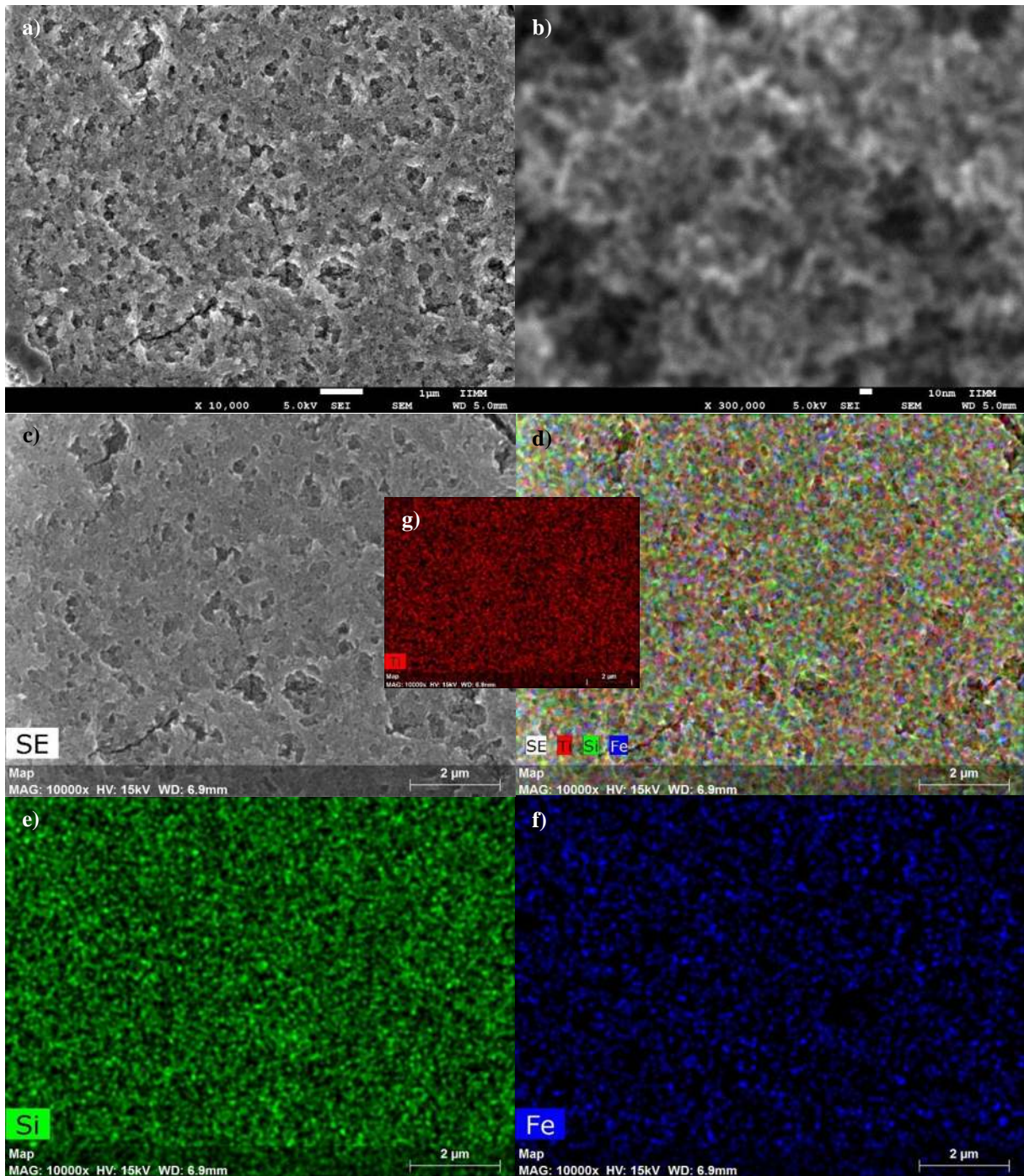


Figura 3.12. Micrografías de la muestra Fe-Si/TiO₂ PEG 40 a) 10000 y b) 300000 aumentos. C) imagen de electrones secundarios y d)-g) mapas químicos de la misma.

3.4. Caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancia electroquímica

El análisis de los espectros de impedancia electroquímica se realizó con ayuda del software Zview (Scribner Associates, Inc.). El modelo utilizado para el ajuste de los espectros se esquematiza en la Figura 3.13. Este modelo se ha utilizado para caracterizar fotoelectrodos mesoporosos [54, 55]. El elemento R1 representa la impedancia de la película de anatasa sumada a la del electrolito y los contactos eléctricos (R_s); R2 modela la impedancia de la transferencia de carga en la interfase TiO_2 / electrolito (R_{ct}); el elemento CPE modela la capacitancia no ideal de la misma interfase (X_{dl} y Q) y el elemento W_o1 simula la impedancia de la transferencia de masa a lo largo de todo el espesor de la película. X_{dl} y Q son los valores de reactancia capacitiva e índice CPE de la capacitancia, respectivamente.

En todas las curvas de Nyquist y de Bode, los datos señalados con puntos representan los datos experimentales, mientras que las líneas continuas representan el espectro modelado. En todas las curvas se obtuvo un ajuste bueno, lo que sugiere que el modelo utilizado funciona para describir a los fotoánodos.

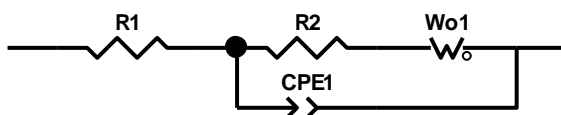


Figura 3.13. Modelo eléctrico utilizado para ajustar los espectros de impedancia electroquímica.

3.4.1. Efecto del porcentaje de PEG en la impedancia de los fotoánodos

La Figura 3.14 muestra las curvas de Nyquist de los fotoánodos de TiO_2 sin dopar bajo iluminación y en ausencia de luz (l y d en las etiquetas, respectivamente). Cuando los fotoánodos son irradiados, su espectro de impedancia se desplaza hacia el eje Z' describiendo un arco más pequeño, indicando que la impedancia a la transferencia de cargas en la interfase anatasa/electrolito disminuye. En ausencia de luz, la película con 30% de PEG muestra deformación en el semicírculo para dar lugar a una línea diagonal a bajas frecuencias (parte

derecha de la curva 3.14a), característico de un proceso limitado por difusión. Los fotoánodos de pastas al 20 y 40% de PEG requieren de frecuencias de excitación menores a 0.1 Hz para demostrar un comportamiento limitado por difusión; la variación en la mesoporosidad en función del porcentaje de PEG puede ser el factor responsable.

La Figura 3.14b es una ampliación de la curva de Nyquist cerca del origen del plano complejo. Se aprecia una ligera variación en la impedancia de la película de TiO_2 dependiente de la concentración de PEG en la pasta. El recubrimiento con menor impedancia fue el realizado con la pasta al 30%. Esto sugiere que, después de rebasado un porcentaje óptimo de PEG, la impedancia de la película aumenta. Es posible que la cantidad de defectos (especialmente fracturas) disminuya con el incremento de PEG del 20 al 30%; sin embargo, el área disminuye al añadir más polímero a la pasta a causa de una menor carga de material en la película, mermando el efecto positivo de la disminución de fracturas en el recubrimiento.

Las Tablas 4 y 5 resumen los valores de R_s , R_{ct} , X_{dl} y Q de todas las películas. El aumento en el porcentaje de PEG aumenta de forma importante la impedancia a la transferencia de carga en la interfase y la reactancia, y disminuye el valor de Q . La disminución en la cantidad depositada incrementa la impedancia a la transferencia de carga al haber menor cantidad de sitios de reacción; la disminución de estos sitios de reacción disminuye la capacitancia de la interfase, incrementando su reactancia. La disminución en el índice Q demuestra la desviación del comportamiento de la interfase del de una capacitancia ideal a causa de la modificación de la superficie expuesta al electrolito.

Las curvas de Bode ($|z|$ y θ en función de f) se muestran en las Figuras 3.14c y 3.14d. El comportamiento de los fotoánodos es similar a altas frecuencias. A bajas frecuencias, se observan diferencias en el ángulo de fase entre las muestras bajo iluminación y en ausencia de luz. Bajo iluminación, las curvas de ángulo de fase tienden hacia 0 en a medida que la frecuencia disminuye debajo de 0.1 Hz, lo cual se debe a que la difusión de especies en la red porosa que compone al fotoánodo es suficientemente rápida para impedir que el sistema sea limitado por esta. En ausencia de iluminación, la curva de ángulo de fase tiende a desarrollar otra cresta para volver a bajar hasta el límite de 45° a frecuencias mucho menores a 0.1 Hz. La curva de $|Z|$ posee un perfil similar en todas las muestras en todo el rango de frecuencias. En el límite bajo de frecuencia, se aprecia que el fotoánodo de Fe/TiO_2 presenta la menor impedancia.

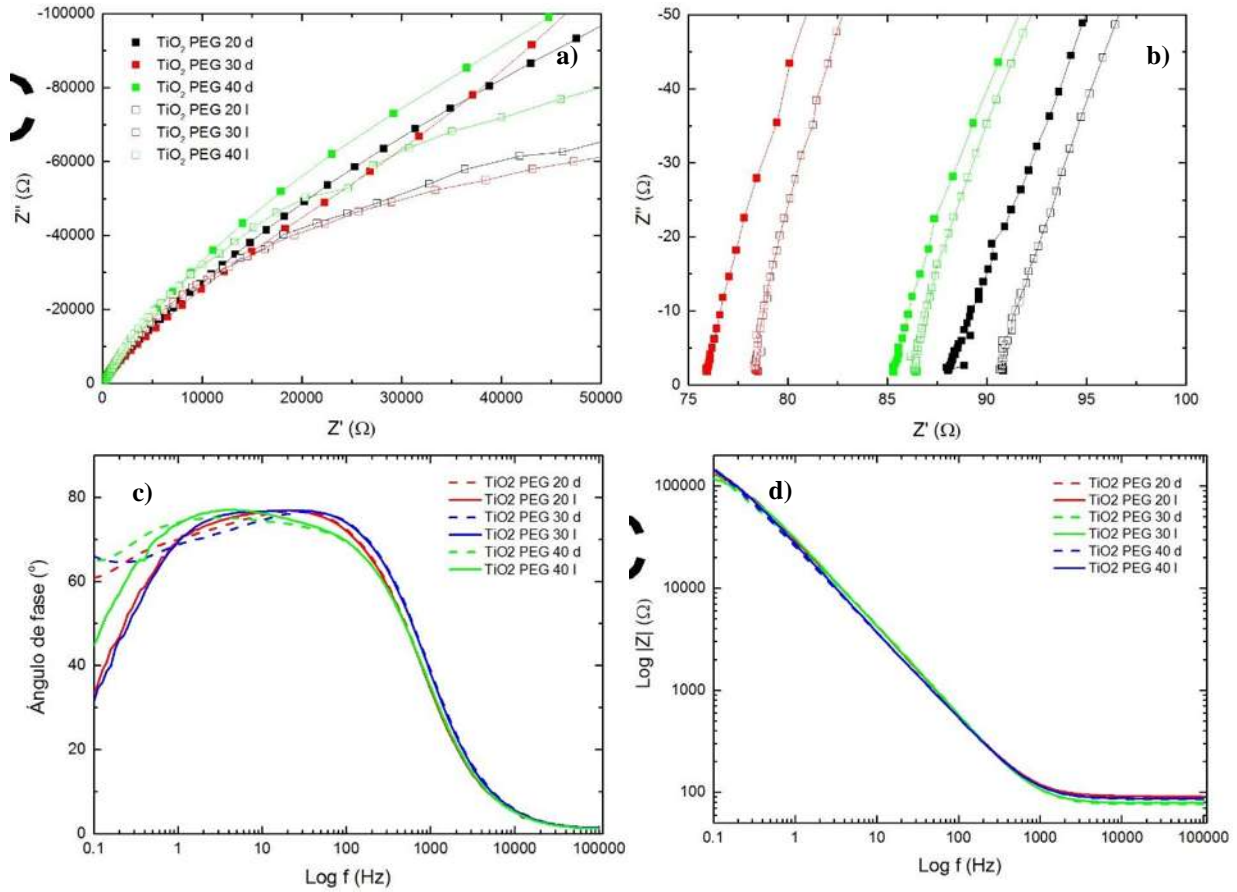


Figura 3.14. Curvas de Nyquist (a) y amplificación (b) de la misma cerca del origen, curvas de Bode de ángulo de fase (c) y $|Z|$ (d) de muestras de anatasa pura, con diferente contenido de PEG, bajo iluminación y en ausencia de luz.

Los planos complejos de los fotoánodos de Fe/TiO₂ (Figura 3.15), así como los valores de las Tablas 4 y 5, sugieren que el incremento de PEG no modifica la resistencia de la película, pero incrementa la impedancia a la transferencia de carga, así como la reactancia. Esto es consistente con los resultados obtenidos por los fotoánodos sin dopar. El valor de Q también disminuye con el aumento en la concentración de PEG. Los fotoánodos con 30% de polímero muestran un comportamiento limitado por difusión más pronunciado que en aquellos con PEG al 40%, de forma similar a los fotoelectrodos de TiO₂ puro.

En las curvas de ángulo de fase (Figura 3.15c) se ve que los fotoánodos poseen un comportamiento mixto (difusivo y cinético) en el límite bajo de frecuencia bajo iluminación y en ausencia de luz, pues se observa una tendencia hacia la inversión de su pendiente. Esto

sugiere que la estructura porosa es modificada por la presencia de Fe, en comparación con los fotoelectrodos de anatasa pura. La gráfica de $|Z|$ muestra que la pasta con 40% de polímero produce recubrimientos con una impedancia menor a bajas frecuencias; estas películas permiten de mejor manera la difusión de especies a través de las mismas.

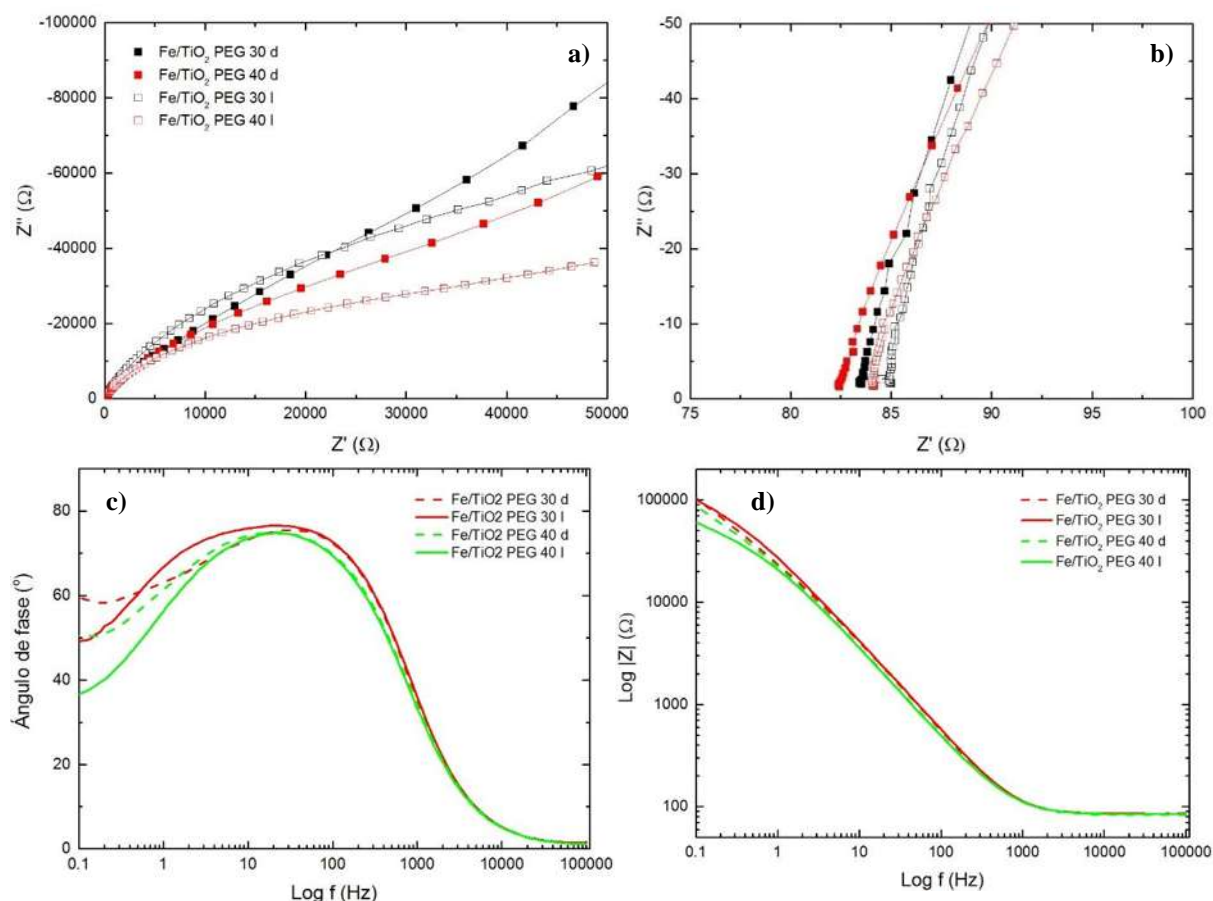


Figura 3.15. Curvas de Nyquist (a) y ampliación (b) de la misma cerca del origen, curvas de Bode de ángulo de fase (c) y $|Z|$ (d) de muestras de Fe/TiO₂, con diferente contenido de PEG, bajo iluminación y en ausencia de luz.

Los resultados de las mediciones de impedancia de los fotoánodos de Si/TiO₂ (Figura 3.16) indican que la variación de PEG tiene un efecto similar al presentado por los fotoánodos de Fe/TiO₂; La impedancia asociada a la película no se ve afectada con el aumento de PEG, pero la reactancia y la impedancia a la transferencia de cargas en la interfase aumentan

considerablemente. El índice Q también disminuye debido a la modificación de la red de nanopartículas y la interfase, lo que altera el comportamiento capacitivo del recubrimiento.

Las curvas de ángulo de fase (Figura 3.16c) indican que el fotoánodo con 40% de PEG se encuentra bajo un régimen mixto a bajas frecuencias bajo iluminación y en ausencia de esta, mientras que la muestra con 30% de PEG, bajo iluminación, se encuentra bajo un régimen cinético. La adición de PEG puede modificar la estructura de las películas de tal forma que permita una mejor difusión de especies, la creación de más sitios de reacción, mayor espesor y mayor o menor carga de material. La gráfica de $|Z|$ indica que, a bajas frecuencias, la impedancia del Si al 40% de PEG presenta la menor impedancia.

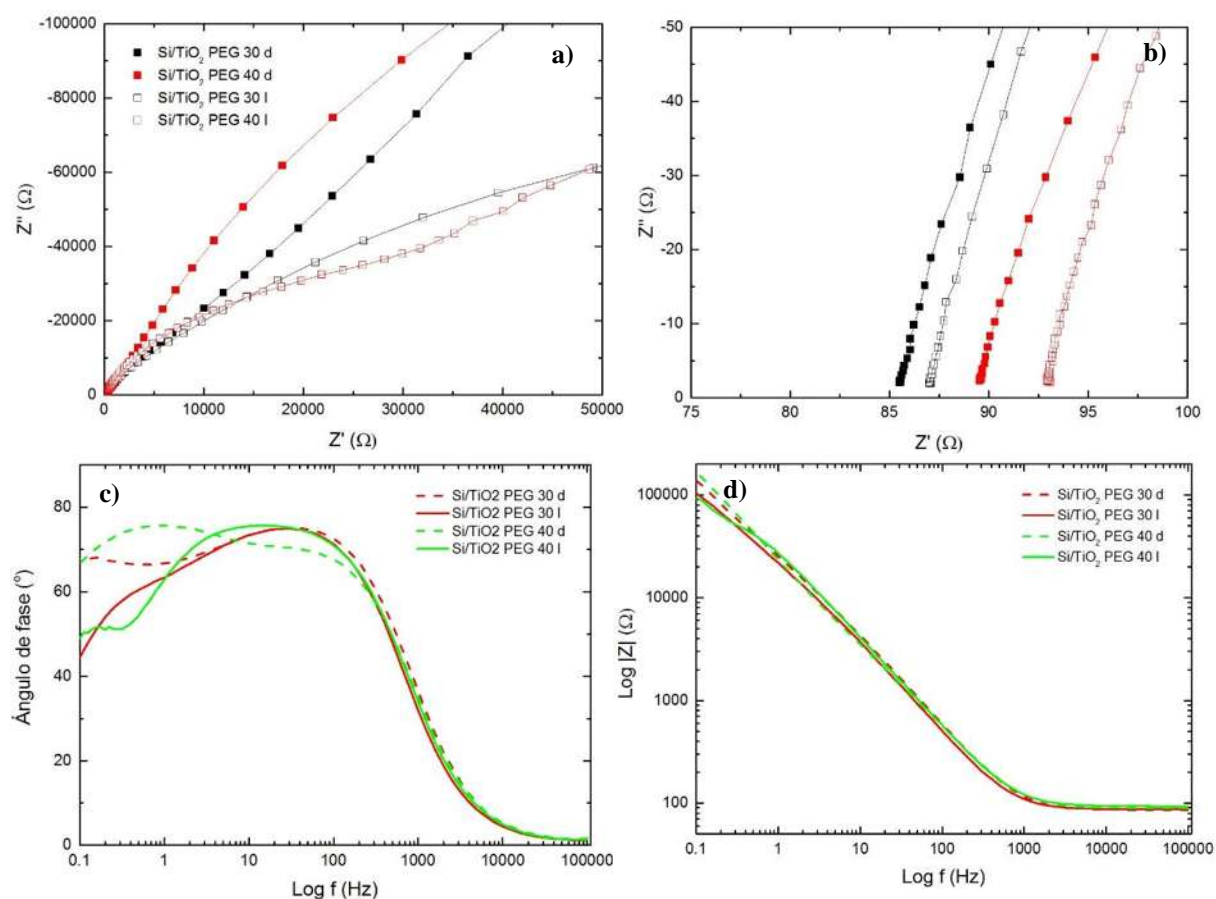


Figura 3.16. Curvas de Nyquist (a) y amplificación (b) de la misma cerca del origen, curvas de Bode de ángulo de fase (c) y $|Z|$ (d) de muestras de Si/TiO₂, con diferente contenido de PEG, bajo iluminación y en ausencia de luz.

3.4.2. Efecto del dopaje en la impedancia de los fotoánodos

Los resultados de DRX y MEB demuestran que la adición de dopantes al TiO_2 altera sus propiedades morfológicas de manera importante. Las curvas de la Figura 3.17 y los datos de las Tablas 4 y 5 indican que la impedancia de los fotoánodos también se ve afectada; específicamente, la reactancia y la impedancia a la transferencia disminuyen con el dopaje. Para los fotoánodos con 30% de PEG, el Fe/TiO_2 presentó los mejores valores de impedancia en ausencia de iluminación y al ser expuesto a la luz. A pesar de que la impedancia de la película TiO_2 fue la menor, la transferencia de cargas en la interfase es pobre y su espectro de absorción le impide absorber la luz visible.

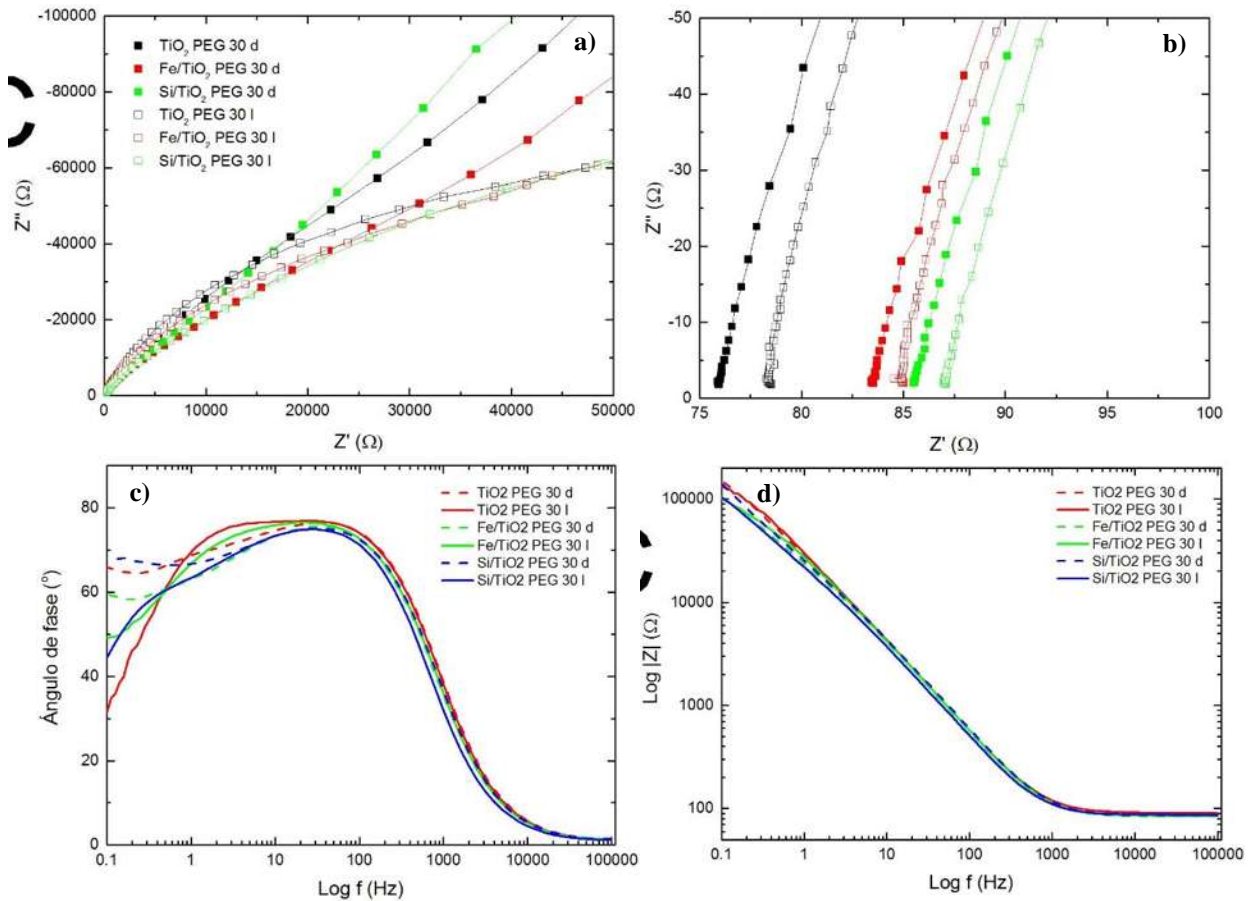


Figura 3.17. Curvas de Niquist (a y b) de TiO_2 con 30% de PEG bajo iluminación y en ausencia de esta. Curvas de Bode de ángulo de fase (c) y $|Z|$ (d).

De los fotoánodos producidos de pastas con 40% de PEG, el fabricado con anatasa codopada presentó una menor impedancia (Figura 3.18b y 3.18c). Las morfología presentada por las películas de Si/TiO₂ y Fe-Si/TiO₂ provoca que se mantengan bajo un régimen mixto durante la iluminación; es importante tomar en cuenta la impedancia a la transferencia de masa para entender el desempeño de estos fotoánodos durante el proceso de separación de agua, además de otras propiedades como el área superficial y el ancho de banda prohibida.

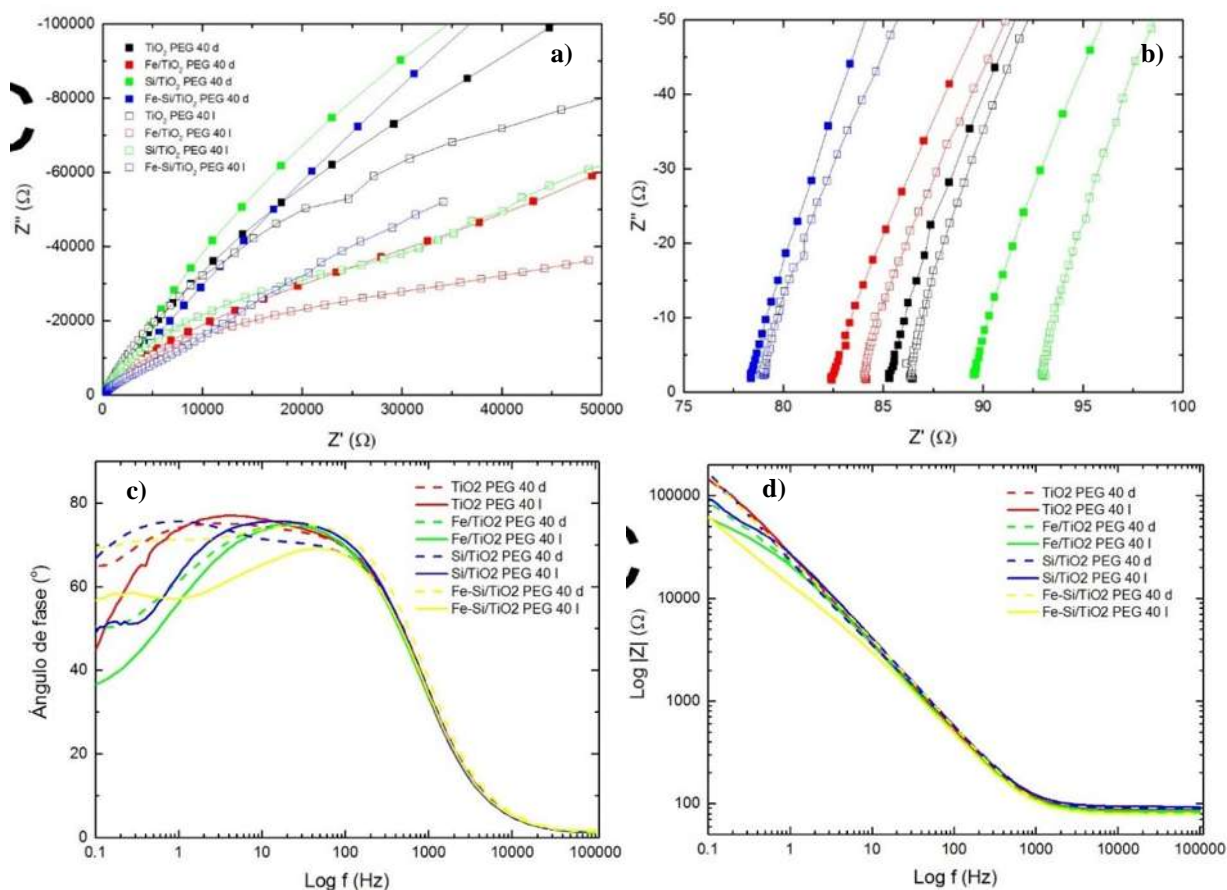


Figura 3.18. Curvas de Niquist (a y b) de TiO₂ con 40% de PEG bajo iluminación y en ausencia de esta. Curvas de Bode de ángulo de fase (c) y $|Z|$ (d).

Tabla 3.4. Valores de impedancia e índice Q de los fotoánodos en ausencia de iluminación.

Muestra (Oscuro)	R_s	R_{ct}	X_{dl}	Índice Q
TiO2 PEG 20	87.7	1182	5.10E-06	0.909
TiO2 PEG 30	73.37	94728	5.94E-06	0.888
TiO2 PEG 40	82.48	492350	7.86E-06	0.857
Fe/TiO2 PEG 30	82.85	18624	5.05E-06	0.916
Fe/TiO2 PEG 40	81.6	40097	6.78E-06	0.887
Si/TiO2 PEG 30	84.74	20918	4.83E-06	0.914
Si/TiO2 PEG 40	89.80	25898	5.68E-06	0.8948
Fe-Si/TiO2 PEG 40	77.81	13020	5.00E-06	0.914

Tabla 3.5. Valores de impedancia e índice Q de los fotoánodos bajo iluminación.

Muestra (Luz)	R_s	R_{ct}	X_{dl}	Índice Q
TiO2 PEG 20	89.26	1112	5.82E-06	0.893
TiO2 PEG 30	76.64	45768	5.58E-06	0.899
TiO2 PEG 40	84.4	281900	7.14E-06	0.873
Fe/TiO2 PEG 30	83.72	14148	5.17E-06	0.910
Fe/TiO2 PEG 40	83.05	28763	6.94E-06	0.886
Si/TiO2 PEG 30	85.16	17695	4.76E-06	0.917
Si/TiO2 PEG 40	91.27	16325	6.42E-06	0.889
Fe-Si/TiO2 PEG 40	77.92	6977	6.90E-06	0.890

3.4.3. Curvas de Mott-Schottky

Las curvas de Mott-Schottky (Figura 3.19) resultan útiles para el correcto entendimiento del desempeño de los fotoánodos en la producción de hidrógeno. A partir de la pendiente de la zona lineal de estas gráficas y el intersección con el eje $1/C^2=0$, se puede calcular la densidad de donadores y el potencial de banda plana. El análisis matemático se realizó con ayuda del software Origin 9.1. Adicionalmente se calculó el ancho de la zona de agotamiento. Las ecuaciones utilizadas son

$$N_D = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s q m} \quad (22)$$

$$L = \left(\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_s}{q N_D} \right)^{1/2} \left(E_{ap} - E_{fb} - \frac{kt}{q} \right)^{1/2} \quad (23)$$

donde N_D es la densidad de donadores (cm^{-3}), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), ϵ_s es la constante dieléctrica del TiO_2 (80 [56]), q es la carga eléctrica del electrón (1.602×10^{-19}

C), m es la pendiente de la gráfica en la región lineal ($F^2cm^4V^{-1}$), L es la longitud de la zona de agotamiento (nm), E_{ap} es el potencial aplicado al fotoánodo (V), E_{fb} es el potencial de banda plana (V) y $kt/q=0.025$ V a 298 K.

La densidad de donadores, el potencial de banda plana y el ancho de la región de agotamiento se resumen en la Tabla 6. Los fotoelectrodos de Si/TiO₂ presentaron la mayor densidad de donadores y el mayor potencial de banda plana, debido a la mayor concentración de dopante. La anatasa codopada presentó la menor densidad de donadores de todas las muestras dopadas, resultado que sugiere que se rebasó el porcentaje óptimo de impurezas en la red del óxido. Esto da como resultado una cantidad importante de recombinación de excitones, causando la pérdida de eficiencia de conversión de energía del material. En todos los fotoelectrodos, el ancho de región de agotamiento excedió el tamaño de partícula. Esta situación incrementa la probabilidad de separación de los excitones en todo el volumen de la partícula.

Tabla 3.6. Valores de potencial de banda plana, densidad de donadores y ancho de zona de agotamiento de los fotoelectrodos.

Muestra	E_{fb} (mV)	E_{fb} (Mv, ph 7)	Nd (cm⁻³)	W (nm)
TiO2 PEG 20	-809	-455	1.08E+22	80
TiO2 PEG 30	-801	-447	9.62E+21	84
TiO2 PEG 40	-836	-482	9.03E+21	89
Fe/TiO2 PEG 30	-769	-415	1.80E+22	60
Fe/TiO2 PEG 40	-768	-414	1.87E+22	59
Si/TiO2 PEG 30	-1091	-737	2.20E+22	65
Si/TiO2 PEG 40	-962	-608	2.38E+22	59
Fe-Si/TiO2 PEG 40	-813	-459	1.67E+22	64

3.4.4. Conclusión

El dopaje mejora notablemente las propiedades electrónicas de la anatasa. El TiO₂ codopado mostró una disminución importante de densidad de donadores a causa de la gran cantidad de defectos generados en la red cristalina. En general, el incremento del porcentaje de PEG incrementa la impedancia de los fotoánodos debido a la disminución de material depositado.

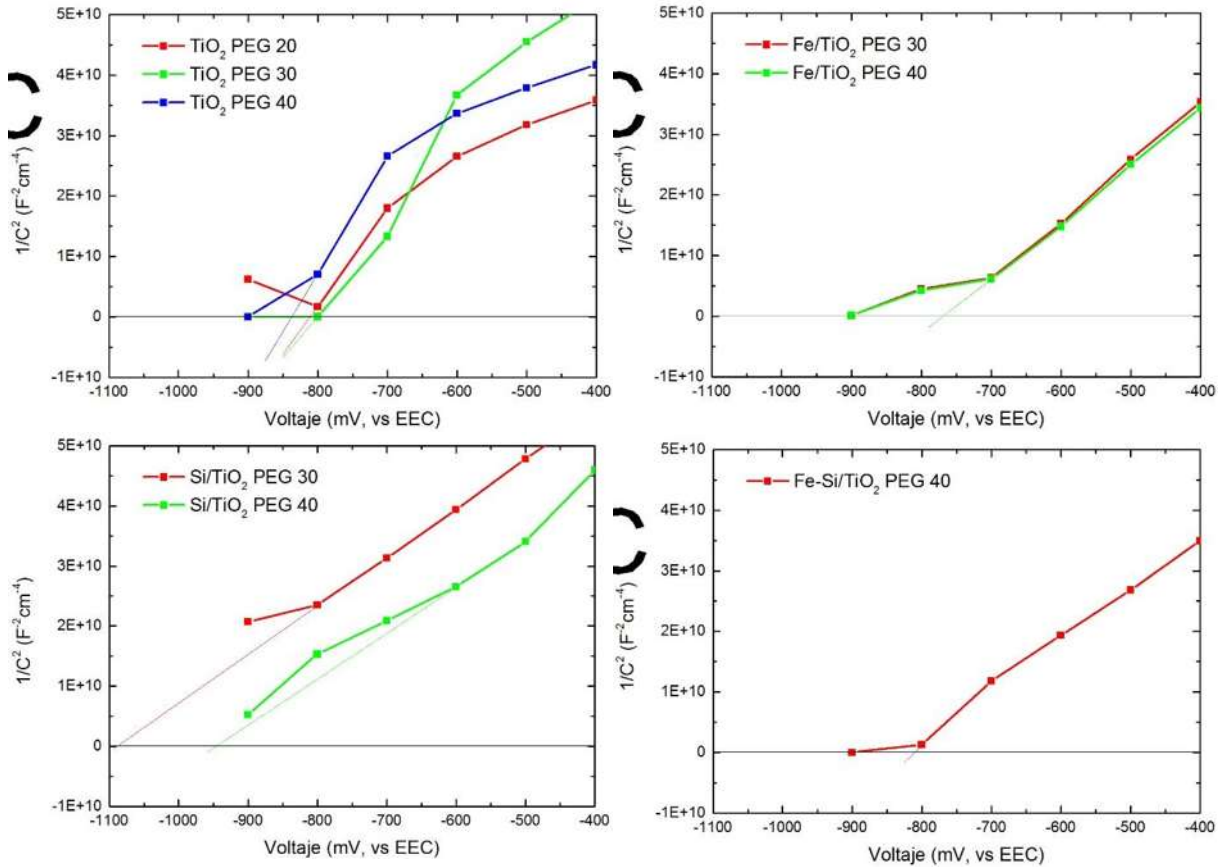


Figura 3.19. Curvas de Mott-Schottky de los fotoánodos con diferente dopante y distinta cantidad de PEG.

3.5. Caracterización electroquímica por voltametría de barrido lineal

3.5.1. Efecto del PEG

Las gráficas de la Figura 3.20 muestran las curvas $j-v$ de los fotoelectrodos en ausencia de luz y bajo iluminación. El inciso a de la misma figura compara la densidad de fotocorriente de los electrodos de TiO_2 puro producidos de pastas con diferente porcentaje de PEG. Se aprecia que todos los fotoánodos producen más fotocorriente a lo largo de todo el barrido de voltaje cuando son iluminados, lo que confirma su actividad bajo la luz ultravioleta. El incremento en la fotocorriente comienza aproximadamente a 0.7 V, 0.8 V y 1 V en las muestras con 20, 30 y 40% de PEG, respectivamente. Esta diferencia en el voltaje necesario para iniciar el incremento en la fotocorriente se debe a la variación de la impedancia y reactancia en función del porcentaje de PEG.

El inciso b de la Figura 3.20 presenta las curvas de densidad de fotocorriente producida por los fotoánodos de Fe/TiO₂. Se observa que el fotoánodo con 30% de PEG presenta un incremento gradual en la fotocorriente, mientras que el fotoánodo con 40% presenta una curva más horizontal, lo que resulta consistente con los resultados de impedancia. La eficiencia de separación de electrones y huecos es mas eficiente en los fotoelectrodos con 30% de PEG.

Las curvas j-v de las películas de Si/TiO₂ (Figura 3.20c) presentan un comportamiento similar a los de anatasa dopada con Fe. El incremento del 30 al 40% de PEG disminuye la capacidad de conversión de energía de los fotoánodos. Como ya se discutió, la morfología otorgada por el PEG puede jugar un papel relevante en la eficiencia de recolección de los electrones fotogenerados, haciendo que las pastas con 30% de PEG produzcan más fotocorriente. En el caso del material codopado, la gran cantidad de defectos introducidos (iones Ti⁴⁺ y vacancias de oxígeno [57]) en la red cristalina como efecto directo de la adición excesiva de dopante provoca una tasa de recombinación de excitones elevada, lo que se traduce en pérdida de energía y un registro nulo de fotocorriente.

3.5.2. Efecto del dopante

Los incisos e y f de la Figura 3.20 muestran las curvas de fotocorriente de los electrodos con 30 y 40% de PEG, respectivamente. La fotocorriente producida por los primeros es mejor en todos los casos a lo largo de todo el barrido de voltaje. Los fotoánodos con mejor desempeño son el Fe/TiO₂ y el Si/TiO₂ con 30% de polímero. La recombinación de excitones es menor en estos materiales a causa de una morfología, cantidad de material y valores de impedancia superiores.

3.5.3. Conclusión

La información obtenida sobre la impedancia de los fotoelectrodos sugiere que el incremento en la adición de polímero a las pastas disminuye la cantidad de material depositado y el área de interfase óxido/electrolito. Los fotoelectrodos de Fe/TiO₂ y Si/TiO₂ de pastas con 30% de PEG fotocorriente mostraron las mejores curvas debido a que presentan menores impedancias que las muestras con 40% de PEG.

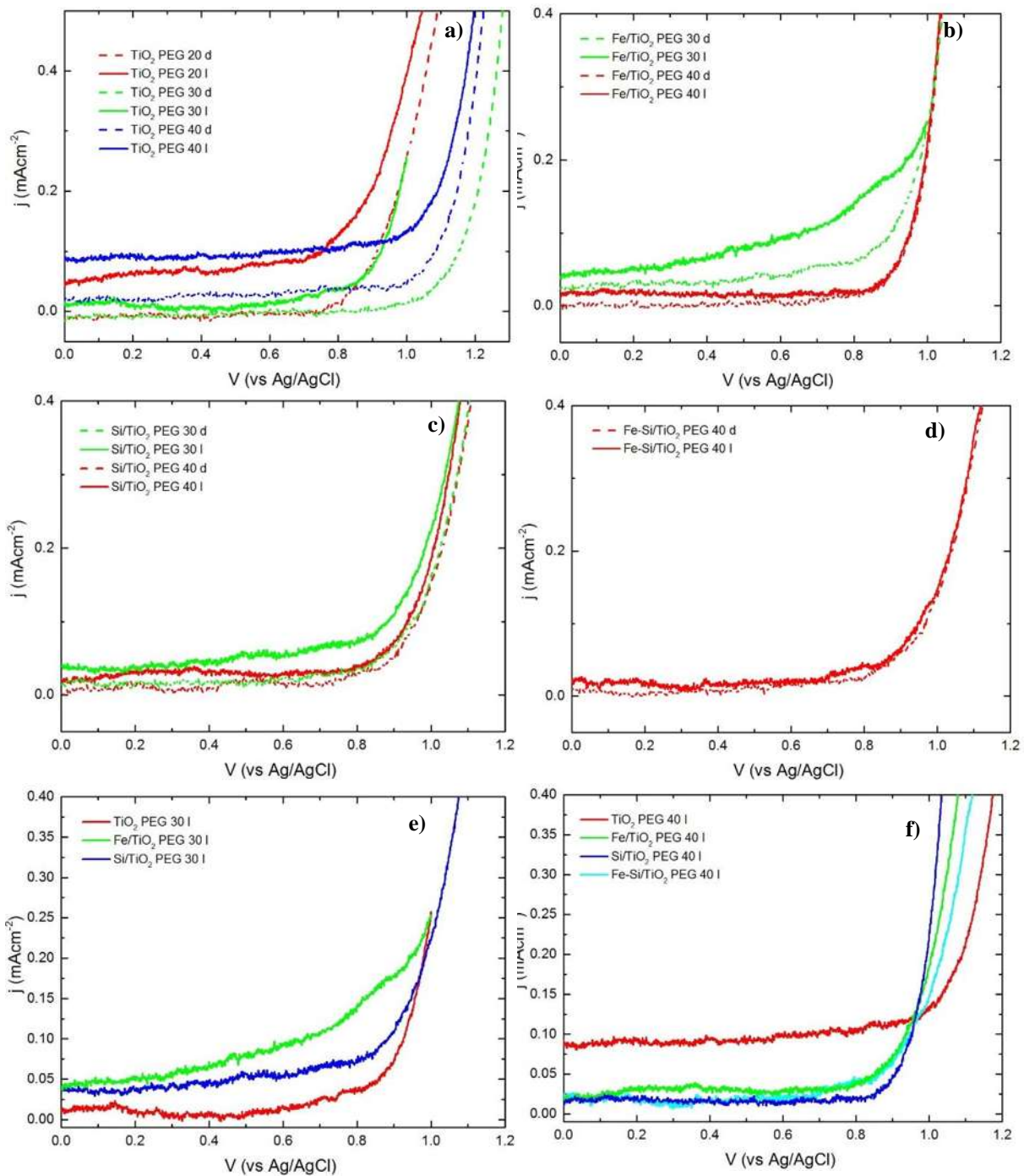


Figura 3.20. Curvas j - v de las muestras en función del porcentaje de PEG de a) anatasa pura, b) Fe/TiO₂, c) Si/TiO₂, d) Fe-Si/TiO₂. Los incisos e y f comparan las curvas de las muestras en función del dopante presente y concentración de polímero de 30 y 40%, respectivamente.

3.6. Caracterización de la tasa de producción de hidrógeno por cronoamperometría

3.6.1. Discusión

La cronoamperometría es una prueba que permite registrar la fotocorriente producida por los fotoánodos en determinada cantidad de tiempo. Además de esto, se puede calcular la eficiencia faradaica de los fotoánodos (la fracción de corriente producida por la reacción de descomposición del agua) mediante la comparación entre la cantidad de fotocorriente generada y la cantidad de hidrógeno que evoluciona. En la Figura 3.21 se observa el arreglo utilizado para conseguir esta información; el electrodo de platino es confinado dentro de una jeringa graduada para medir la cantidad de hidrógeno producido. La cantidad teórica de H₂ producido se calcula integrando la curva de fotocorriente (con ayuda del software Origin 9.1), ya que la relación

$$\int I dt = \int dQ \quad (24)$$

donde I (Amperes) es la corriente y Q (Coulombs) es la carga (cantidad de electrones), al ser dividida por la constante de Faraday

$$\frac{Q}{2F} = \frac{Q}{2N_A e} = N_{H_2} \quad (25)$$

donde N_A es el número de Avogadro (6.022x10²³ mol⁻¹) y *e* es la carga eléctrica elemental (1.602x10⁻¹⁹ coulombs), nos otorga la cantidad de H₂ producido durante el experimento. La eficiencia faradaica es el cociente

$$n_F = \frac{n_{H_2 j}}{n_{H_2 exp}} \quad (26)$$

donde n_{H₂ j} es la cantidad de hidrógeno calculada a partir de la densidad de fotocorriente y n_{H₂ exp} es la cantidad de hidrógeno medida con ayuda de la jeringa graduada. En todos los fotoelectrodos, la eficiencia faradaica fue de 0.95 ± 0.005, demostrando que la cerca del 96% de la fotocorriente medida era causada por la reacción de descomposición del agua. La eficiencia STH pudo ser calculada a partir de las curvas de cronoamperometría ajustando los datos con el valor de la eficiencia faradaica.

La Figura 3.21a muestra la respuesta de los fotoánodos de TiO_2 puro, con diferentes porcentajes de PEG, bajo iluminación intermitente. Es posible observar que la fotocorriente disminuye ligeramente con el tiempo. Los fotoelectrodos se mantuvieron en reposo durante diez minutos antes de realizar las mediciones de fotocorriente (Figura 3.21b) para permitir que alcanzaran condiciones estáticas. El cese en la producción de corriente es instantáneo y completo; la reacción de descomposición fotoasistida del agua es la causa en la producción de corriente. En las muestras sin dopar, la que mejor se desempeñó fue aquella con PEG al 20%, debido a la mayor cantidad de material depositado.

Las curvas de densidad de fotocorriente en función del tiempo se muestran en Figura 3.21b. Los resultados son consistentes con aquellos de VBL; las muestras que generan más fotocorriente son las de Fe/TiO_2 y Si/TiO_2 con 30% de PEG. Les siguen las muestras dopadas con 40% de PEG, las de anatasa pura y la codopada. Estos resultados sugieren que el dopado es benéfico para incrementar la fotocorriente. Sin embargo, el dopaje excesivo genera una cantidad importante de defectos estructurales que actúan como centros de recombinación de cargas fotogeneradas, provocando una pérdida casi total de fotocorriente por recombinación.

En las mismas curvas se observa que la variación del contenido de PEG afecta de manera importante la producción de hidrógeno. En todas las muestras, el incremento en el porcentaje de polímero fue perjudicial. En las muestras dopadas, la presencia de Fe o Si mejoró las propiedades electrónicas del óxido. En adición a esto, la modificación morfológica provocada por el dopante mejoró la recolección de electrones, minimizando las pérdidas por recombinación.

La Tabla 7 resume la velocidad de generación de hidrógeno de cada fotoánodo, así como su eficiencia STH. La anatasa codopada presentó la menor velocidad de formación de hidrógeno y, en consecuencia, la menor eficiencia STH. Los óxidos dopados, con 30% de PEG, mostraron una mejora importante en la producción de hidrógeno en comparación con las muestras sin dopar. El Fe amplió el rango de absorción de luz del TiO_2 hacia el rango visible del espectro solar, incrementando la cantidad de fotones útiles para realizar la reacción de descomposición del agua. En el caso del dopaje con Si, el incremento en la densidad de donadores mejora la densidad de fotocorriente, de acuerdo con las mediciones de ancho de banda prohibida.

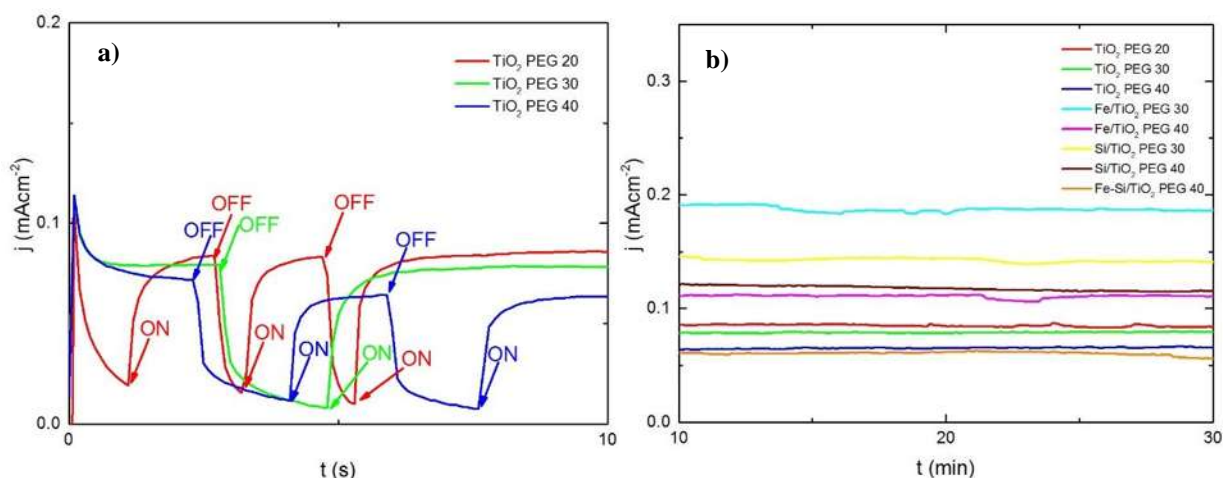


Figura 3.21. a) comportamiento de la respuesta en fotocorriente de las muestras de titania pura, con diferente concentración de PEG, bajo iluminación intermitente; b) densidad de fotocorriente de las muestras después de 10 minutos de inmersión en el electrolito.

Tabla 3.7. Tasa de producción de hidrógeno y eficiencia STH de todas las muestras analizadas.

Muestra	Tasa (mLh ⁻¹ cm ⁻²)	μSTH (%)
TiO ₂ PEG 20	0.38	0.11
TiO ₂ PEG 30	0.36	0.10
TiO ₂ PEG 40	0.30	0.09
Fe/TiO ₂ PEG 30	0.88	0.26
Fe/TiO ₂ PEG 40	0.52	0.15
Si/TiO ₂ PEG 30	0.64	0.19
Si/TiO ₂ PEG 40	0.51	0.15
Fe-Si/TiO ₂ PEG 40	0.29	0.08

3.6.2. Conclusión

Disminuir el ancho de banda prohibida es una estrategia más útil para mejorar el desempeño de dispositivos PEC que incrementar la densidad de donadores. La morfología también juega un papel determinante en la eficiencia STH a causa de la alteración del área de la interfase óxido/electrolito. El dopaje excesivo genera una cantidad de defectos cuyo papel resulta más perjudicial que el papel benéfico del incremento de la densidad de donadores y la disminución del ancho de banda prohibida.

Conclusiones generales

Logró desarrollarse un equipo de recubrimiento por flujo, de bajo costo, para fabricar fotoánodos con diferente velocidad, ángulo y espesor de recubrimiento. Similarmente, logró desarrollarse una celda para mediciones fotoelectroquímicas, sin comprometer los resultados de EIE, VBL y CAmp.

El material sintetizado presentó la fase anatasa y un porcentaje importante de sólido amorfo, cuya presencia incrementa el ancho de banda prohibida del óxido. Es necesaria la cristalización total del material para mejorar su respuesta óptica. El dopaje del TiO₂ mejora su absorción del espectro visible, pero sólo después de la calcinación.

El incremento en la concentración de PEG en las pastas de TiO₂ tiene un efecto perjudicial en el espesor de los fotoánodos después del calcinado. Sin embargo, fue necesario un porcentaje de 30% para poder inhibir la gelación y fractura de los recubrimientos de anatasa dopada. La adición de dopantes modifica el tamaño de cristal y la morfología, principalmente mesoporosa, de la capa activa.

El dopaje mejora notablemente las propiedades electrónicas de la anatasa. Sin embargo, la introducción de átomos foráneos por encima de un valor óptimo disminuye la densidad de donadores a causa de la gran cantidad de defectos generados en la red cristalina. Estos defectos actúan como centros de recombinación de cargas fotogeneradas. El incremento en el porcentaje de PEG incrementa la impedancia de los fotoánodos debido a la disminución de material depositado y, en consecuencia, del área de interfase. Por estas razones, los fotoelectrodos de dopados de pastas con 30% de PEG mostraron las mejores curvas de fotocorriente.

Disminuir el ancho de banda prohibida es una estrategia más útil para mejorar el desempeño de dispositivos PEC que incrementar la densidad de donadores. La morfología (modificada por el PEG) también juega un papel determinante en la eficiencia de conversión de energía a causa de la alteración del área de la interfase óxido/electrolito. El dopaje excesivo genera una cantidad de defectos cuyo papel resulta más perjudicial que el papel benéfico del incremento de la densidad de donadores y la disminución del ancho de banda prohibida.

Referencias

1. H. OZ O G, AND A. GULTEKIN. *Photon Mass Energy Absorption Coefficients from 0 . 4 MeV to 10 MeV for Silicon , Carbon , Copper and Sodium Iodide*. 49(1), 1-4, 2006.
2. DINH H N. *PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING STANDARDS, EXPERIMENTAL METHODS, AND PROTOCOLS*. 2013.
3. J. BARD ALLEN R F L. *ELECTROCHEMICAL METHODS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. 2. John Wiley and Sons. 2001.
4. HISATOMI T, KUBOTA J, DOMEN K. *Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting*. **Chemical Society Reviews**. 43(22), 7520-7535, 2014.
5. FUJISHIMA A, HONDA K. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. **Nature**. 238(5358), 37-38, 1972.
6. CHO S, JANG J-W, LEE K-H, LEE J S. *Research Update: Strategies for efficient photoelectrochemical water splitting using metal oxide photoanodes*. **APL Materials**. 2(1), 010703-010703, 2014.
7. KANMANI S, RAMACHANDRAN K. *Synthesis and characterization of TiO₂ / ZnO core / shell nanomaterials for solar cell applications*. **Renewable Energy**. 43(149-156, 2012.
8. CHEN S, THIND S S, CHEN A. *Nanostructured materials for water splitting - state of the art and future needs: A mini-review*. **Electrochemistry Communications**. 63(10-17, 2016.
9. WU Q, OUYANG J, XIE K, SUN L, WANG M, LIN C. *Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts*. **Journal of hazardous materials**. 199-200(410-417, 2012.
10. PAN X, XIE Q, CHEN W-L, ZHUANG G-L, ZHONG X, WANG J-G. *Tuning the catalytic property of TiO₂ nanotube arrays for water splitting*. 8(2012.
11. TANG W, CHEN X, XIA J, GONG J, ZENG X. *Preparation of an Fe-doped visible-light-response TiO₂ film electrode and its photoelectrocatalytic activity*. **Materials Science and Engineering: B**. 187(39-45, 2014.

12. LIN Y, JIANG Z, ZHU C, HU X, ZHU H, ZHANG X, FAN J, LIN S H. *The optical absorption and hydrogen production by water splitting of (Si,Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst.* **International Journal of Hydrogen Energy.** 38(13), 5209-5214, 2013.
13. SMITH Y R, SARMA B, MOHANTY S K, MISRA M. *Single-step anodization for synthesis of hierarchical TiO₂ nanotube arrays on foil and wire substrate for enhanced photoelectrochemical water splitting.* **International Journal of Hydrogen Energy.** 38(5), 2062-2069, 2013.
14. GEORGE S, POKHREL S, JI Z, HENDERSON B L, XIA T, LI L, ZINK J I, NEL A E, MÄDLER L. *Role of Fe doping in tuning the band gap of TiO₂ for photo-oxidation induced cytotoxicity paradigm.* **Journal of the American Chemical Society.** 133(29), 11270-11278, 2011.
15. SINGH A, KUMARI S, SHRIVASTAV R, DASS S, SATSANGI V. *Iron doped nanostructured TiO₂ for photoelectrochemical generation of hydrogen.* **International Journal of Hydrogen Energy.** 33(20), 5363-5368, 2008.
16. KUO H-P, YANG C-F, HUANG A-N, WU C-T, PAN W-C. *Preparation of the working electrode of dye-sensitized solar cells: Effects of screen printing parameters.* **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.** 45(5), 2340-2345, 2014.
17. MUÑIZ-SERRATO O, SERRATO-RODRÍGUEZ J. *Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing.* **Ceramics International.** 40(6), 8631-8635, 2014.
18. BAK T, NOWOTNY J, REKAS M, SORRELL C C. *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects.* **International Journal of Hydrogen Energy.** 27(10), 991-1022, 2002.
19. WANG G, YANG X, QIAN F, ZHANG J Z, LI Y. *Double-Sided CdS and CdSe Quantum Dot Co-Sensitized ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Hydrogen Generation.* **Nano Letters.** 10(3), 1088-1092, 2010.
20. SALVADOR P. *Hole diffusion length in n-TiO₂ single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis.* **Journal of Applied Physics.** 55(8), 2977-2985, 1984.
21. KUDO A, MISEKI Y. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.* **Chemical Society Reviews.** 38(1), 253-278, 2009.

22. JING D, GUO L, ZHAO L, ZHANG X, LIU H, LI M, SHEN S, LIU G, HU X, ZHANG X, ZHANG K, MA L, GUO P. *Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration*. **International Journal of Hydrogen Energy**. 35(13), 7087-7097, 2010.
23. BESSEGATO G G, GUARALDO T T, ZANONI M V B. *Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes*. **Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science**. 271-319, 2014.
24. WEPPNER W. *Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide*. **International Journal of Hydrogen Energy**. 37(4535-4537), 2012.
25. ARUCHAMY A, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO G V. *Semiconductor based photoelectrochemical cells for solar energy conversion—An overview*. **Bulletin of Materials Science**. 4(5), 483-526, 1982.
26. TANG H, PRASAD K, SANJINÈS R, SCHMID P E, LÉVY F. *Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films*. **Journal of Applied Physics**. 75(4), 1994.
27. KHAN M, WOO S, YANG O. *Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction*. **International Journal of Hydrogen Energy**. 33(20), 5345-5351, 2008.
28. DHOLAM R, PATEL N, ADAMI M, MIOTELLO A. *Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst*. **International Journal of Hydrogen Energy**. 34(13), 5337-5346,
29. SUN M, ZHANG X, LI J, CUI X, SUN D, LIN Y. *Thermal formation of silicon-doped TiO₂ thin films with enhanced visible light photoelectrochemical response*. **Electrochemistry Communications**. 16(1), 26-29, 2012.
30. BUID-N, KANG S-Z, LI X, MU J. *Effect of Si doping on the photocatalytic activity and photoelectrochemical property of TiO₂ nanoparticles*. **Catalysis Communications**. 13(1), 14-17, 2011.
31. SU Y, CHEN S, QUAN X, ZHAO H, ZHANG Y. *A silicon-doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity*. **Applied Surface Science**. 255(5, Part 1), 2167-2172, 2008.
32. SCAIFE D E. *SOLID-STATE ELECTROCHEMISTRY OF BINARY METAL OXIDES*. CRC Press. 2011.

33. HIDALGO D, MESSINA R, SACCO A, MANFREDI D, VANKOVA S, GARRONE E, SARACCO G, HERNÁNDEZ S. *Thick mesoporous TiO₂ films through a sol–gel method involving a non-ionic surfactant: Characterization and enhanced performance for water photo-electrolysis.* **International Journal of Hydrogen Energy.** 1-11, 2014.
34. KANG M. *The superhydrophilicity of Al–TiO₂ nanometer sized material synthesized using a solvothermal method.* **Materials Letters.** 59(24–25), 3122-3127, 2005.
35. BARBE C J, ARENDSE F, COMTE P, JIROUSEK M, LENZMANN F, SHKLOVER V, GRA M. *Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications.* 71(3157-3171), 1997.
36. KONTOS A I, KONTOS A G, TSOUKLERIS D S, BERNARD M-C, SPYRELLIS N, FALARAS P. *Nanostructured TiO₂ films for DSSCs prepared by combining doctor-blade and sol–gel techniques.* **Journal of Materials Processing Technology.** 196(1–3), 243-248, 2008.
37. TEEUW D H J, DE HAAS M, DE HOSSON J T M. *Residual stress fields in sol-gel-derived thin TiO₂ layers.* **Journal of Materials Research.** 14(05), 1896-1903, 1999.
38. CHEN Z, JARAMILLO T F, DEUTSCH T G, KLEIMAN-SHWARSSTEIN A, FORMAN A J, GAILLARD N, GARLAND R, TAKANABE K, HESKE C, SUNKARA M, MCFARLAND E W, DOMEN K, MILLER E L, TURNER J A, DINH H N. *Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols.* **Journal of Materials Research.** 25(01), 3-16, 2010.
39. JOHNSON J R M A W B. *IMPEDANCE SPECTROSCOPY.* New York, NY, USA. 2005.
40. FREITAS R G, SANTANNA M A, PEREIRA E C. *Dependence of TiO₂ nanotube microstructural and electronic properties on water splitting.* 251(178-186), 2014.
41. SARKER S, AHAMMAD A J S, SEO H W, KIM D M. *Review Article Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells : Fundamentals and Spreadsheet Calculation.* 2014(2014).
42. LOPES T, ANDRADE L, RIBEIRO H A, MENDES A. *Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy.* **international journal of** 5(0-7), 2010.

43. SIVULA K, LE FORMAL F, GRÄTZEL M. *Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe(2)O(3)) photoelectrodes.* **ChemSusChem.** 4(432-449, 2011.
44. HARRIS A R, MOLINO P J, KAPSA R M I, CLARK G M, PAOLINI A G, WALLACE G G. *Correlation of the impedance and effective electrode area of doped PEDOT modified electrodes for brain-machine interfaces.* **The Analyst.** 140(3164-3174, 2015.
45. AMBRUS Z, BALÁZS N, ALAPI T, WITTMANN G, SIPOS P, DOMBI A, MOGYORÓSI K. *Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃.* **Applied Catalysis B: Environmental.** 81(27-37, 2008.
46. TEOH W Y, AMAL R, MÄDLER L, PRATSINIS S E. *Flame sprayed visible light-active Fe-TiO₂ for photomineralisation of oxalic acid.* **Catalysis Today.** 120(2), 203-213, 2007.
47. SU Y, CHEN S, QUAN X, ZHAO H, ZHANG Y. *A silicon-doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity.* **Applied Surface Science.** 255(2167-2172, 2008.
48. THIMSEN E, BISWAS S, LO C S, BISWAS P. *Predicting the Band Structure of Mixed Transition Metal Oxides: Theory and Experiment.* **The Journal of Physical Chemistry C.** 113(2014-2021, 2009.
49. THIMSEN E, BISWAS S, LO C S, BISWAS P. *Predicting the Band Structure of Mixed Transition Metal Oxides: Theory and Experiment.* **The Journal of Physical Chemistry C.** 113(5), 2014-2021, 2009.
50. BUDDEE S, WONGNAWA S, SIRIMAHACHAI U, PUETPAIBOOL W. *Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M=Cr and Fe).* **Materials Chemistry and Physics.** 126(167-177, 2011.
51. LIAO Y-T, HUANG C-W, LIAO C-H, WU J C-S, WU K C-W. *Synthesis of mesoporous titania thin films (MTTFs) with two different structures as photocatalysts for generating hydrogen from water splitting.* **Applied Energy.** 100(75-80, 2012.
52. ALBETLAN H, O'CONNOR B H, LOW I M. *Effect of calcination on band gaps for electrospun titania nanofibers heated in air-argon mixtures.* **Materials & Design.** 92(480-485, 2016.

53. LIU S-H, SYU H-R. *One-step fabrication of N-doped mesoporous TiO₂ nanoparticles by self-assembly for photocatalytic water splitting under visible light.* **Applied Energy.** 100(148-154, 2012.
54. HARO M, ABARGUES R, HERRAIZ-CARDONA I, MARTÍNEZ-PASTOR J, GIMÉNEZ S. *Electrochimica Acta Plasmonic versus catalytic effect of gold nanoparticles on mesoporous TiO₂ electrodes for water splitting.* 144(64-70, 2014.
55. FÀBREGA C, ANDREU T, TARANCÓN A, FLOX C, MORATA A, CALVO-BARRIOL, MORANTE J R. *Optimization of surface charge transfer processes on rutile TiO₂ nanorods photoanodes for water splitting.* **International Journal of Hydrogen Energy.** 38(2979-2985, 2013.
56. MIKULA M, BLECHA J, ČEPPAN M. *Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Layers Prepared by Various Current Densities.* **Journal of The Electrochemical Society.** 139(12), 3470-3474, 1992.
57. NOWOTNY J, RADECKA M, REKAS M. *SEMICONDUCTING PROPERTIES OF UNDOPED TiO₂.* **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** 58(6), 927-937, 1997.