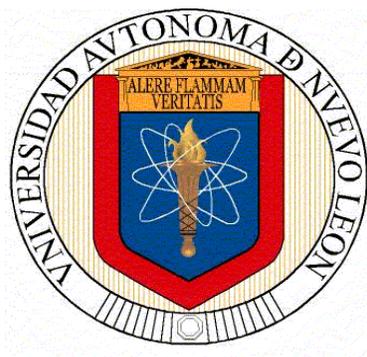


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**HETEROUNIONES EN PELÍCULAS DE COMPUESTOS BASE
ZNO-M (M = GE, AG, AL) MEDIANTE EL USO DE TÉCNICAS
QUÍMICAS Y FÍSICAS DE DEPÓSITOS Y SU APLICACIÓN EN
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS Y FOTOELECTROQUÍMICOS**

POR:

GILBERT ORTIZ RABELL

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

JUNIO 2022

Heterouniones en películas de compuestos base ZnO-M (M = Ge, Ag, Al) mediante el uso de técnicas químicas y físicas de depósitos y su aplicación en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos

Aprobación de la Tesis

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Presidente

Dra. María Rocío Alfaro Cruz

Secretaria

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Vocal

Dr. Sergio David López Martínez

Vocal

Dr. Oscar Ceballos Sánchez

Vocal

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

Agradecimientos

Agradezco a mis asesores, el Dr. Isaías Juárez Ramírez y el Dra. María Rocío Alfaro Cruz por darme la oportunidad de trabajar bajo su dirección durante estos 3 años. Además, estoy agradecido por su invaluable orientación y apoyo en mi trabajo de investigación. También quiero agradecer a los miembros de mi comité de tesis, el Dr. Daniel Sánchez Martínez, el Dr. Oscar Ceballos Sánchez y el Dr. Sergio David López Martínez, por sus recomendaciones para la mejora del trabajo

Me gustaría agradecer a los investigadores asociados del Departamento de Ecomateriales y Energía y a los miembros del laboratorio que me ayudaron en el desarrollo de mi trabajo científico, incluido el Dr. Juan Manuel Mora Hernández, Dra. Edith Luevano Hipólito, Dra. Elvira Zarazúa Morín, Dr. Daniel Sánchez Martínez, QFB. Silvia López y a todos lo que con su apoyo aportaron en esta investigación.

Finalmente, quiero agradecer a mis amigos y familiares, por su apoyo y enseñanzas a lo largo de mi vida.

Tabla de contenido

Capítulo	Página
1. Introducción y antecedentes.....	10
1.1. Generalidades.....	10
1.2. Semiconductores base ZnO.....	12
1.3. Hidrógeno como vector energético sustentable.....	16
1.4. Generación de H ₂ mediante fotocatalisis heterogénea.....	18
1.5. Producción de H ₂ vía reacción fotoelectroquímica (PEC).....	21
1.6. Formación de Heterouniones.....	22
1.7 Justificación.....	25
1.8 Relevancia científica.....	26
1.9 Hipótesis.....	27
1.10 Objetivo general.....	27
1.10.1 Objetivos específicos.....	27
2. Metodología experimental.....	31
2.1. Síntesis del ZnO.....	31
2.2. Síntesis del ZnO/Ag, ZnO/Al y ZnO/GeO ₂	31
2.4. Preparación de películas delgadas.....	32
2.5. Caracterización de las películas.....	32
2.5.1. Difracción de rayos X.....	32
2.5.2. Microscopía de Barrido (SEM).....	33
2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	34
2.5.4. Espectroscopía UV-Visible.....	34
2.5.5. Fotoluminiscencia.....	34
2.5.6. Caracterización mediante técnicas electroquímicas.....	35
2.5.8. Pruebas Fotoelectroquímicas para la generación de fotocorriente.....	36
3. Resultados y Discusión.....	39
3.1. Películas delgadas de ZnO/Ag.....	39
3.1.1. Identificación de fases en ZnO/Ag mediante difracción de rayos-X.....	39
3.1.2. Espectros de absorción UV-Vis y valores de E _g de las películas de ZnO/Ag.....	42
3.1.3. Morfología y textura de las películas ZnO/Ag.....	44
3.1.4. Propiedades y características Electroquímicas.....	47

3.1.5. Producción de Hidrógeno empleando películas de ZnO/Ag.....	55
3.2. Películas delgadas de ZnO/Al depositadas por el método spin-coating.	57
3.2.1. Identificación de fases en ZnO/Al mediante difracción de rayos-X.	57
3.2.2. Espectros de absorción UV-Vis y valores de E_g de las películas de ZnO/Al.	60
3.2.4. Propiedades y características Electroquímicas.	62
3.2.6. Producción de Hidrógeno vía fotocátalisis empleando películas de ZnO/Al.	73
3.3. Películas delgadas de ZnO/GeO ₂ depositadas por el método spin-coating.....	75
3.3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X.	75
3.3.2. E_g de las películas ZnO/GeO ₂	77
3.3.3. Análisis de la superficie de las películas ZnO/GeO ₂ por AFM.	78
3.3.5. Electroquímica de las películas ZnO y ZnO/GeO ₂	80
3.3.6. Pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno de las películas de ZnO y ZnO/GeO ₂	88
3.4. Síntesis de ZnO/Al/Ag.....	90
3.4.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X.	90
3.4.2. Determinación de la energía de banda prohibida (E_g) de las películas ZnO/Al/Ag.	92
3.4.3. Morfología y rugosidad de las películas ZnO/Al/Ag mediante análisis de AFM....	94
3.4.4. Caracterización fotoelectroquímica de las películas ZnO/Al/Ag.....	95
3.4.5. Producción de H ₂ vía fotocátalisis empleando las películas de ZnO y ZnO/Al/Ag.	102
Conclusiones	106
References.....	112

Lista de Figura

Figura 1.1. Fuentes de energía y métodos de obtención de hidrógeno	17
Figura 1.2. Mecanismo de la reacción de descomposición fotocatalítica del agua.....	19
Figura 1.3 Sistema fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir de radiación solar.....	22
Figura 1.4 Estructura de bandas y posición de la energía de Fermi (EF) en materiales semiconductores	23
Figura 1.5 Relación entre la estructura de banda de los semiconductores y los potenciales redox para la descomposición del agua.....	24
Figura 1.6. Transferencia de carga a través de heterouniones de tipo I, tipo II y tipo III formadas por acoplamiento de dos semiconductores.....	25
Figure 3.1. a) Difracción de rayos-x de ZnO y ZnO/Ag y b) Desplazamiento del plano (101) (01-079-0208).....	41
Figure 3.2. Tamaño de cristal y densidad de dislocación.	42
Figura 3.3. a) Curvas de UV-Vis de las muestras de ZnO dopadas con Ag, b) E_g de las películas de ZnO/Ag.	44
Figura 3.4. Imágenes de SEM para (a) ZnO, (b) ZnO/Ag/0.5 y (b) ZnO/Ag/5.	45
Figura 3.5. Imágenes de AFM para (a) ZnO y (b) ZnO/Ag/5.....	46
3.6. Voltamperometría cíclica del ZnO/Ag.....	48
Figura 3.7. Diagrama de Nyquist (a) y diagrama de fase de bode (b) de ZnO/Ag.	50
Figura 3.8. Mott-Schottky de las películas de ZnO/Ag.	50
Figura 3.9. (a) Capa de agotamiento y (b) Longitud de Debye de ZnO/Ag.....	53
Figura 3.10 Cronoamperometría de las películas con respecto al tiempo y el potencial.	54
Figura 3.11. Pruebas fotocatalíticas de hidrógeno empleando los materiales de ZnO y ZnO/Ag.	55
Figura 3.12. Difracción de rayos-x de las películas delgadas ZnO y ZnO/Al (101) (01-079-0208).	59
Figure 3.13. Tamaño de cristal y densidad de dislocación.	60
Figura 3.14. a) Curvas de UV-Vis de las muestras de ZnO/Al, b) Band-Gap de las películas de ZnO/Al.	61
Figure 3.15. AFM images for (a) ZnO film, (b) ZnO/Al/0.5, and (c) ZnO/Al/5.	62
3.16 Voltamperometría cíclica del ZnO/Al.....	63
Figura 3.17. Diagrama Nyquist de las películas de ZnO/Al.	64
Figura 3.18 Mott-Schottky de las películas de ZnO dopadas con Al.....	65

Figure 3.19. Capa de Agotamiento de ZnO dopado con Al.....	66
Figura 3.20. Cronoamperometría de las películas con respecto al tiempo y el potencial. ...	67
Figura 3.21. OCPD y Tiempo de vida del electrón.....	69
Figura 3.22. Espectros de eficiencia de conversión de fotones a corriente incidente (<i>IPCE</i>) de ZnO y ZnO/Al.....	70
Figura 3.23. Espectros de Fotoluminiscencia de ZnO/Al.....	73
Figura 3.24. Pruebas fotocatalíticas de hidrógeno empleando los materiales de ZnO y ZnO-Al.....	74
Figure 325. (a) DRX de películas delgadas ZnO y ZnO/GeO ₂ , y (b) Desplazamiento de picos de DRX en presencia de GeO ₂	76
Figura 3.26. a) Curvas de UV-Vis de las muestras de ZnO y ZnO/GeO ₂ , b) <i>Bang-Gap</i> de las películas de ZnO/GeO ₂	78
Figura 3.27. Imágenes de AFM para (a) ZnO y (b) ZnO/GeO ₂	79
Figure 3.28. PL de ZnO y ZnO/GeO ₂	80
Figura 3.29. Voltamperometría cíclica del ZnO/GeO ₂	81
Figura 3.30. (a) Diagrama Nyquist, (b) Diagrama de Modulo de Bode y (c) Diagrama de Fase de Bode, de las películas de ZnO y ZnO/GeO ₂	82
Figura 3.31. a) Mott-Schottky y b) Capa de agotamiento de las películas de ZnO y ZnO/GeO ₂	83
Figura 3.32. Capa de agotamiento a) y Longitud de Debye b).....	85
Figura 3.33. Cronoamperometría de las películas con respecto al tiempo.....	86
Figura 3.34. Comportamiento de IPCE en las películas ZnO/GeO ₂ y ZnO.....	87
Figura 3.36. a) Prueba fotocatalítica de H ₂ , b) Comparación del primer y segundo ciclo de medición foto catalítica y c) Turn over Frequency.....	89
Figure 3.37. a) Patrón DRX de ZnO y ZnO/Al/Ag. (b) Desplazamiento del plano (101)... ..	91
Figura 3.38 UV-Vis de ZnO y ZnO/Al/Ag.....	93
Figura 3.39. AFM de ZnO/Al/Ag a) ZnO/80/20, b) ZnO/50/50 y c) ZnO/20/80.....	95
Figura 3.40 a) Nyquist plot de ZnO/Al/Ag y b) diagrama de bode.....	97
Figura 3.41 Curvas de Mott-Schottky de ZnO y ZnO/Al/Ag.....	98
Figura 3.42. Variación del ancho de la capa de agotamiento con potencial vs Ag/AgCl para diferentes fotoánodos.....	100
Figura 3.43. Densidad de fotocorriente de las películas ZnO/Al/Ag en función del tiempo.....	101
Figura 3.44. Actividad fotocatalítica de producción de H ₂ de ZnO y ZnO/Al/Ag.....	103

Lista de Tablas

Tabla I. Parámetros estructurales calculados por DRX.	42
Table II. EDS de las películas ZnO, ZnOAg/1 y ZnO/Ag/5.	46
Tabla III. Valores de RMS de las películas.	47
Tabla IV. Valores de vida útil del electrón de las películas.	49
Tabla V Densidad de donadores y Flat band.	51
Table VI. Parámetros estructurales calculados a partir del difractogramas de rayos-x. ..	59
Tabla VII. Valores de RMS de las películas.	62
Tabla VIII. Flat band y densidad de donadores.	65
Tabla IX Constantes de recombinación.	69
Tabla X. Valores de STH y H_2 de las películas ZnO/Al.	72
Tabla XI. Tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Sherrer [39], parámetros de celda y densidad de dislocación.	77
Tabla XII Densidad de donadores y Flat band.	84
Table XIII. STH conversion para ZnO/GeO ₂ film.	88
Tabla XIV. DRX Parámetros.	92
Tabla XV. Rugosidad de las películas.	95
Tabla XVI Densidad de donadores y Potencial de banda plana.	99

Capítulo 1

1. Introducción y antecedentes.

1.1. Generalidades

Actualmente, la mayoría de las actividades humanas se basan en el uso de energía, que se obtiene principalmente de la quema de combustibles fósiles. Además, la demanda mundial de energía crece a un ritmo alarmante (se espera un incremento del 50% para 2030) [1] así como los problemas ambientales generados por los gases de efecto invernadero en la atmósfera [2]. Por estos motivos, el desarrollo de sistemas limpios basados en energías renovables es necesario para aportar soluciones energéticas y medioambientales sostenibles. La energía solar es una fuente de energía renovable con alto potencial de aprovechamiento por ser una fuente natural cuyo uso no genera contaminación [3]. La conversión de la energía solar en energía química es fundamental para aprovechar esta fuente de energía, y para ello se han desarrollado diversos sistemas como son fotocatalíticos y fotovoltaicos, entre otros. En particular, la fotocatálisis se ha consolidado como uno de los procesos con alto impacto tecnológico y económico para la generación de energía limpia en beneficio de la sociedad. Esto es debido a las múltiples ventajas que conlleva su uso, entre las que se puede mencionar: el funcionamiento a temperatura ambiente, el uso de la luz solar como fuente de energía, alta selectividad y reproducibilidad y la factibilidad de ampliar industrialmente este proceso [4]. Existen numerosas aplicaciones de la fotocatálisis que involucran procesos de remediación ambiental y la producción novedosa de combustibles limpios utilizando fuentes abundantes como agua, dióxido de carbono y energía solar [5]. De esta forma, la investigación en el área de la fotocatálisis es una tecnología con capacidad para brindar soluciones sostenibles a las demandas ambientales y energéticas mundiales. El proceso

de conversión de agua en H_2 y O_2 mediante el uso de materiales fotocatalizadores y radiación solar se ha utilizado de manera eficiente en sistemas fotocatalíticos y fotoelectroquímicos. El desarrollo de esta tecnología para su uso a gran escala resulta muy atractivo debido a que el hidrógeno es un vector energético que no genera contaminación durante la combustión, y posee alta densidad energética. Sin embargo, su aplicación a gran escala está limitada por las bajas eficiencias mostradas en los procesos fotocatalíticos [6]. Por ello, es necesario un esfuerzo global en la investigación, mejora y desarrollo de esta tecnología con el fin de optimizar los múltiples parámetros que intervienen en el rendimiento de los materiales, así como los factores que influyen en la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos y fotoelectroquímicos, con la visión de alcanzar una relación costo-beneficio aceptable y permitir su implementación a mayor escala. Por tanto, el principal desafío reside en el diseño y preparación de materiales semiconductores económicos, sostenibles y eficientes, con capacidad de ser utilizados en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos para la producción de hidrógeno y la generación de fotocorriente.

A raíz de la publicación del estudio de Fujishima y Honda (Nature, 1972) en Japón, se abrió un nuevo capítulo en la ciencia de las energías renovables, particularmente en fotocatalisis y fotoelectroquímica. La propuesta de estos investigadores fue utilizar una celda fotoelectroquímica (Figura 1.1), usando un cátodo de platino, donde se produce la reducción del H_2 y un fotoánodo de TiO_2 donde tiene lugar la oxidación de O_2 . Este sistema es alimentado por la absorción de energía radiante de una longitud de onda inferior a 400 nm y por electricidad. A partir de este trabajo se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones empleando distintos materiales semiconductores como

fotoánodos o fotocátodos para la producción de H₂. Sin embargo, uno de los puntos débiles es el lograr la implantación industrial de este tipo de proceso donde se cuente con fotocatalizadores eficientes, económicos y estables bajo las condiciones de operación [7,8]. Lo anterior, debido a que durante la producción de H₂ el fotocatalizador juega un papel importante y es difícil encontrar el ideal que cumpla con las características deseables, como; estabilidad química, resistencia a la corrosión, absorción a la luz visible y banda de energía apropiada. Algunos fotocatalizadores que cumplen con algunas de las características mencionadas anteriormente son aquellos preparados a base de óxidos como: ZrO, Co₃O₄, WO₃, ZnO, así como algunos con la incorporación de metales como son Ag, Al, Fe, In, Ga, Au, In, V etc [9,10,11,12].

1.2. Semiconductores base ZnO.

Unos de los semiconductores que más atención ha recibido en los últimos años es el ZnO, el cual ha sido preparado por diversos métodos y presenta buenas propiedades fotocatalíticas [10,13,14]. Una de las ventajas que presenta este óxido es que puede absorber luz ultravioleta con una longitud de onda igual o menor a 385nm [15]; por lo que con una pequeña variación puede llegar a absorber luz visible, lo cual es importante ya que de esta manera se podría aprovechar la radiación solar para su activación [10,15]. Se ha reportado que la actividad fotocatalítica del ZnO puede ser mejorada utilizando técnicas como el aumento del área superficial, control en el diseño de la forma, incorporación de otro átomo en la red cristalina, dopaje, etc. [16,17]. Por ello, la incorporación de metales u óxidos para formar heterouniones con el ZnO ha captado el interés de los investigadores, ya que han permitido obtener resultados satisfactorios en la degradación de contaminantes y la producción de hidrógeno vía fotocatalisis. En este

sentido, algunos metales como Ag y Al han mostrado gran influencia cuando han sido depositados sobre otros óxidos como el ZnO logrando incrementar la actividad catalítica de este. Por ejemplo, Khaled Saoud y colaboradores utilizaron el método de sol-gel para sintetizar películas de ZnO/Ag, donde lograron obtener películas policristalinas y un aumento de la absorción en el espectro visible. Además, ellos reportaron que estas películas degradaron casi el 100% de azul de metileno en 2 horas atribuido a la presencia del metal [18]. De igual manera, Tanmoy Majumder y colaboradores sintetizaron películas de ZnO/Ag con buena cristalinidad y absorción de luz en el espectro visible, las cuales presentaron alta eficiencia PEC debido a la baja resistencia a la transferencia de carga en estas [9]. Por otro lado, R. Sánchez y colaboradores realizaron estudios sobre las propiedades estructurales y ópticas de partículas de ZnO dopadas con plata (0.5, 1.0 y 2.0% mol), encontrando que se obtiene buena cristalinidad de estas. Sin embargo, también fue evidente la presencia de Ag metálica como fase secundaria, debido a la limitada solubilidad de Ag en el ZnO a consecuencia de la diferencia de tamaño de estos iones [19]. Por otra parte, con respecto a la información bibliográfica sobre películas de ZnO preparados con Al encontramos que, por ejemplo, Muhammad y colaboradores reportaron que la eficiencia fotocatalítica de películas delgadas de ZnO/Al preparadas por el método sol-gel, se atribuye a la reducción de la recombinación de cargas [20]. De igual manera, Xinjuan Zhang y colaboradores, prepararon películas de ZnO/Al por sol-gel, observando que estas presentan un menor tamaño de cristalito y buena capacidad de absorción, favoreciendo la degradación de naranja de metilo en 30 minutos [21]. Por su parte, M. D. Tyona y colaboradores reportaron la sustitución exitosa de Zn por Al, obteniendo

electrodos de ZnO/Al de naturaleza semiconductor tipo-*n*, los cuales mostraron una alta eficiencia en su aplicación en celdas solares PEC en comparación con el ZnO [22].

Otro de los elementos metálicos que ha sido incorporado en películas de ZnO es el germanio (Ge), ya que le confiere electrones al ZnO para que pueda tener un mejor desempeño catalítico. Por ejemplo, Kholoud E. Salem y colaboradores prepararon películas de ZnO/Ge por el método de Sputtering, las cuales fueron utilizadas en aplicaciones electroquímicas, obteniendo una mejora en la densidad de fotocorriente generada. Lo anterior fue corroborado mediante el análisis de EIS y Mott Schottky, donde se observó una baja tasa de recombinación y un aumento notable en la densidad de donadores en estas películas [23]. Otra aplicación que ha sido reportada sobre el uso de las películas ZnO/Ge es la descomposición de NO_x. En este caso, Jingwen Wang y colaboradores, desarrollaron nanopartículas de (Zn_{1+x}Ge)(N₂O_x), las cuales mostraron una alta capacidad fotocatalítica en este sistema de reacción. De acuerdo con lo reportado, la actividad se atribuye en gran medida a la absorción efectiva de la luz visible, al valor de E_g que presentan, y al área superficial específica debido a la morfología de las nanopartículas [24].

De igual manera, otra de las estrategias empleadas para mejorar la actividad fotocatalítica de las películas de ZnO es la incorporación de dos o más elementos metálicos, con la finalidad de incrementar la presencia de sitios activos y mejorar la transferencia de cargas. En este sentido, Deyou Chen y colaboradores prepararon con éxito películas Pd/M⁺-TiO₂ dopados con iones metálicos (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Al³⁺), que exhibieron actividad fotocatalítica mejorada, debido a una mayor absorción de luz UV-Vis y a la mejora en la transferencia/separación de carga [26]. Por otro lado, Kshirodra K. Patra y colaboradores

demonstraron que la absorción predominante en el espectro de luz visible ocurre si se usa más de un metal plasmónico en TiO_2 para mejorar la división fotoelectroquímica de la molécula de agua. Los autores plantean que la integración electrónica entre los componentes es el aspecto clave para una mejor captación de luz solar, como fue evidenciado en las películas donde se depositó Au y Ag sobre TiO_2 , ya que se aumentó la capacidad de absorción de luz del material compuesto, incrementando la producción de H_2 en comparación con el compuesto Au/ TiO_2 [27].

De igual manera se ha llevado a cabo la formación de heterouniones, con el objetivo de mejorar las propiedades del ZnO, por lo que muchos autores han realizado diferentes estudios de caracterización de heterouniones con el objetivo de descifrar sus más intrínsecas propiedades, para lograr obtener mayor eficiencia fotocatalítica.

Un estudio realizado por Pooja Sahoo y colaboradores, mostró que las heterouniones de ZnO dopadas con Cl presentaron una buena cristalinidad, con una orientación preferencial en el plano (002). Además, encontraron que el tamaño de cristalito aumenta con la incorporación del dopaje, lo cual fue atribuido a la disminución adicional de las vacancias de oxígeno que se presentan [28]. Por otro lado, la heterounión del ZnO/Au preparada por Bao-Shun Wang y colaboradores, presentó un mejoramiento de la absorción de la radiación electromagnética en el espectro visible, lo que favoreció su actividad en la generación de fotocorriente y una mejora en la actividad fotocatalítica del material [29]. Por otro lado, Humaira Rashid Khan y colaboradores, llevaron a cabo la preparación de heterouniones de ZnO/Co, las cuales fueron evaluadas fotoelectroquímicamente. Los resultados mostraron un mejoramiento del transporte de carga con el aumento del dopaje. Este comportamiento es atribuido a una disminución del valor de E_g y a la reducción de

recombinación de cargas [31]. Igualmente, las heterouniones de ZnO/Sm que reportan Md Rakibuddin y colaboradores, reveló una alta eficiencia fotocatalítica en la producción de H₂ debido a la disminución en la recombinación y una sinergia que promueve el transporte de carga entre el ZnO y el dopante [32].

1.3. Hidrógeno como vector energético sustentable.

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes de la tierra, aunque en su estado natural solo se encuentra formando enlaces con hidrocarburos y H₂O. Por esta razón, para obtenerlo en forma de H₂ es necesario utilizar otras fuentes de energía. De aquí que no sea considerado como una fuente energética directa sino como un vector energético (forma, en este caso química, que se puede utilizar para almacenar o transportar energía). El gran interés en este material se debe a que, a diferencia de otros tipos de combustible, la combustión de hidrógeno destaca por ser inocua para el medio ambiente, pues sólo se genera agua. Además, presenta el más alto contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro combustible disponible hasta el momento. Por ejemplo, un kilogramo de hidrógeno podría liberar casi el triple de energía que un kilogramo de gasolina o gas natural [7,33]. El Hidrógeno puede ser obtenido mediante diversas fuentes, algunas de las cuales se muestran en la Figura 1.1. Como puede apreciarse, la mayor producción de hidrógeno se lleva a cabo mediante el **reformado de metano**. Sin embargo, éste además de ser un proceso contaminante por la gran cantidad de CO₂ que libera al ambiente, también es una tecnología compleja y que involucra altas temperaturas y presiones. Aunque esta técnica es de bajo costo, no ofrece una alternativa a la dependencia de los combustibles fósiles [7,33,49].

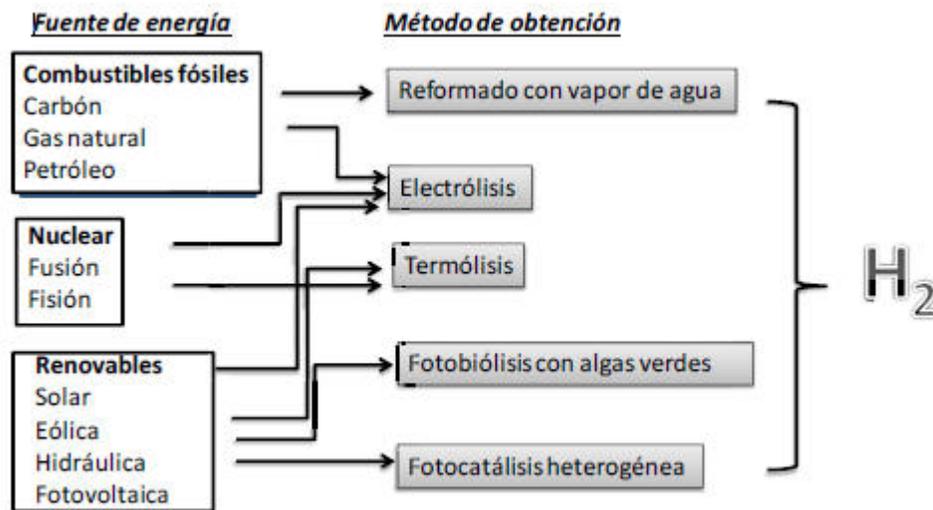


Figura 1.1. Fuentes de energía y métodos de obtención de hidrógeno [33].

Otra forma de obtención de hidrógeno de manera industrial es la **electrólisis** del agua. Esta técnica consiste en la disociación de los enlaces del agua mediante electricidad, para producir H₂. Sin embargo, para su desarrollo la energía empleada no proviene de fuentes renovables y utiliza altas temperaturas, lo que lo hace un proceso inviable para su uso masivo por el alto costo. Mientras que otro proceso que ha llamado la atención es el método de **termólisis**, el cual se basa en la disociación de la molécula de agua por medio de calor, empleándose para ello temperaturas cercanas a los 2500°C. Si bien, la energía empleada puede provenir de la energía nuclear o de la energía solar concentrada, la primera representa un riesgo ambiental considerable por los residuos tóxicos que se generan, mientras que la segunda presenta muy poca eficiencia de conversión. Por último, se encuentran los **procesos fotoquímicos**, los cuales han cobrado gran relevancia que, debido a que se consideran procesos innovadores y sustentables, mediante los cuales se puede generar hidrógeno a partir del agua. Dentro de estos, se encuentran los procesos biológicos y fotocatalíticos, por mencionar algunos. Ambos procesos están actualmente

en desarrollo y aunque han mostrado importantes eficiencias de conversión de H₂, no pueden ser implementadas a escala industrial. Lo anterior, por la falta de entendimiento de los mecanismos de reacción, así como la estabilidad química y térmica de los materiales utilizados [7,50].

1.4. Generación de H₂ mediante fotocátalisis heterogénea.

Como se mencionó previamente, la fotocátalisis es un proceso fotoquímico que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción. El mecanismo de la fotocátalisis heterogénea se basa en la generación del par hueco-electrón provocado por la irradiación de un semiconductor utilizado en una reacción en fase líquida o gaseosa. Las cargas fotogeneradas pueden migrar a la superficie del catalizador donde reaccionan con las especies adsorbidas o recombinarse entre sí, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula. Entre las aplicaciones de esta técnica se encuentran: oxidaciones suaves o totales, producción de hidrógeno, deposición de metales, descontaminación de agua, eliminación de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. Por lo general, durante la irradiación del semiconductor se generan especies reactivas como son radicales libres (O^{2•-} y OH[•]), además se encuentra favorecida termodinámicamente ($\Delta G < 0$) y no es reversible. Básicamente, las reacciones fotocatalíticas más comunes son la descomposición de sustancias orgánicas y la producción de H₂, cuyas reacciones se muestran a continuación [7]:



En la actualidad, esta tecnología de fotocatalisis presenta varias áreas de oportunidad para buscar su implementación a escala masiva (nivel industrial), como es la necesidad de encontrar un fotocatalizador eficiente, económico y estable bajo las condiciones de operación. Así mismo, se busca que el material semiconductor pueda ser preferentemente irradiado por luz visible o radiación solar. Por ello, se requiere que este material, tenga un valor de energía de banda prohibida (E_g) menor a 3.0 eV, que corresponde al límite de la región visible con respecto a la región ultravioleta del espectro electromagnético. En este sentido, el TiO_2 es el fotocatalizador mas estudiado, ya que ha sido utilizado como material de referencia por su valor de E_g (3.2 eV), que corresponde a una longitud de onda aproximada de 380 nm (región UV), estando ligeramente por debajo de la región visible. Por otro lado, en la Figura 1.2, se muestra el mecanismo de reacción de la descomposición fotocatalítica de la molécula de agua. En este caso se aprecia que la transferencia de carga ocurre a través de la interfase formada entre el semiconductor y el medio de reacción.

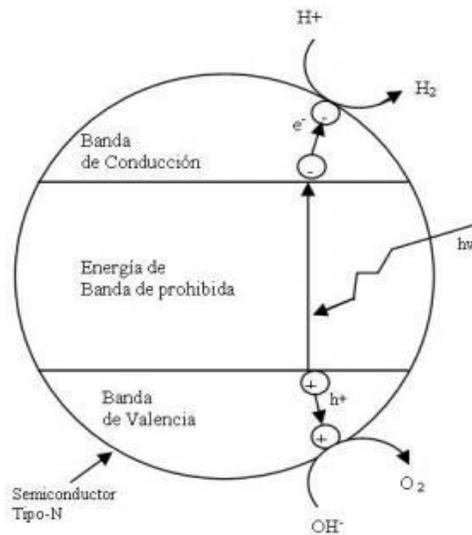
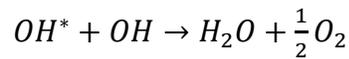
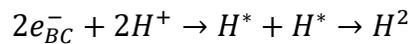
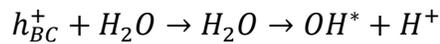
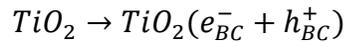
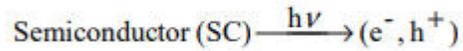


Figura 1.2. Mecanismo de la reacción de descomposición fotocatalítica del agua [33].

La activación del semiconductor se produce por la absorción de un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida (E_g), lo que ocasiona el movimiento del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando en la primera la formación de un hueco, h^+ . Lo mencionado anteriormente se representa en las siguientes ecuaciones:



Desafortunadamente, el electrón tiene un corto periodo de vida media, por lo que, en caso de no lograr llegar a la superficie sufrirán el proceso de recombinación provocando la inactivación del semiconductor, ya que no podrán reducir ni oxidar las especies adsorbidas en la superficie. Adicionalmente, otro aspecto a considerar para que la producción de hidrógeno tenga lugar, el potencial de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción de hidrógeno [1,33]. Por ello, numerosas investigaciones se han centrado en las siguientes dos rutas para mejorar la evolución del hidrógeno: (a) aumentar los sitios activos [34,35,36,37,38,39] y (b) mejorar la conductividad eléctrica [40,41,42]. Adicionalmente, la variación de diversos parámetros ha provocado la mejora fotocatalítica de algunos semiconductores en su aplicación para la producción de H_2 mediante fotocatalisis, entre estos parámetros se pueden mencionar: pH, temperatura del medio, fuente de luz, e intensidad de irradiación, entre otras.

1.5. Producción de H₂ vía reacción fotoelectroquímica (PEC).

En los últimos años, la producción de hidrógeno de manera fotoelectroquímica sigue siendo una de las alternativas promisorias, ya que podría llegar a ser un proceso sostenible y amigable con el medio ambiente cuya operación estaría basada en el uso de recursos naturales renovables y aparentemente ilimitados como son el agua y la energía solar. Dentro de las ventajas que este método ofrece se pueden mencionar las siguientes: (i) capacidad de producir hidrógeno y oxígeno en compartimentos separados, (ii) mayor eficiencia en la conversión de energía solar a hidrógeno, y (iii) facilidad de retirar el material fotoactivo del agua. Este proceso denominado *water-splitting* consiste en un sistema de tres electrodos: electrodo de trabajo (semiconductor), contraelectrodo (Pt) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl). Las cargas fotogeneradas durante el proceso de irradiación interactúan electroquímicamente con especies iónicas en solución en la interfase sólido/electrolito. En la Figura 1.3 se muestra el esquema de un sistema PEC, donde se aprecia el movimiento de los electrones del ánodo al cátodo para llevar a cabo la reducción del agua y producir H₂, al mismo tiempo que los huecos fotogenerados provocan la oxidación del agua para generar la evolución de O₂. A pesar de que una gran cantidad de semiconductores han sido capaces de producir H₂ mediante el proceso fotoelectroquímico, 43 años después del trabajo de Honda y Fujishima, aun no se logra desarrollar un sistema eficiente y estable para la división de la molécula de agua con el empleo de luz visible. Por ello, las investigaciones realizadas en este campo buscan mejorar la eficiencia y estabilidad adecuada de los materiales fotoactivos, para alcanzar una alta eficiencia que permita considerar los sistemas PEC viables para su comercialización [37].

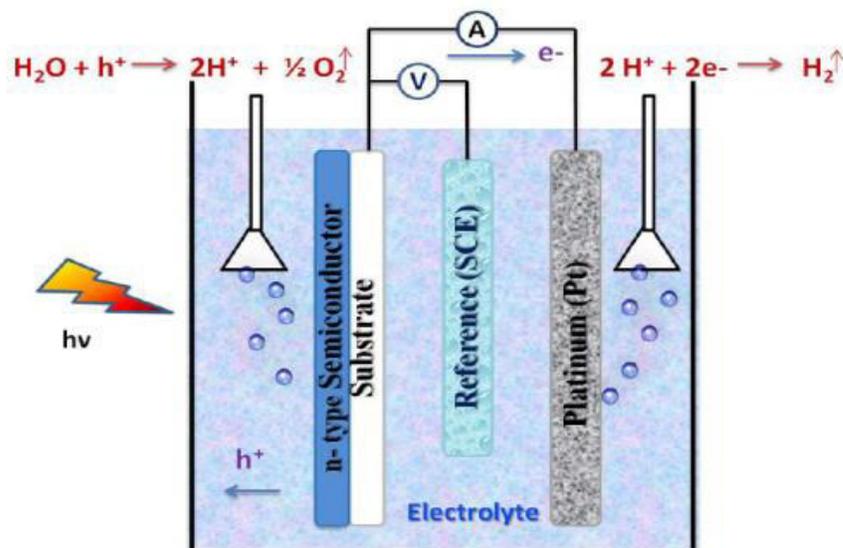
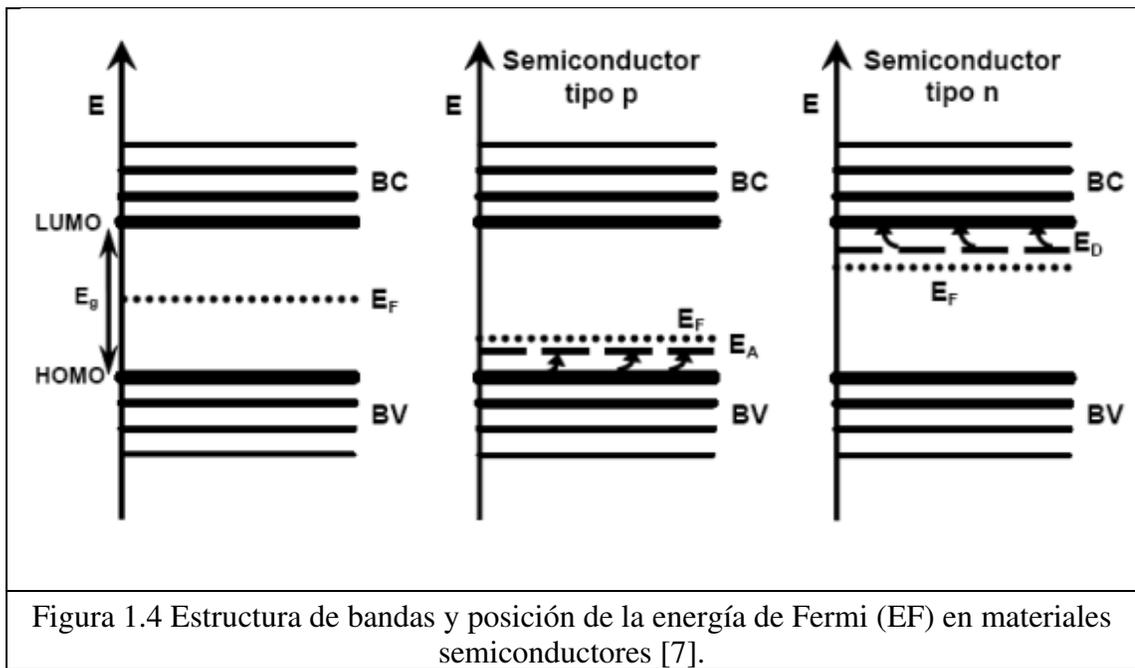


Figura 1.3 Sistema fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno a partir de radiación solar [37].

1.6. Formación de Heterouniones.

Dentro de las estrategias que se han manejado para optimizar los sistemas PEC y fotocatalíticos, está la modificación de la estructura de bandas de los materiales semiconductores, lo cual se lleva a cabo mediante la formación de heterouniones. Para ellos se utilizan metales u óxidos que al combinarse con determinados semiconductores provocan un ajuste en la banda de energía prohibida, lo que provoca que puedan absorber energía a mayores longitudes de onda (región visible del espectro electromagnético) [43,44,45,46]. La formación de heteroestructuras provoca un solapamiento de los orbitales atómicos que se extiende por toda la red tridimensional en estrecha relación con las bandas electrónicas de los materiales semiconductores. Estas bandas están constituidas por niveles electrónicos muy próximos entre sí, correspondientes a cada uno de los átomos del material, existiendo además entre ellas separaciones energéticas para las que no hay estados electrónicos permitidos. De igual manera, durante la formación de heteroestructuras el nivel de fermi se ve modificado, ya que al ser el nivel que constituye

el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica, estará situado dentro de la banda de conducción. En la Figura 1.4 se muestran algunos ejemplos de la estructura de bandas de materiales semiconductores, donde puede apreciarse que la posición del nivel de Fermi puede ser desplazada a valores mayores o inferiores de energía mediante la sustitución de parte de los átomos del sólido por impurezas o bien mediante el dopado con otros semiconductores.



Igualmente, tal y como puede observarse en la Figura 1.4, el valor del nivel de Fermi dependerá de la naturaleza del semiconductor, tipo-p o tipo-n, ya que su comportamiento variará en función de la aceptación o donación de electrones, que influirá en la transferencia de cargas.

Algunos de los semiconductores tipo-p o tipo-n que han sido utilizados por su adecuada estructura de bandas, que permite llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción con

mayor eficiencia son los óxidos y sulfuros de metales de transición, como los mostrados en la Figura 1.5.

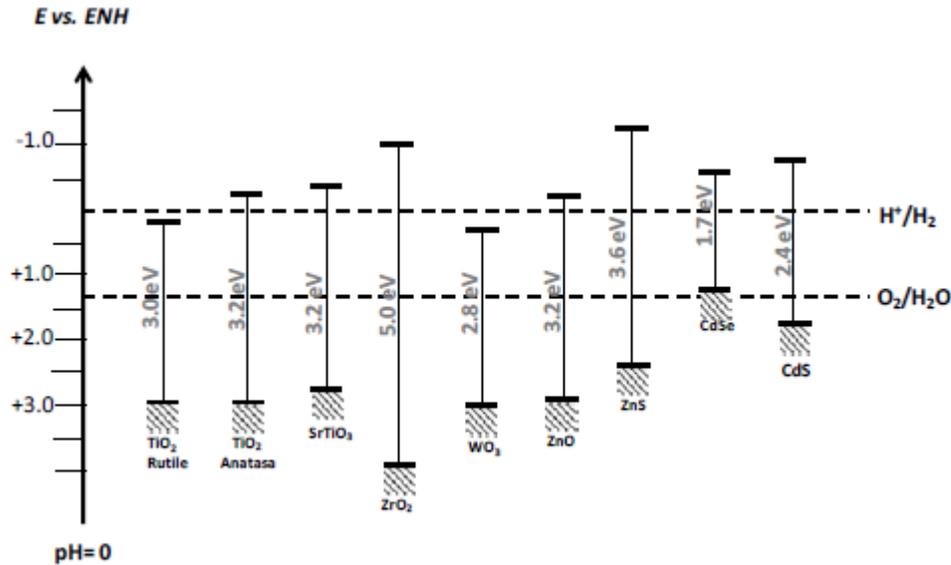


Figura 1.5 Relación entre la estructura de banda de los semiconductores y los potenciales redox para la descomposición del agua [7].

Los tipos de heterouniones que se pueden presentar durante la combinación de dos o más semiconductores permiten mejorar las propiedades electrónicas para su aplicación en diversos procesos fotoinducidos. Lo anterior, es debido a que las bandas electrónicas se ajustan con los potenciales redox del agua, de tal manera que facilitan su división. Para ello se requiere contar con un semiconductor que facilite la evolución de H_2 (HER) y otro para llevar a cabo la reacción de evolución de O_2 (OER), los cuales deben satisfacer las condiciones termodinámicas para lograr este proceso. En este sentido, existen varios tipos de heterouniones como las que se muestran en la Figura 1.6. De estos el esquema Z es el que mayor atención ha recibido en los últimos años, ya que representa el acoplamiento de dos o más semiconductores que al ser irradiados provocan la generación del par hueco-electrón para llevar a cabo las reacciones HER y OER.

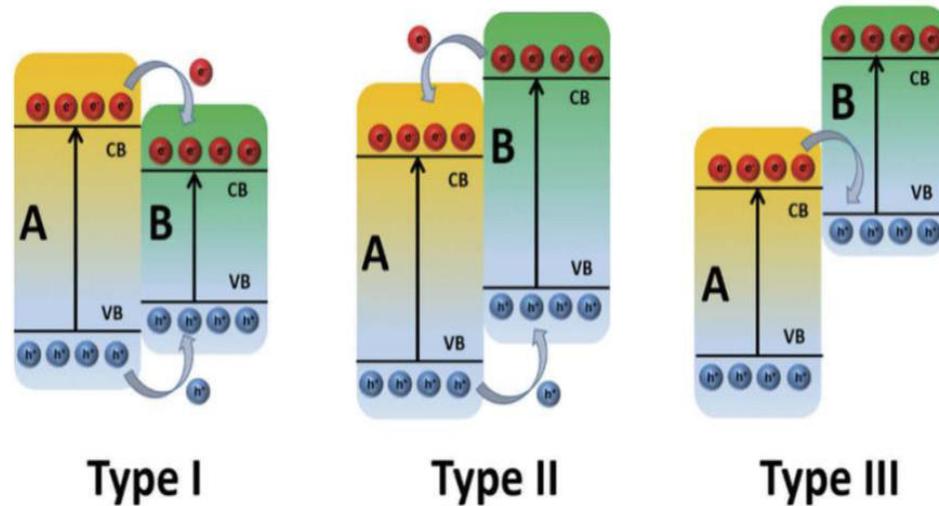


Figura 1.6. Transferencia de carga a través de heterouniones de tipo I, tipo II y tipo III formadas por acoplamiento de dos semiconductores.

La formación de heterouniones se lleva a cabo mediante diversos métodos de preparación. Uno de lo más utilizados es el método sol-gel, la cual es una técnica en disolución que incluye tanto procesos químicos como físicos, entre los que destacan: hidrólisis, polimerización, secado y densificación. Se le da el nombre “sol-gel” al proceso debido al aumento de viscosidad de la solución durante su gelación a consecuencia de la reacción que ocurre entre los precursores organometálicos [33]. Adicionalmente, la incorporación de otros semiconductores se realiza mediante el depósito por spin-coating, en el cual se coloca un sustrato de vidrio sobre un soporte giratorio, donde se deja caer unas gotas de la solución preparada por sol-gel y posteriormente, se pone a girar el sustrato de vidrio para homogenizar la película depositada sobre este.

1.7 Justificación.

Como se ha mencionado previamente, el ZnO es un material que presenta excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, químicas y ópticas, las cuales le permiten tener un

excelente desempeño como fotoelectrodo. Además, este óxido presenta una gran estabilidad y bajo costo en comparación con otros materiales con propiedades similares. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes para su utilización como su baja repuesta eléctrica al incidir la luz sobre él, ya que tiene un ancho de banda de 3.37 eV, lo que provoca fotocorrosión y un incremento en la recombinación del par hueco-electrón. Por esta razón, la formación de heterouniones es una estrategia muy utilizada con el fin de obtener mejoras en el desempeño de este tipo de semiconductores como es el ZnO. De esta manera, al contar con materiales que forman heteroestructuras permitirán mejorar las propiedades fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, con lo cual se tendrán sistemas eficientes para la producción de energías limpias.

Por lo tanto, en esta investigación se propone la preparación de heterouniones en películas de compuestos base ZnO-M (M = Ag, Al), buscando mejorar la eficiencia en el transporte de cargas y disminuir la recombinación del par hueco-electrón, para favorecer la actividad de este material en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos. Estas películas serán preparadas mediante el uso de técnicas químicas y físicas de depósito, que permitan contar con una superficie que favorezca la absorción de luz y la presencia de sitios activos para llevar a cabo las reacciones de evolución de hidrógeno y de evolución de oxígeno, así como ayudar a la generación de fotocorriente.

1.8 Relevancia científica.

Con el presente trabajo se pretende generar conocimiento científico sobre la formación de heterouniones de ZnO con Al, Ag y Ge, para entender su comportamiento en procesos fotoelectroquímicos para la generación de fotocorriente y en procesos fotocatalíticos para la producción de hidrógeno, lo cual contribuirá al desarrollo de dispositivos que puedan

ser empleados como alternativa para la generación de energías limpias. Además, se pretende utilizar materiales abundantes, químicamente estables, técnicas de síntesis simples y de baja temperatura, así como sistemas de reacción económicos. Todo lo anterior con la finalidad de que en el futuro cercano se puedan implementar este tipo de sistemas fotocatalíticos y fotoelectroquímicos de manera masiva y a escala industrial.

1.9 Hipótesis

La incorporación de elementos metálicos como Ag, Al y Ge en películas de ZnO, permitirá obtener heterouniones que incrementen la absorción de luz y la presencia de sitios activos en la superficie, y a la vez favorecer la transferencia de cargas en procesos fotoelectroquímicos, al ser estos metales proveedores de electrones, lo que a su vez se traducirá en una eficiente fotoconversión en la reacción de *water splitting*, bajo irradiación de luz solar simulada, y que será corroborada mediante la producción de hidrógeno vía fotocatalisis.

1.10 Objetivo general

Preparar películas basadas en ZnO-M (M =Ag, Al, Ge) para evaluar su desempeño como fotoelectrodos en la oxidación fotoelectroquímica del agua y su eficiencia fotocatalítica en la producción de hidrógeno. Así mismo, determinar la influencia que tiene la presencia de los elementos metálicos en la absorción de luz, morfología, transporte de cargas, y generación de sitios activos, para mejorar la actividad catalítica de estos fotoelectrodos e incrementar su eficiencia en sistemas de producción de energías limpias.

1.10.1 Objetivos específicos.

- Evaluar las condiciones de depósito de las películas de ZnO, ZnO/Ag, ZnO/Al y ZnO/GeO₂, al ser preparadas por las técnicas de sol-gel y spin-coating.

- Identificar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y electroquímicas, de cada una de las películas, mediante la interpretación de los resultados de las técnicas de XRD, SEM, AFM, UV-Vis, PL, y EIS.
- Evaluar la actividad de las películas depositadas, al ser utilizadas como electrodos para la oxidación fotoelectroquímica del agua bajo irradiación de luz solar simulada.
- Determinar cuáles películas presentan los mejores parámetros de baja recombinación, alta fotocorriente y mayor eficiencia de fotoconversión, durante su aplicación en los sistemas PEC.
- Establecer la correlación de las propiedades de las películas con la respuesta mostrada durante su evaluación fotocatalítica para la producción de H₂.
- Determinar la influencia que tiene la transferencia de carga, la recombinación del par electrón-hueco, la presencia de sitios activos en la generación de fotocorriente y producción de H₂.

Capítulo 2

2. Metodología experimental.

Durante la presente investigación se llevó a cabo la preparación de los compuestos utilizados como heterouniones para formar las películas utilizadas en las pruebas fotocatalíticas y fotoelectroquímicas. De igual manera se llevó a cabo la preparación del ZnO con fines de comparación.

2.1. Síntesis del ZnO.

El ZnO se preparó mezclando una solución 0.75 M de Acetato de Zinc (J.T. BAKER, 99.4%) con 0.03 M de Dietanolamina (Sigma-Aldrich, 98%) en 50 ml de Etanol (Vetec, 99.8%). Ésta se mantuvo en agitación durante 2h a 70 °C para lograr una completa disolución de los reactivos, y posteriormente se dejó envejecer por 24 h antes de ser utilizada para su depósito.

2.2. Síntesis del ZnO/Ag, ZnO/Al y ZnO/GeO₂.

Primeramente, se llevó a cabo la preparación de la heterounion ZnO/Ag, para ello, se agregaron 0.5, 1 y 5% de AgNO₃ (Fermont, 99.9%), respectivamente en diferentes soluciones precursoras de ZnO. De igual modo, las soluciones obtenidas se mantuvieron en agitación constante 70°C durante 2h, y posteriormente se pusieron en reposo 24h previas al depósito. Por otro lado, la preparación de la heterounion ZnO/Al se realizó utilizando AlNO₃ (Fermont, 99.9%) bajo las mismas condiciones experimentales. Mientras que en el caso del ZnO/GeO₂, la preparación involucró la utilización de GeO₂ (Aldrich, 99,9 %), el cual fue añadido en 5% en peso y manteniendo las mismas condiciones de reacción mencionadas previamente. Una vez preparadas cada una de las soluciones de las tres heterouniones indicadas, estas fueron almacenadas para su posterior

uso en los depósitos sobre sustratos de vidrio y también sobre sustratos de ITO (Indium Tin Oxide).

2.4. Preparación de películas delgadas.

La preparación de las películas delgadas de cada una de las heterouniones se llevó a cabo mediante la técnica de spin-coating (MTI Corporation, VC-100PA), realizando los depósitos de los materiales sobre sustratos de vidrio conductor ITO (Indium Tin Oxide, $A = 2 \text{ cm}^2$) para realizar la caracterización fotoelectroquímica y para las pruebas fotocatalíticas sobre vidrio no conductor con un área de 18.75 cm^2 . El depósito se efectuó dejando caer un volumen aproximado de 1 ml de solución sobre el sustrato; posteriormente, se hizo girar a 2800 rpm durante 20s para asegurar la homogenización de la solución sobre el sustrato. Posteriormente, el sustrato con la película depositada fue tratada térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h para garantizar la cristalización de las fases presentes en las heterouniones.

2.5. Caracterización de las películas.

Cada una de las películas preparadas fue caracterizada mediante diversas técnicas analíticas con la finalidad de conocer sus características estructurales, así como sus propiedades ópticas, texturales, topográficas, eléctricas y catalíticas entre otras.

2.5.1. Difracción de rayos X.

Mediante esta técnica se logró identificar las diferentes fases cristalinas presentes en las películas depositadas, así como el tamaño de cristal, densidad de dislocaciones y parámetros de celda. El análisis se llevó a cabo utilizando un equipo marca PANalytical Empyrean diffractometer. Las condiciones operacionales para el estudio fueron 40 kV y

40 mA, haciendo barridos en un intervalo de 10 a 70 grados en 2θ , con un tamaño de paso de 0.02° por minutos, con una radiación de 1.5406 \AA . Para el cálculo del tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer, la cual relaciona el tamaño de las partículas subatómicas o cristales en un sólido, ampliando el pico en un patrón de difracción. La ecuación de Scherrer se define de la siguiente forma $\tau = 0.9 * \lambda / \beta * \cos\theta$, donde, τ Tamaño promedio de los dominios (cristalinos) ordenados \geq tamaño de grano, β Ancho del pico a la altura media, que generalmente se toma del pico de mayor intensidad, θ Ángulo de Bragg, $\lambda =$ Longitud de onda de rayos "X" [7]. Por otro lado, la densidad de dislocaciones se calculó por la siguiente ecuación $\delta = 1/D^2$, donde D es el tamaño de cristal [12]. Finalmente, para determinar los parámetros de red de una estructura hexagonal, se utilizaron las siguientes relaciones, $a = \lambda / \sqrt{3} \sin\theta$ y $c = \lambda / \sin\theta$.

2.5.2. Microscopía de Barrido (SEM).

La morfología de los materiales fue estudiada a través de la microscopía electrónica de barrido (*JEOL, JSM-6490LV*), en modo de electrón secundario y bajo alto vacío a 20kV de voltaje, recubriendo la muestra con grafito durante 30 s, la cual fue observada a distintas magnificaciones. El haz incidente se desplaza sobre la muestra haciendo un barrido x-y de forma que la posición en que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial. Al emitirse un elevado número de ellos, es posible ver un buen contraste. Por otro lado, mediante la dispersión de rayos X, se logró obtener información sobre la composición química elemental de las muestras.

2.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

La superficie topográfica de las películas delgadas fue estudiada por microscopía de fuerza atómica AFM (*Nanosurf NaioAFM in contact mode*) cada muestra fue medida en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}$, donde para cada escaneo se obtuvieron imágenes de 256×256 puntos. La gran ventaja de este tipo de técnicas es que permiten acceder a una representación a escala atómica o nanométrica de la estructura superficial de la muestra. Para obtener la imagen topográfica de la muestra, el barrido se realizó en la modalidad de contacto directo. De igual manera, mediante este análisis se logró obtener los valores de rugosidad para las películas estudiadas a través de la siguiente ecuación $RMS = (1/L_m) \int_0^{L_m} |y| dx$.

2.5.4. Espectroscopía UV-Visible.

Para el estudio de las propiedades ópticas se usó el espectrofotómetro UV-Vis (*Agilent Technologies, Cary 5000 UV-Vis-NIR*) en un rango de 200 a 800 nm de longitud de onda. Para medir los espectros de reflectancia difusa se utilizó una esfera integradora (Esfera de Ulbricht). A través de este análisis fue posible obtener las curvas de absorbancia, mediante las cuales se logró los valores de energía de banda prohibida apoyándonos con la ecuación de *Tauc*.

2.5.5. Fotoluminiscencia.

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) se llevó a cabo en un espectrómetro de fluorescencia Agilent Cary Eclipse en un intervalo de 350 y 600 nm de longitud de onda. En este caso se utilizó una longitud de onda de excitación de 340 m para el análisis de cada película. Mediante el comportamiento de cada uno de los espectros de PL, se pudo inferir el efecto de la recombinación del par hueco-electrón ($e^- - h^+$) en las películas.

2.5.6. Caracterización mediante técnicas electroquímicas.

Con la finalidad de conocer las propiedades electroquímicas de cada una de las películas preparadas, se llevaron a cabo mediciones utilizando en una celda electroquímica de tres electrodos; donde se contó con un contra-electrodo de Pt, un electrodo de referencia de Ag/AgCl 0.5 M KCl, y un electrodo de trabajo elaborado con cada una de las películas estudiadas en esta investigación. De igual manera, como electrólito se utilizó una solución de NaOH 0.1 M. En este caso el equipo utilizado es un potenciostato-galvanostato (*AUTOLAB PGSTAT302N*), en el cual se establecieron las diversas condiciones experimentales para llevar a cabo cada una de las pruebas electroquímicas como fueron la Voltamperometría Cíclica, Cronoamperometría, Impedancia electroquímica (Nyquist y Mott-Schottky). Particularmente, las pruebas de Cronoamperometría se llevaron a cabo a un potencial de 1.23 V vs RHE, las pruebas de Voltamperometría se corrieron en un intervalo de -0.8 a 2.5 V vs RHE, mientras que las pruebas de impedancia electroquímica se realizaron a diferentes condiciones, las curvas de Mott-Schottky se corrieron en el intervalo capacitivo característico de cada material, el cual fue determinado apoyándose en el gráfico de Voltamperometría. Por otro lado, los diagramas de Nyquist fueron obtenidos realizando una medición en 1.2V vs RHE. Finalmente, se usó un simulador solar (Oriel Sol1A Class ABB, Newport, Xenon de 450W, con una intensidad de 100 mW/cm²) como fuente de irradiación para llevar a cabo las pruebas de cronoamperometría y OCP.

2.5.7. Pruebas fotocatalítico para la generación de H₂.

Cada una de las películas preparadas fue evaluada como material activo en un sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno. Estas pruebas se llevaron a cabo

sumergiendo las películas en 200 ml de agua usando un reactor Pyrex herméticamente sellado. Antes del análisis, la solución se burbujeó con N₂ durante 30 min para eliminar el aire presente. La iluminación se realizó utilizando una lámpara tipo pluma de luz ultravioleta (Pen-Ray Lamp UVP 254 nm, 4400 μW/cm²). La reacción de evolución de hidrógeno fue monitoreada cada 30 min durante 3 h y los resultados analizados en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 y/o un cromatógrafo de gases Thermo Scientific, ambos equipados con un detector TCD. Previamente, se realiza una curva de calibración para obtener el factor de corrección de producción de hidrógeno, el cual se multiplica por el área bajo la curva del pico identificado para el hidrógeno, para conocer la cantidad generada de este.

2.5.8. Pruebas Fotoelectroquímicas para la generación de fotocorriente.

Las pruebas fotoelectroquímicas se llevaron a cabo con la finalidad de obtener información sobre los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito. Las películas se colocaron en una celda electroquímica de tres electrodos; empleando un contra-electrodo de Pt, un electrodo de referencia de Ag/AgCl 0.5 M KCl, y las películas preparadas como electrodos de trabajo. Para facilitar el movimiento de cargas, se utilizó como electrólito una solución de NaOH 0.1 M. En este caso, las mediciones de cronoamperometría se realizaron a un potencial de 1.23 V vs RHE en un potencióstato-galvanostato (*AUTOLAB PGSTAT302N*) y empleando un simulador solar (Oriel Sol1A Class ABB, Newport, Xenon de 450W, con una intensidad de 100 mW/cm²) como fuente de iluminación. Los datos de fotocorriente se registraron cada 30 segundos al ser activada la película por la energía radiante posterior a su relajación. Este

proceso se mantuvo durante 300 segundo, para observar el comportamiento de cada sistema.

Capítulo 3

3. Resultados y Discusión.

3.1. Películas delgadas de ZnO/Ag.

3.1.1. Identificación de fases en ZnO/Ag mediante difracción de rayos-X.

Cada una de las películas de ZnO/Ag preparadas por el método de spin-coating fue analizada por la técnica de difracción de rayos-X. Los resultados mostraron que en cada una de ellas se presentaron los picos característicos de ZnO con estructura cristalina hexagonal, y que fueron indexados con la tarjeta JCPDS (01-079-0208) [9,59,60], tal y como se observa en la Figura 3.1 (a). En este caso, los picos principales que se indican en los patrones de rayos X de las películas de ZnO y ZnO/Ag, se encuentran ubicados en los siguientes ángulos de 2θ : 31,91, 34,46, 36,30, 56,76 y 68,09 grados, y que corresponden con los planos (100), (002), (101), (110) y (201), respectivamente. De acuerdo con lo anterior, los picos bien definidos son indicio de que se tiene una película cristalina sin impurezas ni otras fases en su estructura [59,61]. De igual manera, para las películas de ZnO/Ag, se observa que los patrones de difracción de rayos-X presentan los picos característicos de la fase ZnO, con excepción de la película ZnO/Ag/5, la cual debido a la gran cantidad de Ag que contiene, provoca que se detecte la presencia de Ag metálica como fase adicional. Aun así, en todas las películas, la estructura cristalina hexagonal se mantiene intacta, por lo que se puede asegurar que la presencia de Ag no modifica la estructura, y solamente la intensidad de los picos se ve afectada al aumentar el contenido de Ag. Por otro lado, se observó que los patrones de rayos-X de las películas de ZnO/Ag presentan un desplazamiento de los picos hacia ángulos 2θ más bajos cuando la cantidad de Ag incrementa a 1 y 5%, como se muestra en la Figura 3.1 (b). Este desplazamiento se debe a la sustitución del ion Zn^{2+} (radio 0.74 Å) por el ion Ag^+ (radio 1.15 Å) cuyo radio

atómico es casi un 35% mayor que el Zn^{2+} [62]. Por esta razón, las películas de ZnO/Ag/0.5 y ZnO/Ag/1 no presenta picos adicionales, lo que sugiere que la Ag estaría dentro de la estructura del ZnO [61]. Sin embargo, como se mencionó previamente, en la película de ZnO/Ag/5 los picos adicionales detectados corresponden a la plata metálica y se encuentran en los siguientes valores de 2θ : 38,07, 44.2 y 64.4 grados, JCPDS (01-071-4613) [63,64,65].

Por otra parte, se determinó el tamaño de cristalito y la densidad de dislocación en cada una de las películas preparadas. De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla I, se observa que la presencia de Ag aumenta el tamaño de cristalito y reduce la densidad de dislocación, siendo este efecto más marcado cuando la cantidad de plata es menor al 1%. En este caso, el aumento en el tamaño de cristalito fue de 15% para el compuesto conteniendo 0.5% de Ag (ZnO/Ag/0.5), mientras que fue de tan solo 6 y 4% para los compuestos conteniendo 1 y 5%, (ZnO/Ag/1 y ZnO/Ag/5, respectivamente), en comparación con el tamaño de cristalito del ZnO. Es decir, este comportamiento es muy similar al reportado por Tahar Touam y col., quienes indicaron que cuando la concentración de Ag es menor o igual al 1%, actúa como un dopante anfótero [60,61], y puede ocupar tanto el retículo como el sitio intersticial. Por otro lado, cuando la cantidad de Ag es superior al 1%, la solubilidad de esta en ZnO es baja, los átomos de Ag se incorporan en los límites de ZnO y en la superficie de la película, lo que lleva a una reducción en el tamaño de cristalito [66]. Con base en los anterior, se corrobora que la adición de Ag puede controlar el tamaño de cristalito de ZnO [28,60,63]. Por otro lado, se observa que al incrementar el contenido de Ag la densidad de dislocación comienza a aumentar, sin embargo, esta sigue siendo menor que a la mostrada por el ZnO. En este

caso, la película conteniendo 5% de Ag (ZnO/Ag/5) es la que presenta una densidad de dislocación a la del ZnO (0.0022 vs 0.0024, respectivamente). Lo anterior permite suponer que esta película es la que presentará una mayor cristalinidad lo que es favorable para aplicación en proceso fotoinducidos. En la Figura 3.2 se representa el comportamiento del tamaño de cristalito y de la densidad de dislocaciones para cada una de las películas estudiadas, donde se aprecia lo discutido anteriormente [67].

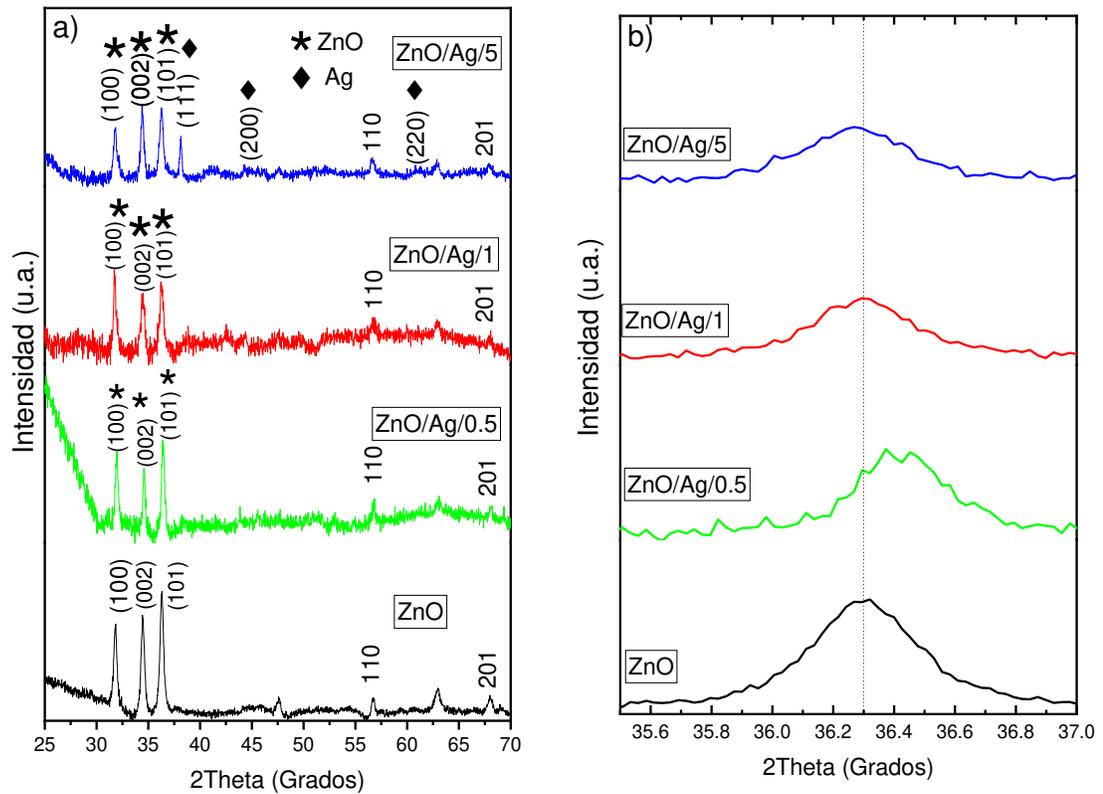


Figure 3.1. a) Difracción de rayos-x de ZnO y ZnO/Ag y b) Desplazamiento del plano (101) (01-079-0208).

Tabla I. Parámetros estructurales calculados por DRX.

Películas	2θ de	Tamaño de	Densidad de	Parámetros de	
	(101)	Cristal	Dislocación	a (Å)	b (Å)
	Plano	(nm)	(nm) ⁻²		
	(°)				
ZnO	36.30	20.38	0.00241	3.2450	5.199
ZnO/Ag/0.5	36.42	23.75	0.00177	3.2320	5.182
ZnO/Ag/1	36.29	21.55	0.00215	3.2676	5.201
ZnO/Ag/5	36.27	21.31	0.00220	3.2700	5.206

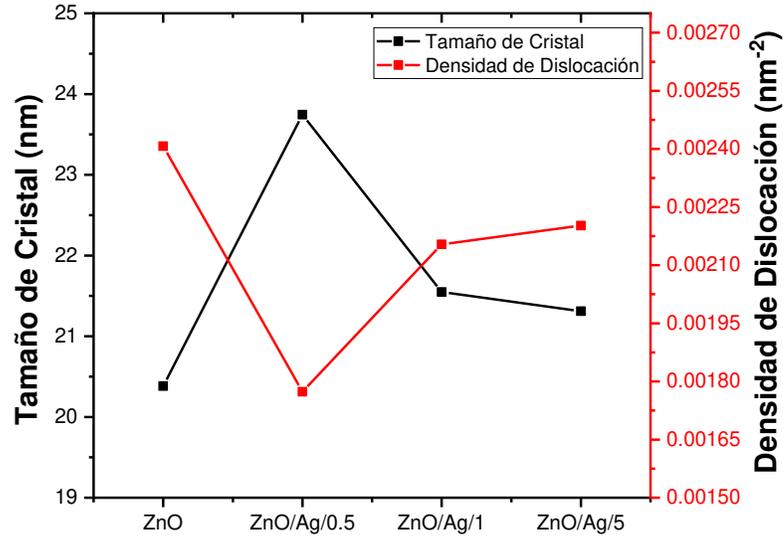


Figure 3.2. Tamaño de cristal y densidad de dislocación.

3.1.2. Espectros de absorción UV-Vis y valores de E_g de las películas de ZnO/Ag.

Cada una de las películas fue analizada por la espectroscopia de UV-Vis, para conocer el intervalo en el cual las películas presentan la máxima absorbancia de luz y a la vez determinar los valores de energía de banda prohibida (E_g). Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 3.3a, donde se observa que todas las películas presentaron una banda de absorción alrededor de 370 nm en la región UV, y esta se fue desplazando hacia

la región de luz visible. En este caso, la película conteniendo 5% de Ag muestra una banda de absorción alrededor de 700 nm, y también una transición típica que se lleva a cabo en la región visible alrededor de 400-525 nm, causada por la interacción entre Ag y ZnO [60]. Esta interacción se debe al fuerte acoplamiento electrónico interfacial entre ZnO y Ag, lo que conduce a una dispersión de luz más fuerte inducida por la interacción de la luz incidente, lo que ayuda a alargar la trayectoria óptica y reduce aún más la pérdida de energía luminosa [59,68]. Por su parte, la película conteniendo 1% de Ag presenta una banda de absorción alrededor de 550 nm, teniendo una interacción de ZnO y Ag como lo discutido anteriormente.

Con relación a los cálculos de los valores de E_g , estos se obtuvieron a partir del análisis e interpretación de las curvas de $Tauc$, que se muestran en la Figura 3.3b. En este caso, el borde de absorción que se atribuye a la incorporación de Ag en la matriz de ZnO, conducirá a estrechar la banda prohibida de energía. Esto puede ser debido al efecto de renormalización de la banda prohibida inducida [60]. El factor responsable de la renormalización de la banda prohibida se debe a la interacción de intercambio ($sp-d$) en los electrones de la banda y los electrones localizados (d) de Ag^+ . Después de la posible interacción de intercambio, habrá una modificación en la banda prohibida de las películas con diferente contenido de Ag y con referencia a ZnO [60]. En este caso, se encontró que el valor de E_g del ZnO decreció con la presencia de Ag hasta en un 5%, para la película de ZnO/Ag/5 (3.25 vs 3.10 eV, respectivamente).

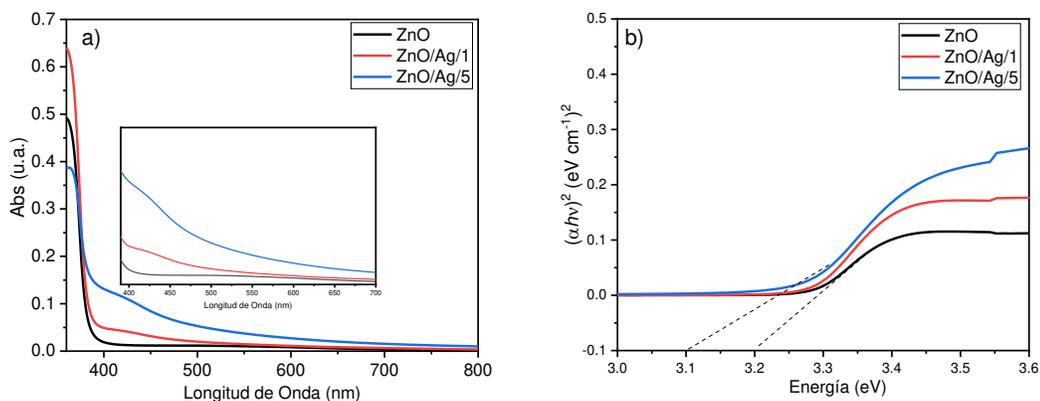


Figura 3.3. a) Curvas de UV-Vis de las muestras de ZnO dopadas con Ag, b) E_g de las películas de ZnO/Ag.

3.1.3. Morfología y textura de las películas ZnO/Ag.

Una de las características importantes a considerar en las películas es su morfología y textura, ya que la presencia de sitios activos está en función de la geometría observada en la morfología. De igual manera, la textura de las películas tiene influencia en la dispersión de la luz cuando estas son irradiadas, lo que afecta la actividad catalítica. Lo anterior, debido a que los materiales que presentan una morfología bien definida y organizada pueden ayudarnos a mejorar los parámetros fotoactivos [69,70]. En la Figura 3.4 a-d, se muestran las micrografías de las películas de ZnO, ZnO/Ag/0.5, ZnO/Ag/1 y ZnO/Ag/5. En todas las películas se observa que la presencia de Ag favorece un crecimiento de los granos, el cual se aprecia bien definido y con una organización más regular de los granos en la película de ZnO/Ag/5. Particularmente, en esta película, se forman partículas esféricas homogéneas, en comparación con las partículas observadas para el ZnO.

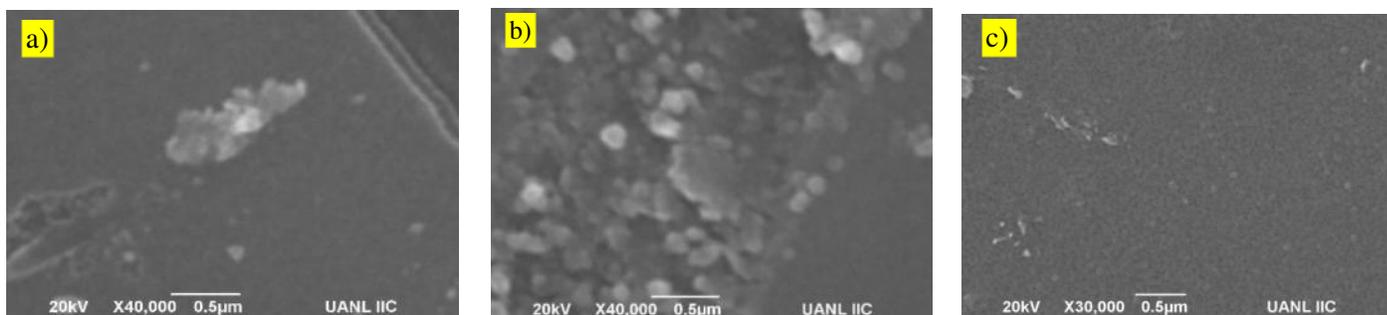


Figura 3.4. Imágenes de SEM para (a) ZnO, (b) ZnO/Ag/0.5 y (b) ZnO/Ag/5.

Para confirmar la presencia de Ag en las películas, se llevaron a cabo análisis de EDS y los resultados se muestran en la Tabla II. Con base a los porcentajes en peso obtenidos para cada uno de los elementos detectados, se puede decir que la composición química elemental de las películas corresponde únicamente a la presencia de Oxígeno, Zinc y Plata. Mientras que los porcentajes atómicos obtenidos corresponden principalmente a la fórmula del ZnO. En este caso, la cantidad de Ag detectada para la película ZnO/Ag/1 fue de 1.34% y finalmente en la película ZnO/Ag/5 la cantidad fue de 3.98%. Estos valores son similares a los valores reportados por los autores Omar A., Suresh Kumar. y Babita Kumari para películas preparadas bajo condiciones similares [70,72]. En nuestro caso en particular se puede observar, que los valores experimentales determinados no coinciden plenamente con los calculados, debido a que el análisis por EDS se realizó en zonas específicas o de manera puntual, lo que provoca variaciones en las mediciones. Adicionalmente, se ha reportado que cuando la cantidad detectada es menor a la experimental puede estar asociada con la pérdida de masa durante el proceso de depósito [71].

Table II. EDS de las películas ZnO, ZnOAg/1 y ZnO/Ag/5.

Elemento	ZnO		ZnO/Ag/1		ZnO/Ag/5	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
O	19.66	50	19.48	49.87	19.12	49.62
Zn	80.44	50	79.18	49.62	76.90	48.85
Ag			1.34	0.51	3.98	1.53

La Figura 3.5 muestra las imágenes obtenidas por AFM, donde se puede observar que la superficie de las películas está compuesta por pequeñas partículas con morfología en forma de esfera. Sin embargo, también se aprecia que, al aumentar la concentración de Ag, las partículas se aglomeran más y se obtiene una textura en la película más homogénea. Esto es debido a que los granos se fusionan y crecen en dirección perpendicular a la superficie del sustrato con incorporación de Ag, lo que provoca un mayor tamaño, un aumento de la porosidad y de la rugosidad en las películas [13,62].

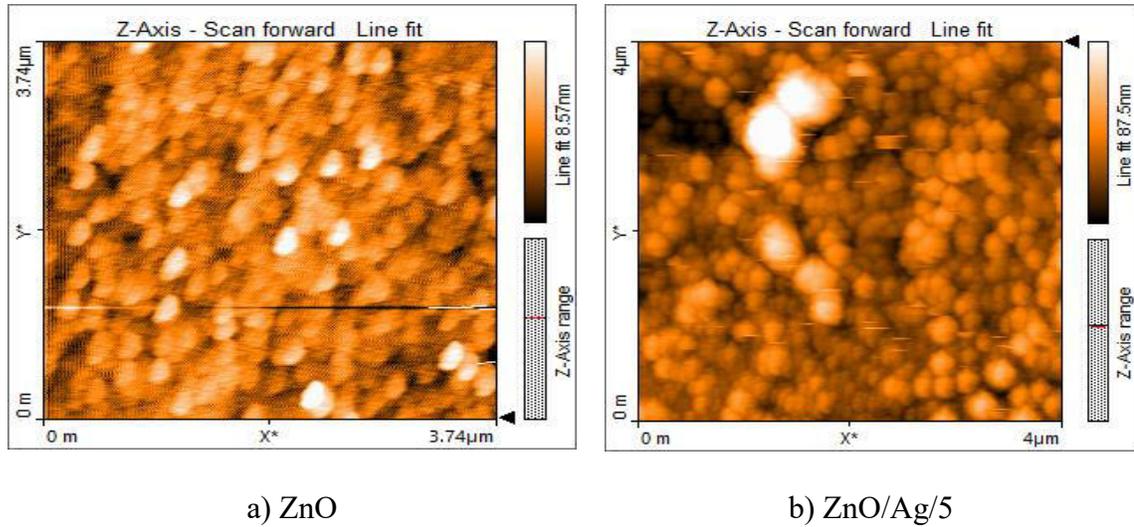


Figura 3.5. Imágenes de AFM para (a) ZnO y (b) ZnO/Ag/5.

La rugosidad de la cada una de las películas fue determinada a partir de las mediciones de AFM, mediante la media cuadrática (RMS). En la tabla III se muestran los valores de rugosidad de cada una de las películas depositadas, donde se puede observar que en el

caso de la película de ZnO, el valor de rugosidad fue de 1,10 nm, mientras que la película conteniendo la mayor concentración de Ag (5%), presento un valor de rugosidad de 9,92 nm. En este caso, se aprecia que el aumento de la cantidad de Ag provoca un incremento en la rugosidad de las películas, y que de acuerdo en lo reportado en bibliografía esto permitiría contar con un mayor número de sitios activos en las películas, lo que podría favorecer su eficiencia catalítica en procesos fotoinducidos [13]. Adicionalmente, el tener una mayor rugosidad permitirá una mayor absorción y dispersión de la luz en la superficie de las películas [61].

Tabla III. Valores de RMS de las películas.

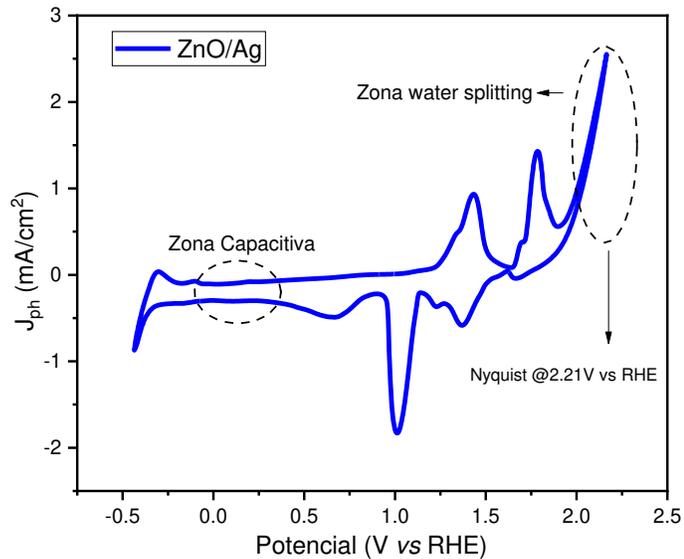
Películas	RMS (nm)
ZnO	1.10
ZnO/Ag/0.5	2.35
ZnO/Ag/1	2.62
ZnO/Ag/5	9.92

3.1.4. Propiedades y características Electroquímicas.

Con la finalidad de conocer las propiedades y características electroquímicas de cada una de las películas depositadas, se llevaron a cabo distintas mediciones utilizando una celda de tres electrodos, donde el contraelectrodo fue un electrodo de platino, como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl en una solución de 3 M y como electrodo de trabajo las películas preparadas. De igual manera, como electrolito se empleó una solución de NaOH 0.1 M. Para las pruebas de los materiales se utilizó un simulador solar como fuente de energía radiante.

En la Figura 3.6 se muestra la curva de voltamperometría cíclica de ZnO/Ag, la cual fue obtenida en el intervalo comprendido entre -0.5 y 2.25 V vs RHE. En esta Figura se indica

la zona capacitiva en la cual no hay presencia de corriente farádica por lo que esta es la zona más adecuada para llevar a cabo las pruebas de Mott-Schottky. Así mismo, se indica la zona en la cual se rompe la molécula del agua (*water-splitting*), donde se realiza el análisis de la resistencia a la transferencia de carga (Diagramas de Nyquist), que en este caso se llevó a cabo a un potencial de 2.2 V vs RHE.



3.6. Voltamperometría cíclica del ZnO/Ag.

La Figura 3.7 (a) muestra el comportamiento de la resistencia a la transferencia de carga de cada una de las películas, a través de los diagramas de Nyquist. De acuerdo con los resultados obtenidos, es notorio que el radio del semicírculo de la película de ZnO es mayor al de los semicírculos que presentan las películas ZnO/Ag, lo que indica que la presencia de la plata disminuye la resistencia a la transferencia de carga, mejorando las propiedades eléctricas y de transporte de carga haciendo el sistema PEC más eficiente. Por otro lado, la Figura 3.7 (b) muestra el diagrama de fase de Bode de cada una de las películas, donde se observaron picos de fase en el rango de frecuencia de 10 a 300 Hz. En todas ellas, la magnitud del ángulo de fase permanece constante en la vecindad de 10–50°,

con cambios hacia frecuencias más bajas. El cambio de ángulo de fase puede originarse a partir de una mayor movilidad del portador, reduciendo la resistencia de la transferencia de carga en presencia de un mayor contenido de Ag [67,73]. Por otro lado, a partir de los diagramas de fase de bode, se determinó la vida útil de los electrones en cada una de las películas, parámetro que fue estimado utilizando la siguiente ecuación: $\tau_e = 1/2\pi f_{max}$ [74], donde f_{max} es la frecuencia máxima de los picos de frecuencia media en los diagramas de fase de Bode. En la tabla IV se muestran los valores de vida útil obtenidos, donde se observa que al incrementar el contenido de Ag en las películas se tienen valores más grandes de vida útil del electrón. En este caso la película conteniendo 5% de Ag incremento en 8 veces la vida útil del electrón comparada con la película de ZnO. Es decir, la presencia de Ag favorece una vida útil y una tasa de difusión mayores, permitiendo contar con películas que pudieran presentar mejores eficiencias de fotoconversión. Esto puede explicarse por el hecho de que las películas de ZnO/Ag obtuvieron una buena cristalinidad, manteniendo la estructura cristalina del ZnO, lo que es útil para aumentar la tasa de transporte de electrones y la eficiencia PEC [74].

Tabla IV. Valores de vida útil del electrón de las películas.

Películas	τ_e (milisegundos)
ZnO	0.55
ZnO/Ag/0.5	0.80
ZnO/Ag/1	1.70
ZnO/Ag/5	4.54

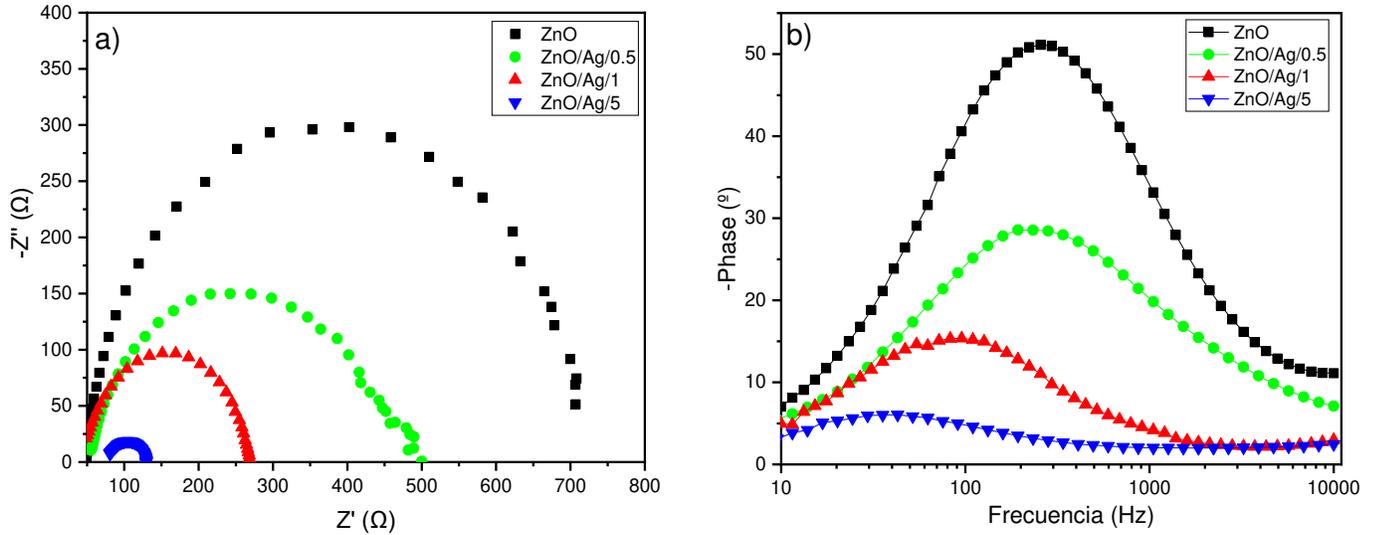


Figura 3.7. Diagrama de Nyquist (a) y diagrama de fase de bode (b) de ZnO/Ag.

Por otro lado, mediante el estudio de la zona capacitiva (acumulación de cargas) fue posible determinar la naturaleza semiconductor de cada una de las películas. En la Figura 3.8 se muestra las curvas de Mott-Schottky de las películas de ZnO/Ag, donde se observa que todos los fotocatalizadores presentan una pendiente positiva, por lo que estamos en presencia de materiales de naturaleza tipo-*n*. Es decir, todas estas películas estarán consideradas como donadoras de electrones, lo que favorecerá la reacción de producción de hidrógeno, así como presentar una mayor densidad de fotocorriente.

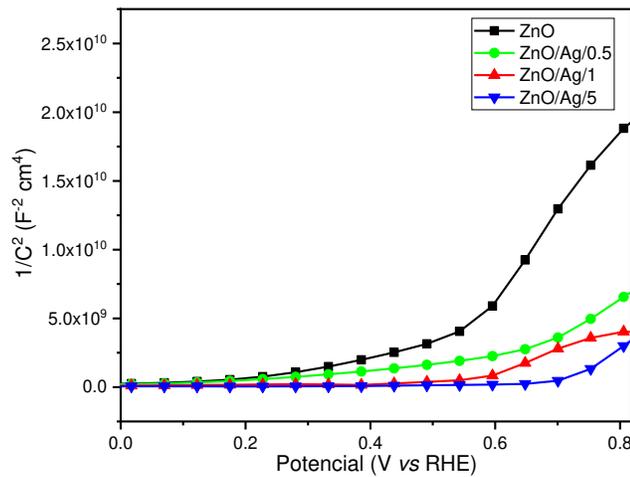


Figura 3.8. Mott-Schottky de las películas de ZnO/Ag.

Así mismo, se logró determinar los valores de potencial de banda plana, los cuales se indican en la Tabla V y que de acuerdo con los resultados obtenidos la película conteniendo la mayor cantidad de Ag es la que presenta la mayor cantidad de electrones en la banda de conducción. Lo anterior se corrobora con los valores de densidad de portadores de cargas determinados a partir de las teorías electromagnéticas y la ecuación de Poisson, la cual permite conocer la relación entre la capacitancia y la densidad de portadores de cargas: $N_d = (2/q * \epsilon * \epsilon_0) [d(1/C^2)/dv]^{-1}$ [75], Donde: q -representa la carga del electrón, ϵ -representa la permitividad del material, ϵ_0 -representa la permitividad eléctrica en el vacío y el elemento diferencial en la ecuación representa el valor de la pendiente de la curva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V, los cuales varían de 5.4×10^{18} a $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para el ZnO y ZnO/Ag/5, respectivamente [76,77]. Cuando la densidad de donadores es mayor hay una mayor concentración de portadores de carga, lo que está relacionado con una mayor conductividad en la muestra. El incremento en la densidad de donadores permite que exista un campo eléctrico más intenso en la interfaz semiconductor-electrolito, lo cual mejora la eficiencia del transporte de electrones y huecos en las regiones externas del electrodo, siendo esto favorable para su desempeño fotocatalítico [78,79].

Tabla V Densidad de donadores y Flat band.

Películas	Flat band E_{FB} (V)	Densidad de donadores N_d (cm^{-3})
ZnO	0.500	5.4×10^{18}
ZnO/Ag/0.5	0.550	1.3×10^{20}
ZnO/Ag/1	0.600	1.41×10^{20}
ZnO/Ag/5	0.750	2.0×10^{20}

Adicionalmente, a partir de la ecuación de Poisson, se logró obtener los valores de capa de agotamiento y los valores de longitud de Debye, para cada una de las películas estudiadas, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.9a y en la Figura 3.9b. La importancia de conocer estos dos parámetros es debido a que están relacionados con la interfase semiconductor/electrolito y el movimiento de las cargas, lo que permitirá inferir el comportamiento de las películas en su uso en procesos fotoelectroquímicos. La región de agotamiento se denomina así porque se forma a partir de una región conductora mediante la eliminación de todos los portadores de carga. En este caso, la determinación de los valores de capa de agotamiento se llevó a cabo utilizando la siguiente ecuación: $w = [2 * \epsilon * \epsilon_0 (V - V_{FB}) / e_0 N_d]$ [60,79], V -potencial aplicado, V_{FB} -Potencial de banda plana.

Por otro lado, la longitud de Debye, L_D , es la dimensión sobre la cual el campo eléctrico local afecta la distribución de los portadores de cargas libres. Es decir, es una medida del efecto electrostático neto de un portador de carga en una solución que se calcula mediante la siguiente ecuación: $L_D = [\epsilon * \epsilon_0 * KT / e^2 * N_d]^{1/2}$ [80]. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que ambos parámetros disminuyen al aumentar la concentración de Ag en las películas. Lo anterior, beneficia la reducción de la resistencia al transporte de carga. Así mismo, el tiempo de tránsito de portadores de cargas a través de la capa de agotamiento es proporcional al cuadrado de la longitud de Debye, por lo tanto, un valor de longitud de Debye menor indicará un menor tiempo de tránsito de carga a través de la capa agotamiento y una probabilidad más baja de recombinación de cargas [79,81]. En este caso, estos resultados permiten reafirmar que la presencia de Ag favorecerá la actividad catalítica de las películas al ser utilizadas en los diversos procesos fotoinducidos.

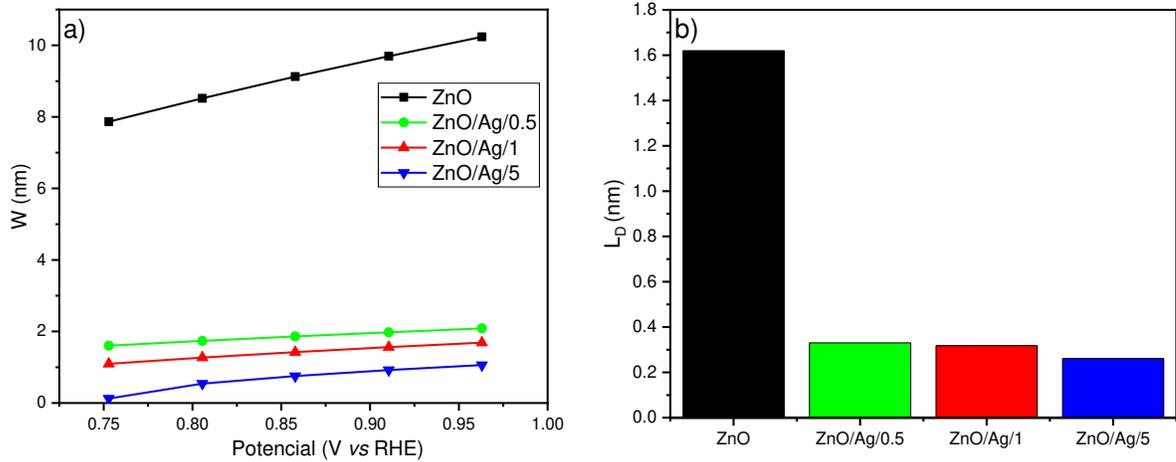


Figura 3.9. (a) Capa de agotamiento y (b) Longitud de Debye de ZnO/Ag.

La cantidad de fotocorriente generada por cada una de las películas fue determinada mediante las pruebas de cronoamperometría (pruebas *on-off*) realizadas en el potencial de equilibrio. En la Figura 3.10 podemos observar que al encender la lámpara la cantidad de fotocorriente se incrementa debido a la activación del material y al apagar la luz disminuye por el relajamiento de los electrones. Estos resultados nos brindan información sobre los procesos de recombinación de carga que tienen lugar en las películas, lo que tendrá un efecto importante en su actividad catalítica ya que una mayor separación de cargas evitará el proceso de recombinación y por lo tanto se tendrá una mayor eficiencia.

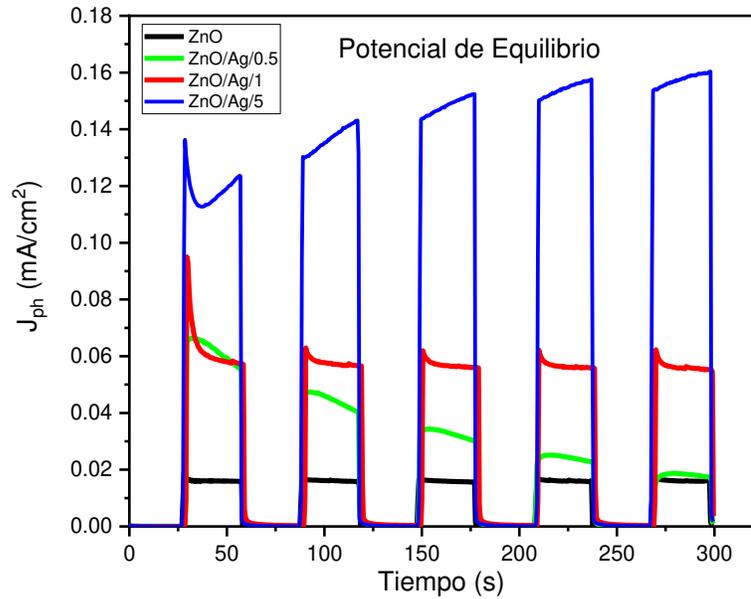


Figura 3.10 Cronoamperometría de las películas con respecto al tiempo y el potencial. De acuerdo con lo observado en la Figura, las películas de ZnO con Ag al 1 y 5 % presentaron una respuesta de fotocorriente constante que aumenta ligeramente por la concentración de Ag. Esto es debido a que como se mencionó anteriormente la presencia de la Ag favorece la existencia de una mayor cantidad de donadores de carga que provoca una alta población de electrones en la banda de conducción [29]. De esta manera, debido a una alta población de electrones en comparación con la deficiencia de huecos, la mayoría de los portadores de carga migran del electrodo de trabajo al contraelectrodo, generando una fotocorriente oxidativa. Adicionalmente, el comportamiento de las curvas permitió conocer la estabilidad de las películas, lo cual se relacionó con el proceso de recombinación que estas presentan y que se vio disminuido por la presencia de la Ag [82,83].

3.1.5. Producción de Hidrógeno empleando películas de ZnO/Ag.

Cada una de las películas de ZnO/Ag depositadas sobre vidrio no conductor mediante el método de spin-coating fueron utilizadas fotocatalizadores para la producción de hidrógeno bajo luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Los resultados obtenidos indicaron que la máxima producción se alcanzó para la película de ZnO/Ag/5, logrando obtener una cantidad 5 veces mayor que la conseguida con el ZnO (30 μmoles vs 6 μmoles), ver Figura 3.11. Lo anterior, es debido a la presencia de Ag, ya que provoca una mejor absorción de luz, un mejor transporte de cargas y una disminución considerable en la recombinación, parámetros que fueron analizados y discutidos en secciones anteriores. En conclusión, la presencia de Ag provoca un mayor movimiento de cargas en el fotoánodo hacia el cátodo incrementando la cantidad de sitios activos y aumentando la formación de pares hueco-electrón. Esto fomentaría las reacciones de óxido-reducción promoviendo una mayor evolución de H_2 en el cátodo [84,85,86].

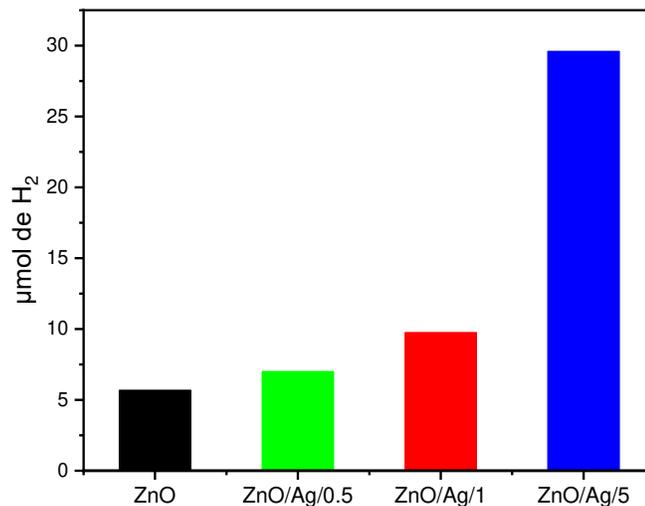


Figura 3.11. Pruebas fotocatalíticas de hidrógeno empleando los materiales de ZnO y ZnO/Ag.

De acuerdo con lo anteriormente discutido en las secciones anteriores, se determinó el importante papel que tienen las películas de ZnO/Ag como material activo para la

producción de hidrógeno mediante fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. En este caso, la presencia de Ag favoreció la existencia de sitios activos mejorando la transferencia de carga y evitando la recombinación del par hueco-electrón. Además, se encontró que la presencia de Ag no afectó la estructura cristalina hexagonal de ZnO, sugiriendo que este elemento metálico pudiera estar localizado en el interior de la estructura. Por otra parte, se determinó que al incorporar una cantidad de 5% de Ag, se tiene un crecimiento bien definido y una organización más regular de los granos en las películas. Lo anterior provocó una modificación en la rugosidad de las películas debido a la presencia del Ag, aumentando los sitios activos, y mejorando la absorción de luz por la dispersión en la superficie de las películas, con lo que se logró una mayor eficiencia fotocatalítica en la producción de Hidrógeno. Finalmente, el análisis electroquímico reveló que a medida que aumenta el contenido de Ag, se incrementa la densidad de los donantes y disminuye la resistencia a la transferencia de carga, lo que mejora las propiedades eléctricas y de transporte de carga. Es decir, las películas de ZnO/Ag presentan una mayor eficiencia en los sistemas PEC en comparación con las películas de ZnO. Cuyo comportamiento es similar al observado en los sistemas fotocatalíticos, donde las películas de ZnO/Ag presentaron una mayor generación de Hidrógeno, debido a que la presencia de Ag está disminuyendo la recombinación y aumentando la separación del par electrón-hueco.

3.2. Películas delgadas de ZnO/Al depositadas por el método spin-coating.

3.2.1. Identificación de fases en ZnO/Al mediante difracción de rayos-X.

La estructura cristalina y los valores de los diferentes parámetros estructurales de las películas de ZnO/Al se determinaron a partir de los espectros de difracción de rayos X, los cuales se muestran en la Figura 3.12. En todos ellos, se observa la presencia de picos de difracción bien definidos a 31.91° , 34.46° , 36.30° , 56.76° y 68.09° en 2θ . Estos picos corresponden perfectamente con la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO y están vinculados a los planos (100), (002), (101), (102), (210), (103), (200) y (212), respectivamente (JCPDS 01-079-0208) [59]. Lo anterior refleja la naturaleza policristalina de las películas, de manera similar a lo reportado por otros autores durante la preparación de películas de la misma naturaleza preparadas por el método de pirólisis por aerosol de manera continua (CoSP) [15,20,87]. Sin embargo, contrario a lo reportado, donde la presencia de Al provoca un aumento en la cristalinidad de las películas, en nuestro caso, cuando la concentración de Al aumenta en ZnO/Al, la intensidad de los picos disminuye, en comparación con la película delgada de ZnO. La incorporación de Al podría reducir la proporción de Zn en la película, disminuyendo la difusividad de ZnO y suprimiendo el crecimiento de grano, causando un deterioro de la cristalinidad en las películas de ZnO debido a la incorporación de defectos en la estructura cristalina [8,20,21,25,88,89,90]. Lo anterior, se evidencia por las variaciones observadas en los parámetros de celda, los cuales disminuyen ligeramente, así como el ligero desplazamiento del plano (101) hacia ángulos menores, con respecto a los valores presentados por la película de ZnO, tal y como se muestra en los datos reportados en la Tabla VI. Así mismo, se aprecia que la densidad de dislocación presenta un ligero

aumento conforme se incrementa la cantidad de Al en las películas. La reducción en los parámetros de celda se puede atribuir al radio iónico más pequeño de Al^{3+} (0.53 Å) en comparación con el de Zn^{2+} (0.74 Å) [21], ya que la distancia de los enlaces se afecta. Adicionalmente, se observa que los parámetros de celda del ZnO son diferentes a los teóricos (3.2498 Å), lo que corrobora la presencia de defectos en la estructura cristalina de la película. Estos defectos resultan en la deformación de la celda provocada por la incorporación de Al, y que está relacionada con la densidad del límite de grano, que aumenta a medida que incrementa también el contenido de Al. Es decir que el tamaño de grano se reduce, acrecentando el número de límites de grano por unidad de volumen, lo que resulta en una deformación más significativa [20,91]. De igual manera, se aprecia un ensanchamiento de los picos como consecuencia de la disminución en el tamaño de partícula de las películas de ZnO/Al en comparación con la película del ZnO [20,90].

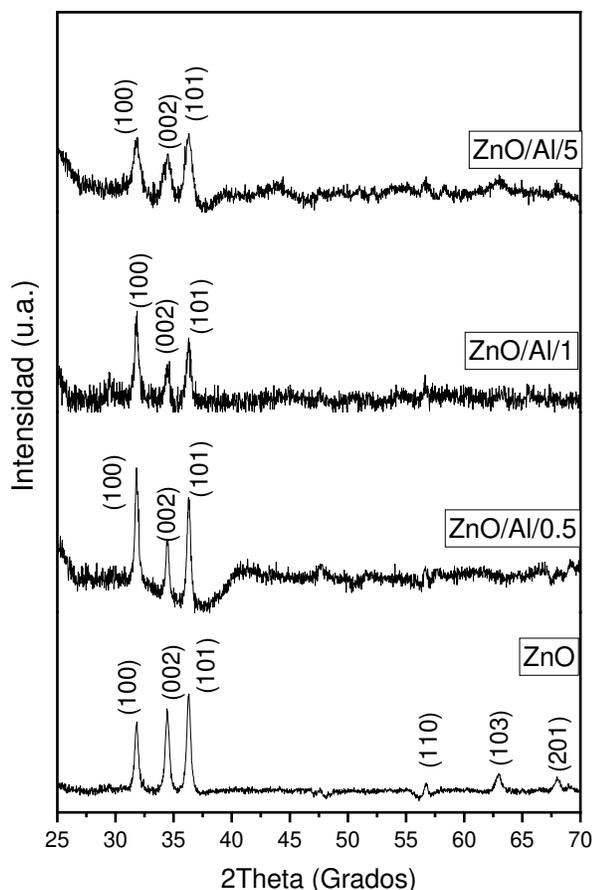


Figura 3.12. Difracción de rayos-x de las películas delgadas ZnO y ZnO/Al (101) (01-079-0208).

Table VI. Parámetros estructurales calculados a partir del difractogramas de rayos-x.

Películas	Tamaño de Cristal (D) (101)	Ángulo 2Theta (101)	Densidad de dislocaciones (nm) ⁻²	a (Å)	c (Å)
ZnO teórico	-	-	-	3.2498	5.2060
ZnO	20.38	36.32	0.00235	3.2450	5.2030
ZnO/Al/0.5	20.10	36.30	0.00242	3.2438	5.1970
ZnO/Al/1	19.57	36.29	0.00261	3.2432	5.1990
ZnO/Al/5	12.06	36.28	0.00687	3.2443	5.2010

El comportamiento del tamaño de cristalito y la densidad de dislocaciones de las películas de ZnO/Al se muestra en la Figura 3.13. En este caso se observa que al disminuir el

tamaño de cristalito la densidad de dislocaciones aumenta debido al incremento del Al en las películas. Así mismo la disminución del tamaño de cristalito provoca un incremento en la superficie de las películas, lo que es benéfico para mejorar su actividad catalítica en procesos fotoinducidos.

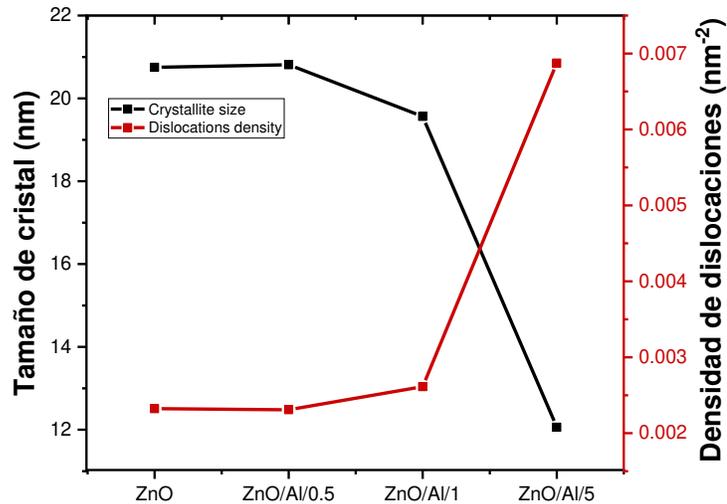


Figure 3.13. Tamaño de cristal y densidad de dislocación.

3.2.2. Espectros de absorción UV-Vis y valores de E_g de las películas de ZnO/Al.

Mediante la técnica de UV-Vis fue posible obtener los espectros de cada una de las películas de ZnO/Al, las cuales se muestran en la Figura 3.14 (a). El borde de la banda de absorción de las películas de ZnO y ZnO/Al se observa alrededor de 390 nm, lo que daría como resultado un valor de E_g cercano a 3.17 eV utilizando a la ecuación de Planck $E_g = 1240/\lambda$ [21,90]. Sin embargo, con la finalidad de obtener un valor de E_g más real, se utilizó la ecuación de Tauc: $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$, donde A es una constante y E_g es el band-gap [21]. En este caso, los valores de la banda prohibida de energía son 3.20 eV para ZnO y los valores de 3.15, 3.10 y 3.00 eV para ZnO/Al/0.5, ZnO/Al/1 y ZnO/Al/5, respectivamente. Es notorio que al incrementar la cantidad de Al el valor de E_g disminuye, lo cual se atribuye a la fuerte interacción de intercambio $sp-d$ entre los electrones de la

banda de ZnO y los electrones localizados en el orbital d de los iones Al que sustituyen a los iones Zn^{2+} [90].

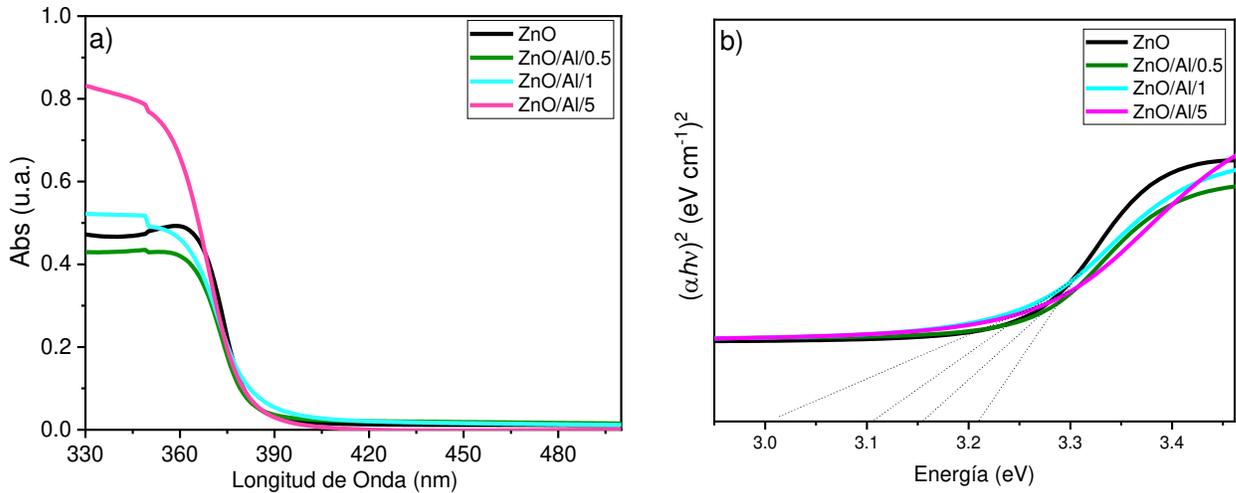


Figura 3.14. a) Curvas de UV-Vis de las muestras de ZnO/Al, b) Band-Gap de las películas de ZnO/Al.

3.2.3. Textura de las películas ZnO/Al.

Las micrografías de AFM muestran pequeñas partículas con morfología esférica depositadas en la superficie de las películas tal y como se observa en la Figura 3.15. De igual manera, se aprecia que hay acumulación de partículas en la superficie y que esta es mayor a medida que se incrementa la cantidad de Al en las películas. Lo anterior provoca un crecimiento de grano perpendicular en la superficie tal y como ha sido reportados por diversos autores [13,72,92]. A su vez, el crecimiento del grano causado por el contenido de Al modifica la rugosidad de la película, lo que es favorable para aumentar la presencia de sitios activos. En este caso, los valores de rugosidad de las películas de ZnO/Al obtenidos por AFM se muestran en la Tabla VII. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de Al, el valor de rugosidad aumenta en un 30% para la película conteniendo 5% de Al. Este resultado es importante porque la modificación de la

rugosidad reduce la dispersión de la luz en la superficie de la película mejorando su absorción [61]. Además, se presenta un aumento en el contacto superficial en las películas ZnO/Al, lo que permite un incremento en el número de sitios activos, lo que provocaría una mejora en la actividad fotocatalítica en las películas [13].

Tabla VII. Valores de RMS de las películas.

Películas	RMS (nm)
ZnO	1.10
ZnO/Ag/0.5	1.30
ZnO/Ag/1	1.45
ZnO/Ag/5	1.60

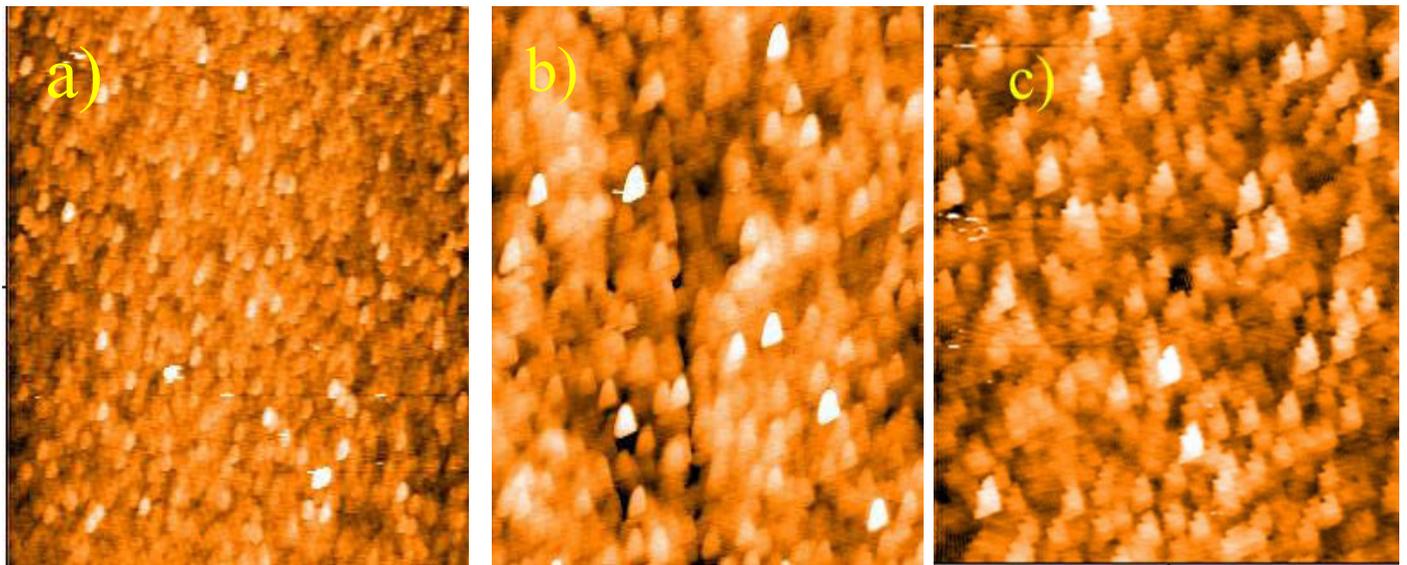
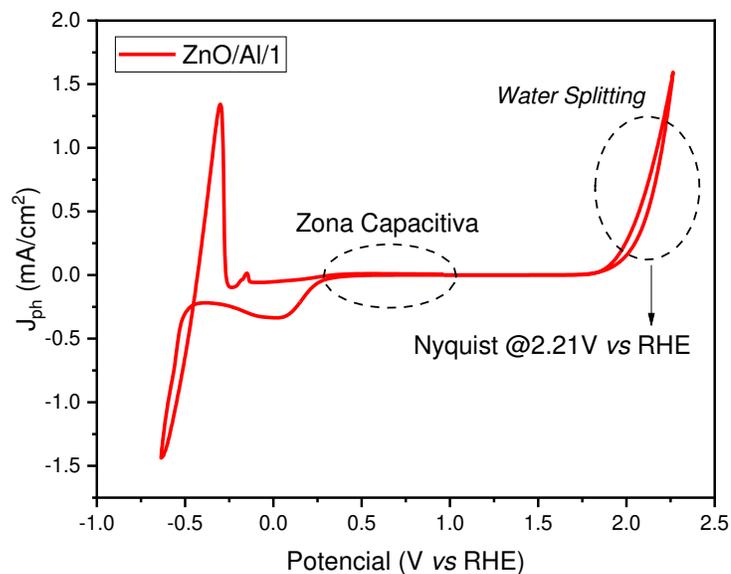


Figure 3.15. AFM images for (a) ZnO film, b) ZnO/Al/0.5, and c) ZnO/Al/5.

3.2.4. Propiedades y características Electroquímicas.

La Figura 3.16 muestra la voltamperometría cíclica de las películas de ZnO/Al. En este caso, se determinó que el intervalo comprendido entre 0 y 0.5 V vs RHE sería la zona adecuada para llevar a cabo las pruebas de Mott-Schottky. De igual manera, se establecieron las zonas de análisis importantes, como la resistencia a la transferencia de

carga o curvas de Nyquist, el cual se realizó a un potencial de 2.21 V vs RHE ubicado en la zona donde ocurre la reacción de *water-splitting*. A diferencia de lo observado en la voltamperometría de las películas ZnO/Ag, en este caso no se observan picos de oxidación de Al antes del *onset potential* o potencial de corte, donde aumenta la corriente farádica y comienza a producirse la reacción de *water splitting* la cual en las películas de ZnO/Al se produce a 1.8 V vs RHE, tal y como se aprecia en la curva voltamperometría de la película ZnO/Al/1.



3.16 Voltamperometría cíclica del ZnO/Al.

Por otro lado, la incorporación de Al en las películas de ZnO/Al provocó una disminución significativa en las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica (IES). Lo anterior causó la variación de la resistencia a la transferencia de cargas en las películas, encontrado que el ZnO/Al/5 presentó la menor transferencia de cargas reflejada en un semicírculo con radio más pequeño mientras que la película de ZnO mostró un radio de semicírculo mayor. Este resultado permite inferir que las películas de Al con baja resistencia presentarán una mayor cantidad de fotocorriente, lo cual es antruido a que se

tendrá una conductividad mejorada, que da como resultado una reducción de la barrera de transferencia de carga (e^-) en la interfase electrodo /electrolito, en las películas con Al en comparación con las películas de ZnO [15].

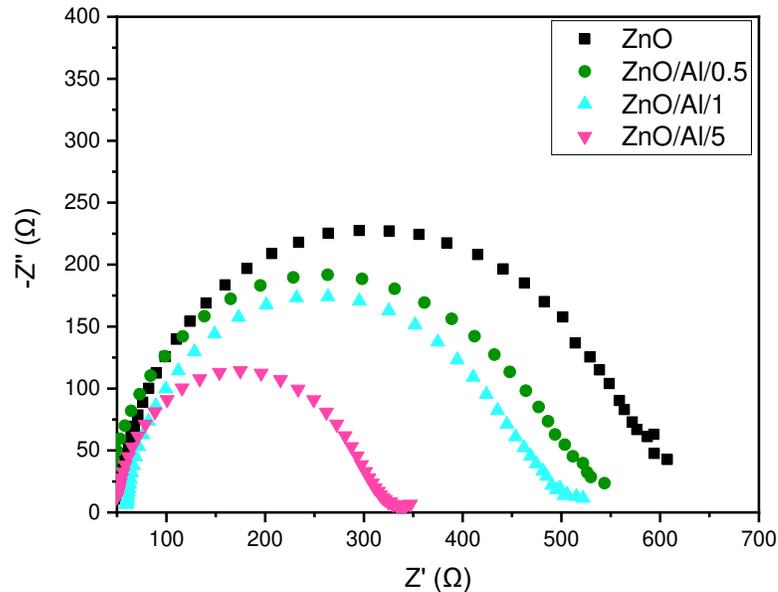


Figura 3.17. Diagrama Nyquist de las películas de ZnO/Al.

La naturaleza semiconductor de las películas ZnO/Al se determinó mediante el análisis de las curvas de Mott-Schottky, las cuales se muestran en la Figura 3.18. De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis realizado en el intervalo comprendido entre 0 y 0.5 V vs RHE, se corroboró que las películas de ZnO/Al son semiconductores Tipo-*n*. Así mismo, se determinaron los valores del potencial de banda plana, los cuales se indican en la Tabla VIII. En esta misma Tabla se reportan los valores calculados de la densidad de donadores, observando que a medida que se incrementa la cantidad de Al en las películas también se incrementa la cantidad de donadores, alcanzando un valor máximo de 9.0×10^{20} para la película ZnO/Al/5. Así como también los valores de Debye los cuales indican que al aumentar la cantidad de Al en las películas se tendrá un menor tiempo de tránsito de

carga a través de la capa agotamiento, lo que generará una probabilidad más baja de recombinación de cargas [83,85].

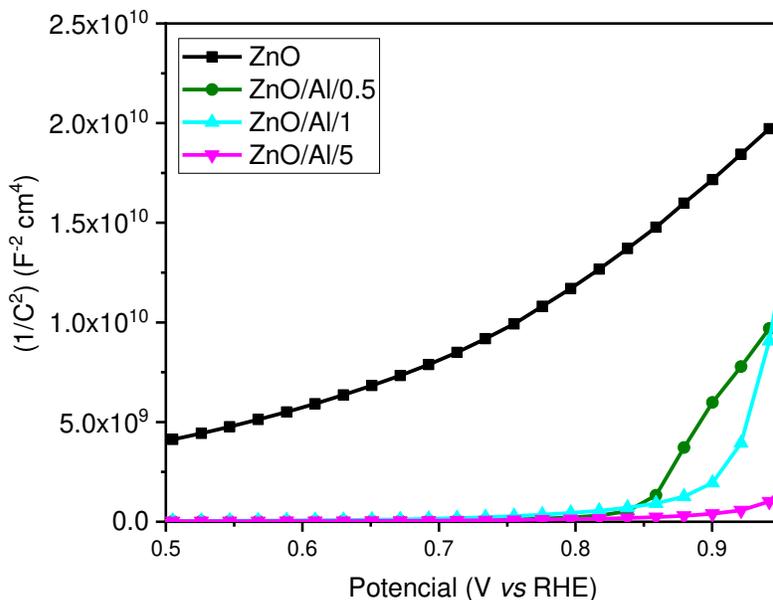


Figura 3.18 Mott-Schottky de las películas de ZnO dopadas con Al.

Tabla VIII. Flat band y densidad de donadores.

Películas	Flat band E_{FB} (V)	Densidad de donadores N_d (cm^{-3})
ZnO	0.500	5.4×10^{18}
ZnO/Al/0.5	0.65	1.3×10^{20}
ZnO/Al/1	0.8	2.2×10^{20}
ZnO/Al/5	0.9	9.0×10^{20}

De igual manera, a partir de los datos obtenidos del análisis de Mott-Shottky, se calcularon los valores de la capa de agotamiento, los cuales se muestran en la Figura 3.19. Se aprecia que la capa de agotamiento disminuye a medida que el contenido de Al incrementa en las películas. Lo anterior, indica que hay un mejoramiento en las propiedades eléctricas y de transporte de cargas en las películas, lo que favorecerá la actividad catalítica de estas en procesos fotoinducidos.

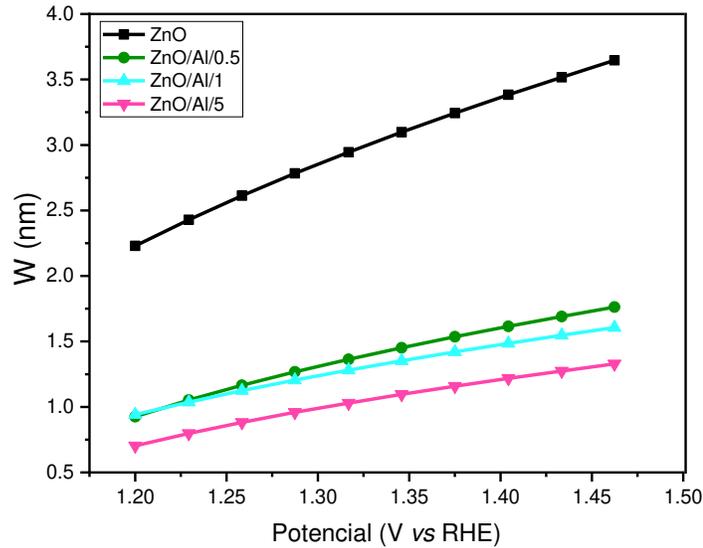


Figure 3.19. Capa de Agotamiento de ZnO dopado con Al.

En la Figura 3.20 se puede observar el comportamiento de las curvas de cronoamperometría fotoelectrocatalítica de las películas de ZnO/Al. Estos análisis permitieron determinar la cantidad de fotocorriente generada por cada una de las películas, durante las pruebas *on-off*. De acuerdo con los resultados obtenidos se observó una densidad de fotocorriente constante, alcanzando hasta 0.5 mA/cm^2 como máximo para la película ZnO/Al/5 durante el tiempo que se corrió la prueba (300 seg). En este caso se observa que al aumentar la cantidad de Al la estabilidad de la fotocorriente generada en las películas se ve ligeramente afectada. En particular, se observa una densidad de fotocorriente de 0.1 mA/cm^2 para la película de ZnO, pero con la incorporación de Al esta va aumentando a 0.15, 0.3 y 0.5 mA/cm^2 aproximadamente, para las películas de ZnO/Al/0.5, ZnO/Al/1 y ZnO/Al/5, respectivamente. Como puede apreciarse la densidad de fotocorriente alcanzada es 6 veces mayor que la película de ZnO. Lo anterior, es debido a la presencia del Al, ya que influye en la captura de luz y disminuye el tamaño de

cristalito, lo que mejora la separación del par hueco-electrón para aumentar la densidad de fotocorriente [94,95]. Adicionalmente, la presencia de Al genera un campo eléctrico, que se produce en la interfase del electrodo, lo que contribuye a la separación del par hueco-electrón y por lo tanto se tiene una menor recombinación [29,91,93].

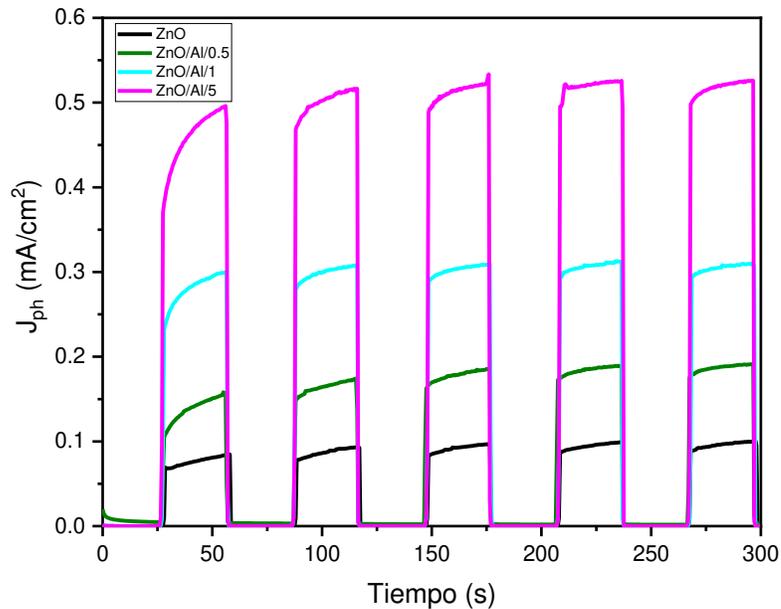


Figura 3.20. Cronoamperometría de las películas con respecto al tiempo y el potencial.

El decaimiento del potencial en circuito abierto (*OCPD*) permitió conocer la vida útil de los electrones durante el proceso fotoelectroquímico, el cual se llevó a cabo al apagar la iluminación de la lámpara cuando el sistema está en equilibrio y luego monitorear la variación de fotovoltaje (V_{oc}) en función del tiempo. Así mismo, esta prueba permitió evaluar la separación del par hueco-electrón y corroborar la naturaleza semiconductor del material (en este caso tipo-*n*). La ecuación para determinar la vida útil de los electrones a partir de la variación de fotovoltaje es la siguiente: $\tau = (K_B/e) * (dV_{oc}/dt)^{-1}$ [96], donde τ , es la vida útil del electrón, K_B , es la constante de Boltzmann, T , es la temperatura, e , es la carga de un solo electrón, V_{oc} , fotovoltaje en el tiempo t .

La Figura 3.21 (a) muestra las curvas de *OCPD* de las películas de ZnO/Al, en las cuales se pueden observar los potenciales de circuito abierto, que en este caso fue de 0,52 V vs RHE, para la película de ZnO, mientras que para la película de ZnO/Al/5 fue 0.4 V vs RHE. Esta diferencia se atribuyó al aumento en la cantidad de fotoelectrones inyectados en ZnO/Al/5 lo que hace que el nivel de Fermi sea más negativo, provocando una mejor absorción de luz y una disminución del *band-gap*, así como una disminución de la recombinación del par hueco-electrón [97,98]. También se puede observar que cuando se deja de irradiar las películas, comienza un lento decaimiento de los electrones recuperando su estado inicial en la oscuridad. En este caso la película ZnO presenta un decaimiento más rápido comparado con las películas ZnO/Al, producto de la rápida recombinación del par hueco-electrón que experimentan las películas que no contienen Al. De esta manera, la película ZnO/Al/5 es la que presenta un decaimiento más lento, lo cual permite una mayor generación de fotocorriente.

La Figura 3.21 (b) representa la variación de la vida útil de los electrones en función del potencial aplicado obtenidas a partir de las curvas de *OCPD*. De acuerdo con los resultados obtenidos, los cuales muestran un aumento en la vida útil de los electrones para ZnO/Al, se puede apreciar que la presencia de Al favorece la vida útil de los electrones durante el proceso electroquímico, siendo mayor para la película que contiene 5% de Al. Es importante mencionar que una alta vida útil de electrones acompañada de un *OCPD* lento es indicativo de que se tendrá una baja recombinación del par hueco-electrón principalmente asociada con las siguientes rutas: 1) Recombinación de electrones acumulados en la banda de conducción y 2) Recombinación de electrones inyectados del electrolito al material [97,98].

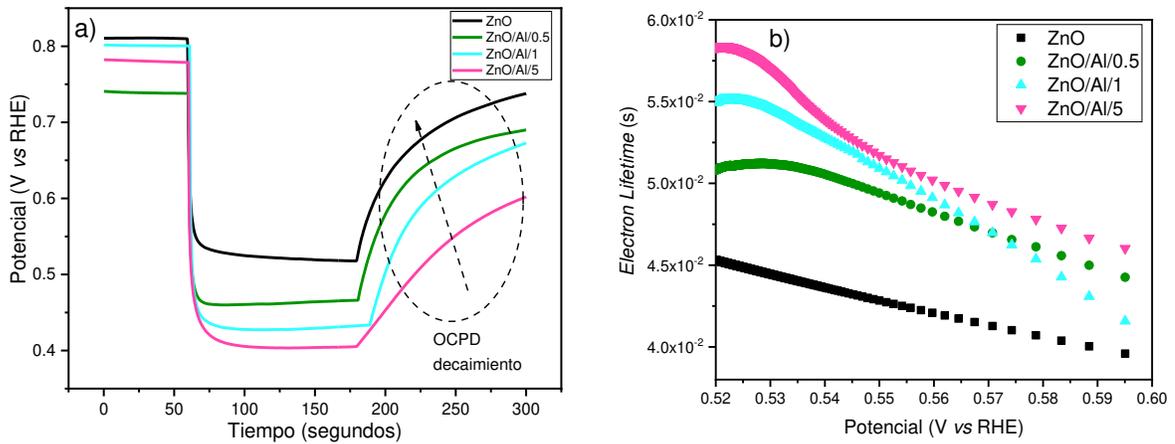


Figura 3.21. OCPD y Tiempo de vida del electrón.

Adicionalmente, mediante las curvas de OCPD fue posible obtener la constante de la tasa de recombinación (K_r) para cada una de las películas evaluadas, utilizando la siguiente ecuación: $(E_t - E_{ph}) / (E_0 - E_{ph}) = 1 - \exp(-K_r \cdot t)$ [97], donde E_t es el potencial en cualquier momento durante el proceso de decaimiento, E_0 es el potencial de estado fotoestable, E_{ph} , el potencial de estado estable en condiciones de oscuridad. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IX, los cuales corroboran que la presencia de Al en las películas disminuye el proceso de recombinación, ya que en este caso se observa que al incrementar en 5% la cantidad de Al la constante de recombinación tiene un valor 22% menor al valor de la constante de la película ZnO.

Tabla IX Constantes de recombinación.

Películas	K_r (s^{-1})
ZnO	1.27×10^{-3}
ZnO/Al/0.5	1.18×10^{-3}
ZnO/Al/1	1.05×10^{-3}
ZnO/Al/5	9.94×10^{-4}

De esta manera, se determinó que las películas que contienen Al presentan un mejor flujo de electrones, y a su vez un aumento de la vida útil del electrón y un mayor rendimiento en la celda PEC debido a la acumulación de más portadores de cargas.

Por otra parte, se determinó la eficiencia de conversión de fotones a corriente incidente (*IPCE*) de las películas ZnO/Al a partir de las curvas registradas en el intervalo de longitud de onda de 300 nm a 700 nm a 1.23 V vs RHE. Este parámetro se calculó utilizando la siguiente ecuación $IPCE (\%) = (1240J_{\lambda}/\lambda P_{\lambda}) * 100$ [98], donde: J_{λ} es la densidad de fotocorriente, λ es la longitud de onda de la luz y P_{λ} es la intensidad de la luz monocromática. De acuerdo con los resultados obtenidos, se encontraron valores de 14.1, 28.3, 42.4 y 70.8%, para ZnO, ZnO/Al/0.5, ZnO/Al/1 y ZnO/Al/5, respectivamente, ver Figura 3.22. Estos valores indican que las películas de ZnO/Al presentan una fuerte absorción no solamente en la región UV sino también en la región visible, debido al fenómeno de transporte de carga acelerado, que tiene relación con la conductividad de las películas y además reduce la recombinación del par hueco-electrón [59,99].

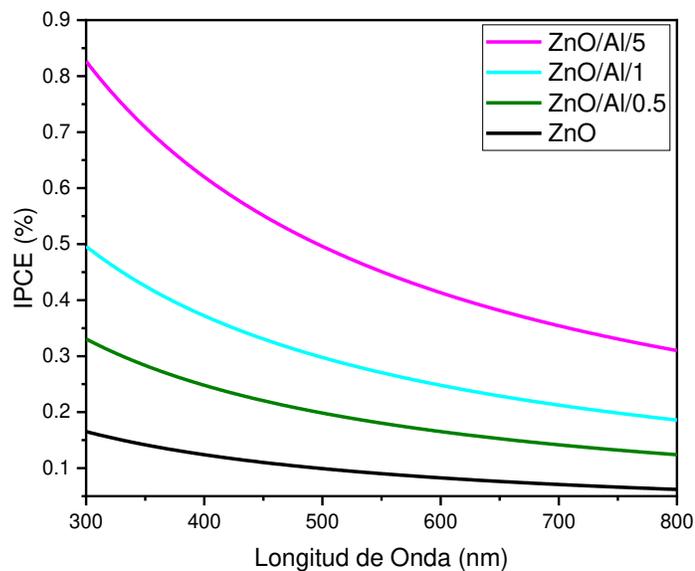


Figura 3.22. Espectros de eficiencia de conversión de fotones a corriente incidente (*IPCE*) de ZnO y ZnO/Al.

Buscando corroborar la eficiencia de conversión energética, se calculó el parámetro *STH* (conversión de energía solar a hidrógeno), el cual permite conocer la cantidad de energía

química producida como consecuencia de la energía irradiada en las películas [100]. Los valores de *STH* para cada una de las películas se muestran en la Tabla X, y estos fueron calculados a partir de la siguiente ecuación $STH (\%) = [H_2(mmolH_2s^{-1}) * \Delta G(237kJmol^{-1}) / P_{Total}(mWcm^2) * A(cm^2)]_{AM1.5G}$, [98,100], donde H_2 es la cantidad de hidrógeno producida, ΔG es la energía libre de Gibbs (25°C, $\Delta G = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$), P_{Total} es la densidad de potencia de iluminación incidente y A es la área iluminada (cm^2). De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que la eficiencia de conversión aumenta conforme se incrementa la cantidad de Al en las películas. En este caso, la película ZnO/Al/5 presentó una conversión 6 veces mayor que la película de ZnO (0.26 vs 0.04%, respectivamente). De igual manera, se aprecia que la cantidad de hidrógeno generada se incrementa a medida que aumenta la cantidad de Al en las películas, ya que este parámetro es proporcional a la densidad de fotocorriente generada, tal y como se aprecia en la siguiente fórmula: $H_2 \text{ rate} = J_{ph}/2F$, donde H_2 es la tasa de producción de hidrógeno ($mol.s^{-1}$), asumiendo una eficiencia 100% farádica, J_{ph} es la densidad de fotocorriente ($A.m^{-2}$) y F es la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}). En este sentido, los valores de *STH* están en concordancia con los valores de *IPCE*, indicando que la eficiencia en la conversión de energía se ve favorecida por la presencia de Al en las películas, a causa de un mejoramiento en el transporte de carga y la reducción de la recombinación del par hueco-electrón.

Tabla X. Valores de STH y H_2 de las películas ZnO/Al.

Películas	H_2 (mmol.s⁻¹)	STH (%)
ZnO	0.002	0.04
ZnO/Al/0.5	0.004	0.09
ZnO/Al/1	0.0062	0.14
ZnO/Al/5	0.011	0.26

3.2.5. Espectros de fotoluminiscencia de las películas ZnO/Al.

En la Figura 3.23 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de los fotoelectrodos ZnO/Al, donde se observan las curvas de emisión PL, generadas por el proceso de recombinación del par hueco-electrón que ocurre en las películas al ser irradiadas. Es notorio que la intensidad de las curvas de PL en las películas ZnO/Al es menor que la intensidad observada en la película de ZnO, lo cual es debido a la eficiente separación de cargas [59]. Como se mencionó anteriormente, es evidente que la presencia de Al está mejorando la transferencia de carga, provocando un impacto positivo en la inhibición de la recombinación del par hueco-electrón, ocasionando un mejor rendimiento en la celda PEC. Lo anterior podría ser debido a la incorporación de Al^{3+} en la estructura cristalina de ZnO, lo cual, como fue discutido previamente durante el análisis de los patrones de difracción de rayos-X, la presencia de Al provoca una disminución del tamaño de cristalito y un aumento en la densidad de dislocaciones, afectando de manera favorable el proceso de recombinación [99,101].

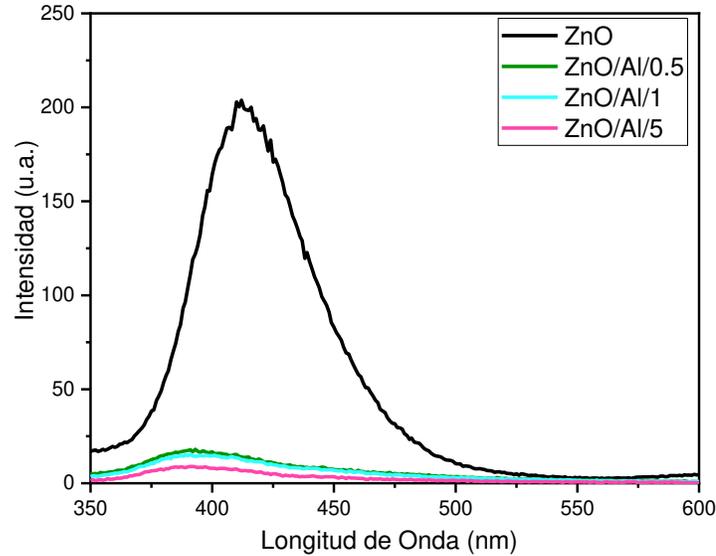


Figura 3.23. Espectros de Fotoluminiscencia de ZnO/Al.

3.2.6. Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis empleando películas de ZnO/Al.

Los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno utilizando fotoelectrodos ZnO/Al irradiados bajo luz UV, se muestran en la Figura 3.24. De acuerdo con lo observado, la generación de H₂ aumenta a medida que incrementa el contenido de Al en las películas, lo cual era de esperarse ya que la presencia del metal mejoro la transferencia de cargas e inhibió la recombinación del par hueco-electrón, tal y como fue discutido durante las pruebas de Cronoamperometría y *OCPD*. Aunado a lo anterior, es un hecho que, el aumento en la vida útil del electrón ocasionado por la presencia de Al mejora la eficiencia fotocatalítica en materiales semiconductores [93,102]. En este caso, la máxima cantidad de H₂ producido fue para la película ZnO/Al/5 (~33 μmol), que es alrededor de 6,6 veces mayor que el H₂ obtenido para la película de ZnO (~5 μmol). Mientras que las películas ZnO/Al/1 y ZnO/Al/0.5 produjeron alrededor de 23 y 10 μmol, respectivamente. Con la finalidad de observar si las películas ZnO/Al podrían sufrir fotocorrosión, se realizó una segunda medición para los fotoelectrodos ZnO y ZnO/Al/5

bajo las mismas condiciones. Los resultados obtenidos mostraron solamente una ligera disminución de su actividad debido a este fenómeno de fotocorrosión, tal y como se observa en la Figura 3.24b. En particular, se puede concluir que la presencia del metal contribuye a la estabilidad de los fotoelectrodos, manteniendo una buena eficiencia catalítica [103]. Previamente, la estabilidad de estos materiales había sido evidenciada durante la discusión de las pruebas de cronoamperometría, donde se observó una generación de fotocorriente estable a través del tiempo, tal y como ha sido reportado por otros autores [104,105].

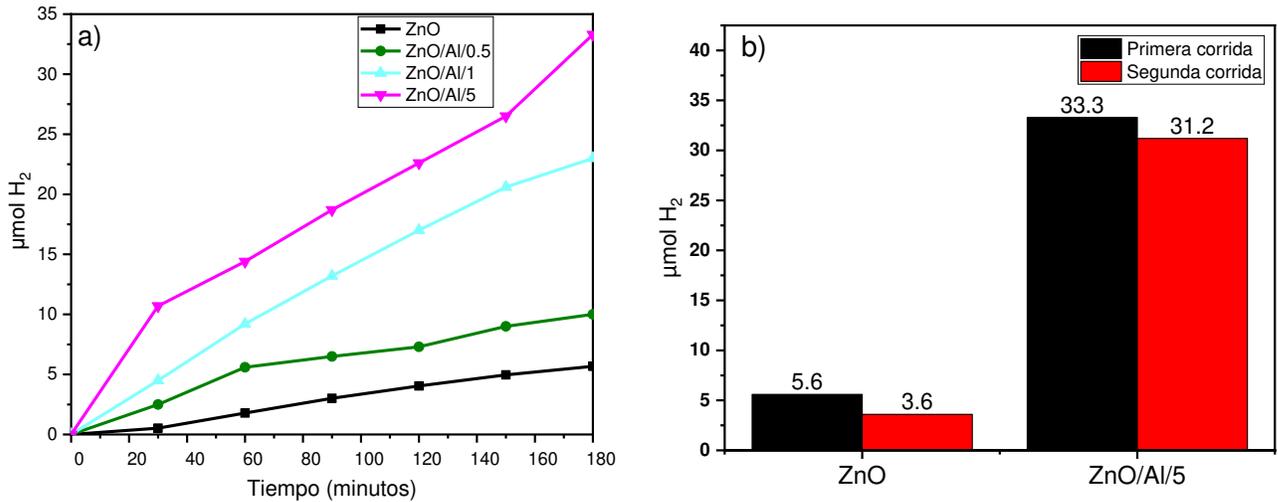


Figura 3.24. Pruebas fotocatalíticas de hidrógeno empleando los materiales de ZnO y ZnO-Al.

3.3. Películas delgadas de ZnO/GeO₂ depositadas por el método spin-coating.

3.3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X.

La Figura 3.25a muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas de ZnO y ZnO/GeO₂, donde se observa la presencia de los picos característicos de la estructura cristalina tipo hexagonal del ZnO (JCPDS-01-079-0208) [9,59,60]. En particular, los picos observados en

el DRX del ZnO corresponden a los planos (100), (002), (101), (110) y (201), los cuales aparecen a 31.91, 34.46, 36.30, 56.76 y 68.09 grados, respectivamente. La presencia de los picos anteriormente mencionados indica que se tiene una película cristalina, libre de impurezas y de otras fases secundarias, tal y como se ha reportado en literatura [60,61].

De igual manera, en el caso de los patrones de DRX de las películas de ZnO/GeO₂ también se observa la presencia de los picos correspondientes a la estructura cristalina del ZnO.

Sin embargo, es notorio un desplazamiento de estos hacia ángulos mayores y además la cristalinidad de estas películas disminuye. La presencia del GeO₂ no fue detectada, indicando que es probable que, debido a la pequeña proporción, este óxido metálico se encuentre dentro de la estructura del ZnO, en una formación de un enlace Ge-O corto, lo que provoca una contracción en la estructura cristalina [83]. Esta situación corroboraría el desplazamiento observado en el patrón de DRX ya que se estaría presentando la sustitución del ion Zn²⁺ (radio 0,74 Å) por iones Ge⁺ (radio 0.53 Å) cuyo radio atómico es menor que el Zn²⁺ [62]. Por esta razón, la película de ZnO/GeO₂ no presenta picos adicionales.

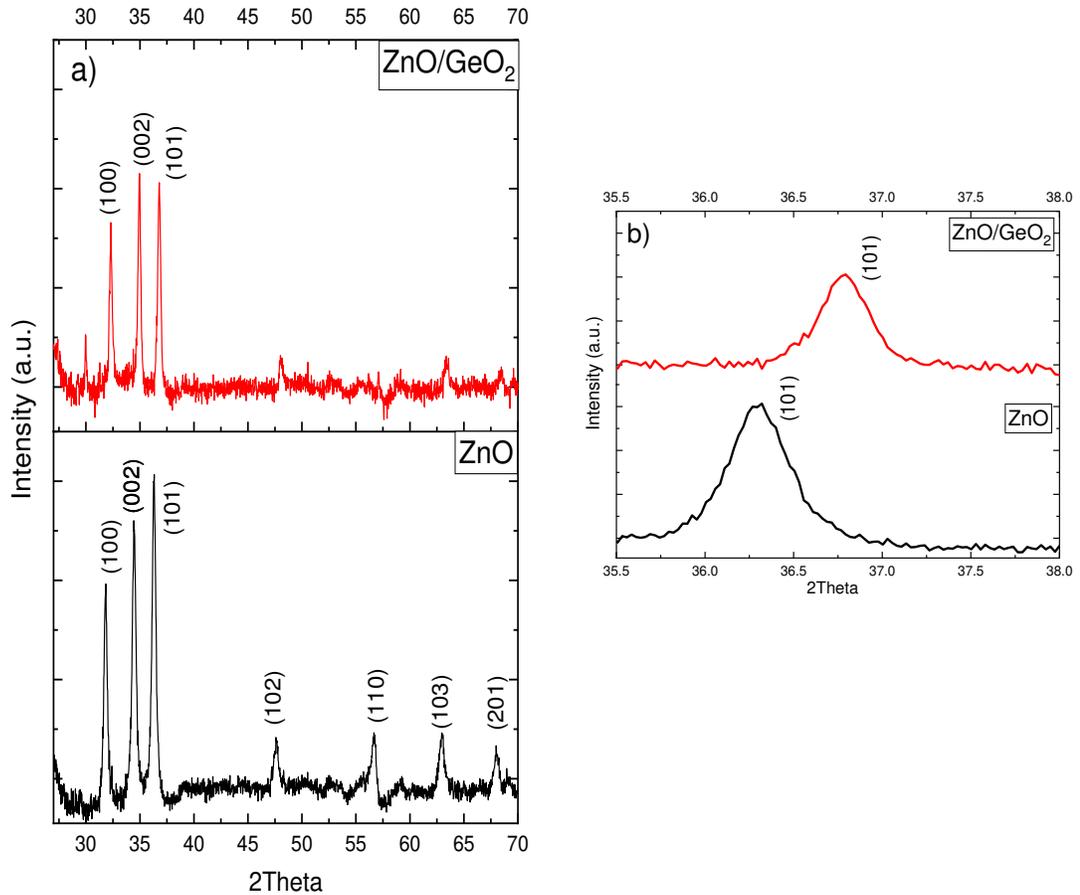


Figure 325. (a) DRX de películas delgadas ZnO y ZnO/GeO₂ , y (b) Desplazamiento de picos de DRX en presencia de GeO₂ .

Por otro lado, se encontró que el tamaño de cristalito aumentó y la densidad de dislocaciones disminuyó en las películas de ZnO/GeO₂ en comparación con la película de ZnO, tal y como se observa en la Tabla XI. Lo anterior se atribuye principalmente a la presencia de GeO₂, ya que provoca defectos en las películas, originando deformaciones en la estructura cristalina. La presencia de dislocaciones es inversamente proporcional al tamaño de grano, por lo que las películas con un valor de tamaño de grano alto tendrán una densidad de dislocaciones baja en comparación con el número de dislocaciones de la película con un tamaño de grano pequeño [106].

Tabla XI. Tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Sherrer [39], parámetros de celda y densidad de dislocación.

Películas	2θ de (101) Plano ($^{\circ}$)	Tamaño de Cristal (nm)	Densidad de Dislocación (nm) ⁻²	Parámetros de red	
				a (Å)	b (Å)
ZnO	36.30	19.64	0.00241	3.2450	5.199
ZnO/GeO ₂	36.78	25.00	0.00155	3,1754	5.133

3.3.2. E_g de las películas ZnO/GeO₂.

Los valores de E_g de las películas ZnO y ZnO/GeO₂ se obtuvieron mediante espectroscopía de absorción UV-Vis, ver Figura 3.26a. Se observa una banda de absorción alrededor de 500 nm, hacia la región de luz visible que corresponde a la película ZnO/GeO₂, y otra banda de absorción alrededor de 370 nm en la región UV para ZnO. Los valores de energía de banda prohibida se obtuvieron mediante el gráfico de $Tauc$ y muestran un cambio en el borde de absorción atribuido a la incorporación de GeO₂ en ZnO, lo que conducirá a estrechar la banda prohibida óptica. La disminución en la banda prohibida del ZnO/GeO₂ puede deberse a la interacción de intercambio ($sp-d$) de los electrones d del ion Ge⁴⁺ con los electrones de banda, causando la renormalización de las posiciones de la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) [107,108]. En este caso, el valor E_g de ZnO/GeO₂ es ligeramente menor que el valor E_g de ZnO (3.15 vs. 3.25 eV, respectivamente). Esto indica que el nivel de Fermi de ZnO/GeO₂ es inferior al de ZnO, lo cual mejoraría el rendimiento fotocatalítico de la película ZnO/GeO₂. Además, los valores de electronegatividad de los iones Zn²⁺ y Ge⁴⁺ contribuyen a la variación de la banda prohibida de energía porque la diferencia en la electronegatividad genera sitios de defectos en las películas semiconductoras [20,109,110,111].

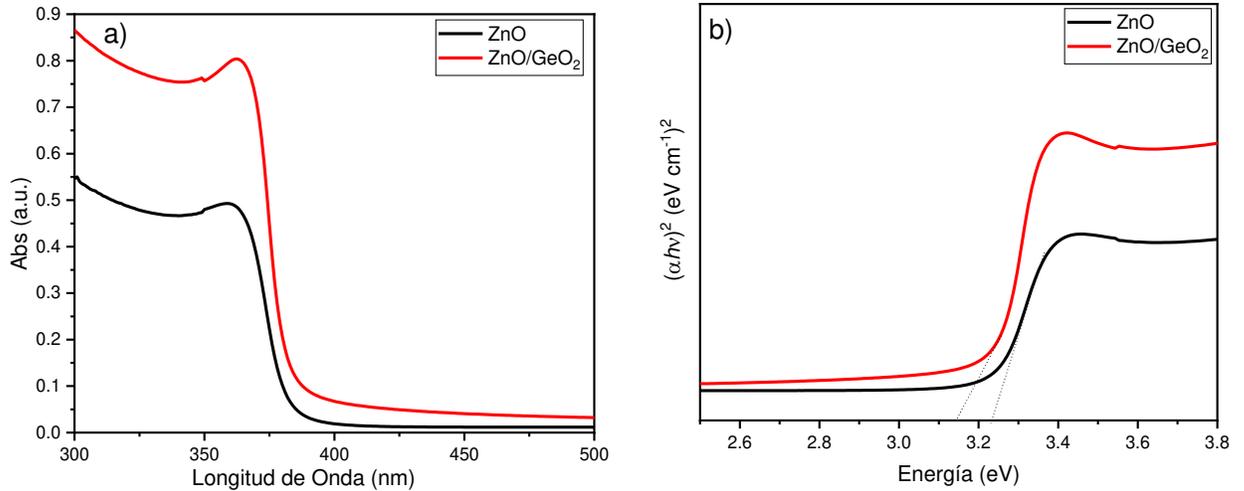


Figura 3.26. a) Curvas de UV-Vis de las muestras de ZnO y ZnO/GeO₂, b) *Bang-Gap* de las películas de ZnO/GeO₂.

3.3.3. Análisis de la superficie de las películas ZnO/GeO₂ por AFM.

La Figura 3.27 muestra las imágenes obtenidas por AFM de las películas ZnO y ZnO/GeO₂, donde se observa que la superficie de las películas está compuesta por pequeñas partículas con una morfología en forma de esferas, las cuales se aprecia que están más aglomeradas en la película ZnO/GeO₂. Así mismo, de acuerdo con lo observado, se puede decir que los granos se fusionan y crecen en una dirección perpendicular a la superficie del sustrato. Lo anterior, permite suponer que la morfología de la superficie en la película de ZnO/GeO₂ puede atribuirse a la formación de granos más organizados, tal y como ha sido reportado en la bibliografía [13,72].

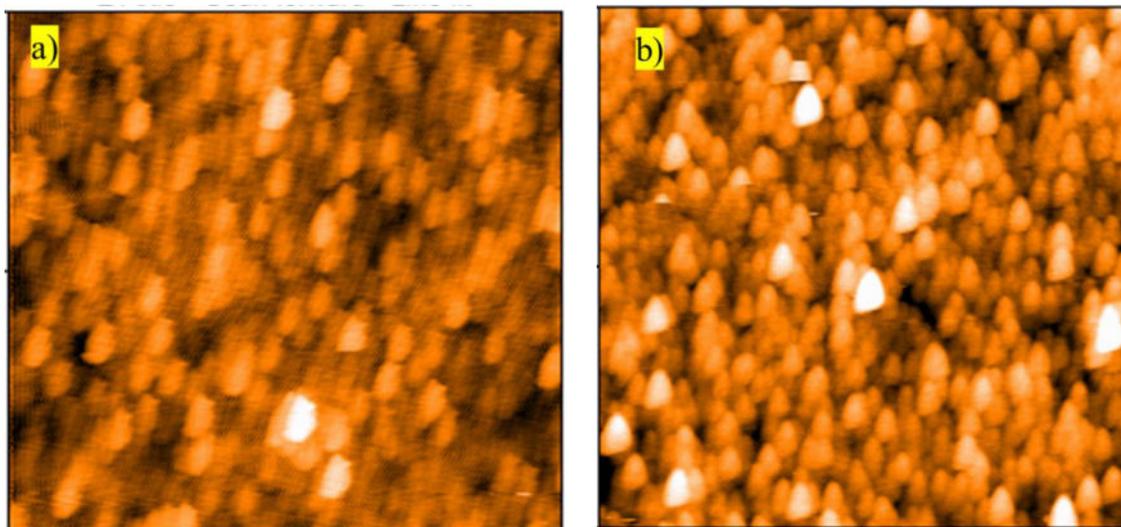


Figura 3.27. Imágenes de AFM para (a) ZnO y (b) ZnO/GeO₂.

De igual manera, mediante las mediciones de AFM fue posible determinar los valores de rugosidad (RMS) para cada una de las películas, encontrando valores de 2.2 y 1.1 nm para ZnO/GeO₂ y ZnO, respectivamente. Estos resultados indican que la rugosidad de la película se ve influenciada por la presencia de GeO₂, lo que favorece el incremento de sitios activos en la superficie para lograr un mayor contacto durante la reacción [13], así como tener una menor dispersión en la película y una mayor absorción de luz en la superficie [61]. Esta relación que guarda la rugosidad con los defectos superficiales, la presencia de sitios activos y la absorción de luz en la superficie, acelera la transferencia de fotoelectrones a la superficie de las películas lo que mejora el rendimiento fotocatalítico de estas [98,112].

3.3.4. Espectros de fotoluminiscencia de las películas ZnO y ZnO/GeO₂.

A través del análisis de los espectros de fotoluminiscencia fue posible inferir el comportamiento de la recombinación del par hueco-electrón en las películas de ZnO y ZnO/GeO₂. De acuerdo con las curvas de PL mostradas en la Figura 3.28, se encontró una gran diferencia en las intensidades de los espectros correspondientes de las películas de

ZnO y ZnO/GeO₂, siendo mayor la intensidad de la curva de PL para el ZnO. Este resultado indica que la película de ZnO/GeO₂ presentará una menor recombinación del par hueco-electrón, lo que repercutirá en una mayor actividad catalítica al ser irradiada con luz UV [113]. También se pudo confirmar el desplazamiento hacia el rojo, las películas de ZnO y ZnO/GeO₂ muestran picos de emisión a 410 nm y 384 nm, respectivamente, que confirman una reducción en la banda prohibida en la película ZnO/GeO₂. Además, el ZnO que mostró una mayor intensidad de emisión que ZnO/GeO₂ presenta un desplazamiento respecto al pico de ZnO puede estar debido a la presencia de defectos en las películas, como vacancias de oxígeno provocados por GeO₂ [114].

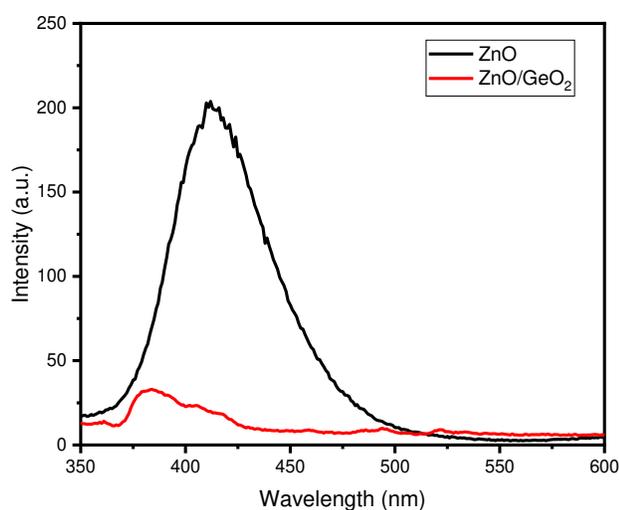


Figure 3.28. PL de ZnO y ZnO/GeO₂.

3.3.5. Electroquímica de las películas ZnO y ZnO/GeO₂.

La Figura 3.29 muestra las curvas de voltamperometría cíclica de las películas de ZnO y ZnO/GeO₂. Estos análisis fueron realizados en un intervalo de -0.5 a 2.5 V vs RHE, donde se estableció la zona adecuada para llevar a cabo las pruebas de Mott-Schottky, así como la zona de la reacción de *water-splitting*. Además, este análisis también sirvió para determinar la zona donde realizar las curvas de Nyquist, el cual se realizó a un potencial de 2.2 V vs RHE en la zona de *wáter-splitting*.

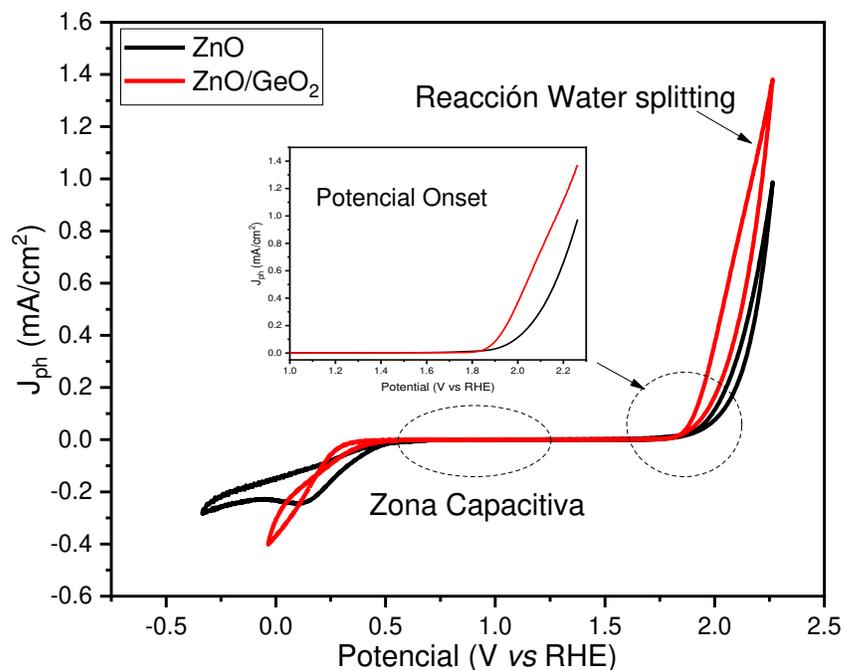


Figura 3.29. Voltamperometría cíclica del ZnO/GeO₂.

Por otro lado, también se la voltamperometría sirvió para obtener el valor de *onset potential* en las películas de ZnO y ZnO/GeO₂ donde la incorporación de GeO₂ provoca que este valor disminuya, lo que podría favorecer el desempeño catalítico de las películas. Por otro lado, en la Figura 3.30a se muestra el comportamiento del diagrama de Nyquist para las películas de ZnO y ZnO/GeO₂. Mediante este análisis fue posible obtener información acerca de la resistencia a la transferencia de carga de estas películas. Se puede apreciar que la película de ZnO presentará una mayor resistencia a la transferencia de carga, ya que su radio del semicírculo es más grande en comparación con las películas de ZnO/GeO₂. Lo anterior permite asumir que un radio de semicírculo más pequeño proveerá una mejor capacidad de transferencia de carga interfacial y una separación efectiva del par hueco-electrón, favoreciendo la actividad catalítica de la película [108,111,115].

De la misma manera, a través del diagrama del módulo de Bode que se muestra en la Figura 3.30b, se determinó la variación de la impedancia en función de la frecuencia,

encontrando que la impedancia en la película de ZnO/GeO₂ es menor en la zona de baja frecuencia, lo que indica que esta tiene una vida útil más larga que la película de ZnO y, por lo tanto, experimenta una menor recombinación [110]. Con la finalidad de determinar la vida útil de las películas estudiadas, se calculó este parámetro a partir del pico de frecuencia máxima que se observa en el gráfico de fase de Bode de la Figura 3.30c, y empleando la siguiente ecuación: $\tau_e = 1/2\pi f_{max}$, donde f_{max} es la frecuencia máxima de los picos [63,81]. En este caso, los resultados corroboran que los electrones de la película ZnO/GeO₂ tienen una vida útil más larga y una tasa de difusión más rápida, esto es debido a la incorporación de GeO₂ que aumentó la transferencia de carga y disminuyó el proceso de recombinación en la película. Es decir, la disminución de la impedancia a bajas frecuencia relacionada con la película $|Z|$ y el cambio de ángulo de fase máximo reduce la resistencia a la transferencia de carga en ZnO con la presencia de GeO₂ [110].

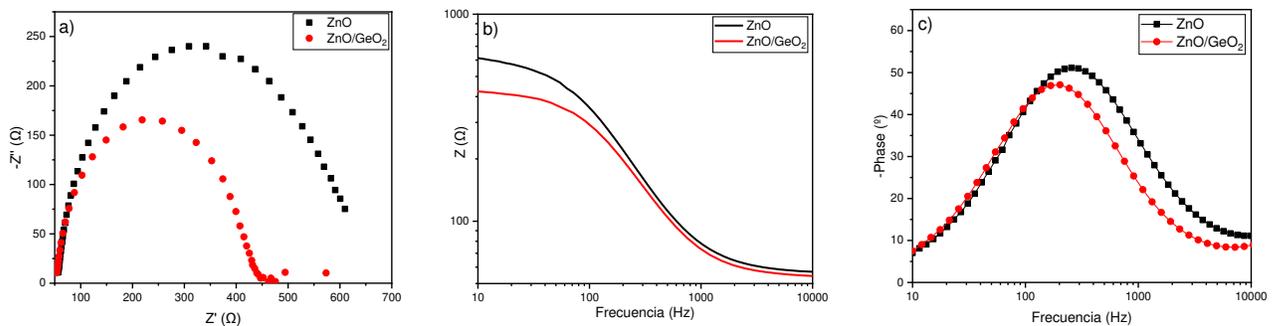


Figura 3.30. (a) Diagrama Nyquist, (b) Diagrama de Modulo de Bode y (c) Diagrama de Fase de Bode, de las películas de ZnO y ZnO/GeO₂.

Con la finalidad de corroborar la naturaleza semiconductor tipo-*n* de las películas ZnO y ZnO/GeO₂, se llevaron a cabo los análisis de Mott-Schottky y las curvas obtenidas se muestran en la Figura 3.31. En este caso, se observa que los fotocatalizadores presentan una pendiente positiva, característica de los materiales semiconductores tipo-*n*. De igual manera, a partir de las curvas mostradas en la figura anterior se logró determinar los

valores de banda plana para cada una de las películas, los cuales se muestran en la Tabla XII. Estos valores nos indican la posición de la banda de conducción con respecto al potencial de reducción de hidrógeno (0 V vs RHE), por lo que la película ZnO/GeO₂ será más factible que genere hidrógeno en comparación a la película de ZnO, ya que su potencial de banda de conducción abarca el intervalo de potencial para la evolución de hidrógeno.

Por otra parte, a partir de los datos de Mott-Schottky fue posible calcular los valores de la densidad de portadores de cargas, los cuales se muestran en la Tabla XII (5.4x10¹⁸ y 3.7x10²⁰ cm⁻³, para ZnO y ZnO/GeO₂, respectivamente) y que son equiparable con los valores reportados en literatura para este tipo de compuestos [13,72,113].

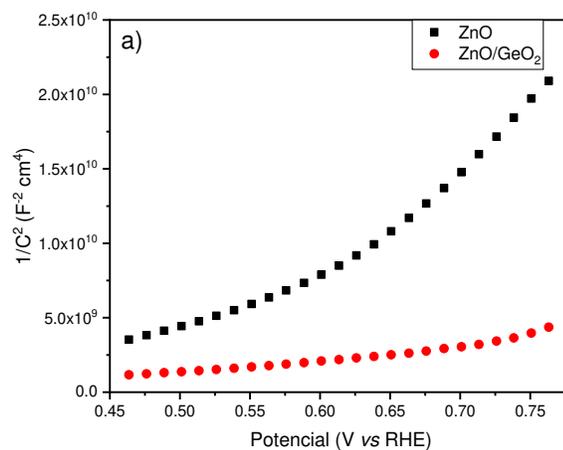


Figura 3.31. a) Mott-Schottky y b) Capa de agotamiento de las películas de ZnO y ZnO/GeO₂

Cuando la densidad de donadores es mayor hay una mayor concentración de portadores de carga, lo que está relacionado con una mayor conductividad en las películas. El incremento en la densidad de donadores permite que exista un campo eléctrico más intenso en la interfaz semiconductor-electrolito, lo cual mejora la eficiencia del transporte de electrones y huecos en las regiones externas del electrodo, siendo esto favorable para su desempeño fotocatalítico [61,98].

Tabla XII Densidad de donadores y Flat band.

Películas	Flat band E_{FB} (V)	Densidad de donadores N_d (cm⁻³)
ZnO	0.1	5.4×10^{18}
ZnO/GeO ₂	-0.2	3.7×10^{20}

Otros parámetros electroquímicos que están relacionados con la interfase semiconductor-electrolito y el movimiento de las cargas, son la capa de agotamiento y la longitud de Debye, los cuales nos brindan información importante sobre el tiempo de tránsito de las cargas y un índice de recombinación de estas [8,49,50].

La Figura 3.32a muestra los resultados obtenidos de la capa de agotamiento, donde se puede apreciar una disminución de esta en la película de ZnO/GeO₂, lo que beneficia la reducción de la resistencia al transporte de carga. Por otro lado, la determinación del valor de longitud de Debye permitió conocer la distancia con relación a la capa de agotamiento, para poder estimar el tiempo de tránsito de carga y su recombinación. En este caso, se encontró que el tiempo de tránsito de portadores de cargas a través de la capa de agotamiento es proporcional al cuadrado de la longitud de Debye, por lo tanto, una longitud de Debye más corta indica un menor tiempo de tránsito de carga a través de la capa agotamiento y una probabilidad más baja de recombinación de cargas [98,109,116].

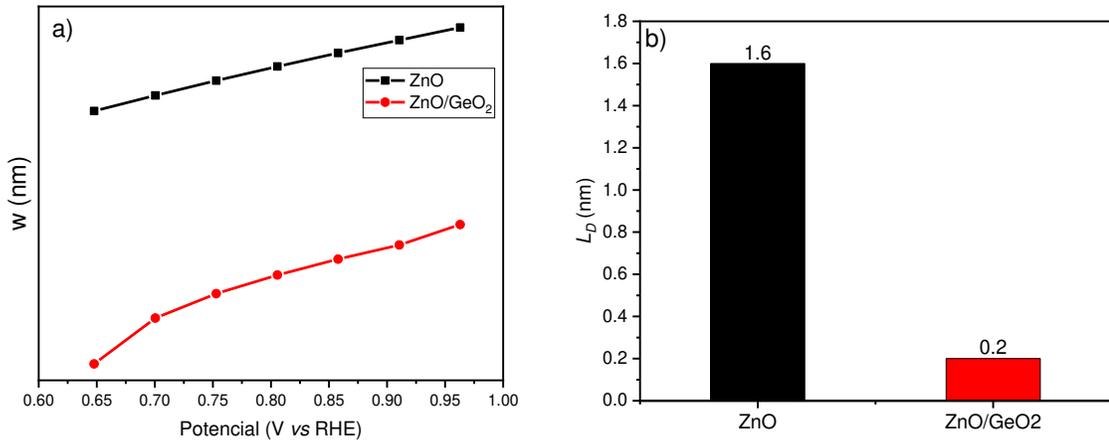


Figura 3.32. Capa de agotamiento a) y Longitud de Debye b).

En la Figura 3.33 se puede observar los análisis de cronoamperometría de las películas de ZnO y ZnO/GeO₂. De acuerdo con los resultados obtenidos, fue posible observar la estabilidad de las curvas *on-off* de las películas estudiadas. Además, con base al comportamiento de estas curvas se logró obtener información sobre los procesos de recombinación de carga, los cuales estarían afectando la actividad fotocatalítica de estas películas de manera favorable, debido a la mayor eficiencia de separación de los electrones causados por la rápida separación de carga fotoinducida y la inhibición de la recombinación de los electrones [28,110].

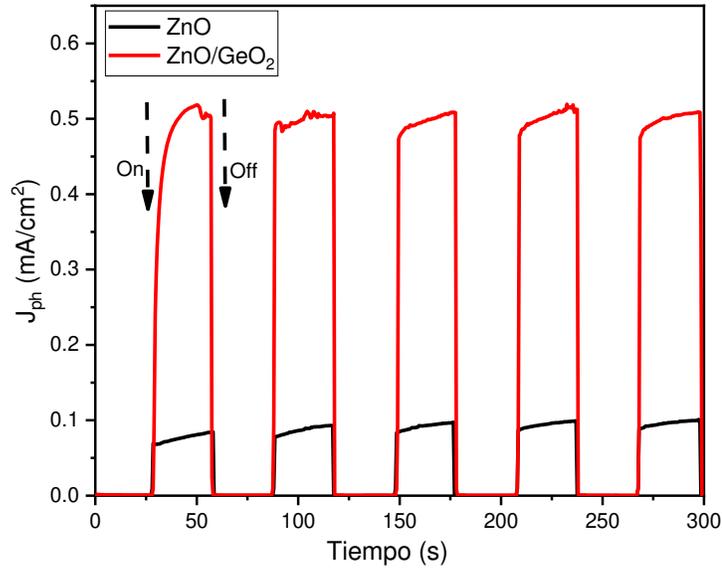


Figura 3.33. Cronoamperometría de las películas con respecto al tiempo.

Así mismo, se observa que las películas ZnO/GeO₂ presentan una respuesta de fotocorriente constante que es superior a la película de ZnO, debido a que la densidad de carga aumenta y la recombinación disminuye. Es decir, al tener una alta población de electrones en comparación con la deficiencia de huecos, estos migrarán del electrodo de trabajo al contraelectrodo, generando una fotocorriente oxidativa y confirmando la naturaleza semiconductor tipo-*n* de las películas. Con base en lo anterior, se puede decir que una mayor densidad de donadores junto a una baja resistencia de cargas, evidenciado por las curvas de Mott-Schottky y Nyquist, permitió un mejor desempeño en las películas de ZnO/GeO₂ [75,79].

Por otro lado, se determinó la Eficiencia de Conversión de Fotón incidente a Corriente (*IPCE*) para electrodos ZnO/GeO₂ y ZnO, cuyo comportamiento se observa en la figura 3.34. De acuerdo con este resultado, la película de ZnO/GeO₂ tiene un valor de *IPCE* mayor que el mostrado por la película de ZnO, (63 y 45%, a 350 nm en longitud de onda, respectivamente). Este comportamiento es debido a que las películas presentan un

transporte de cargas acelerado, disminuyendo la recombinación del par hueco-electrón, a causa de la fuerte fotoabsorción visible y la alta conductividad de esta película [9,117].

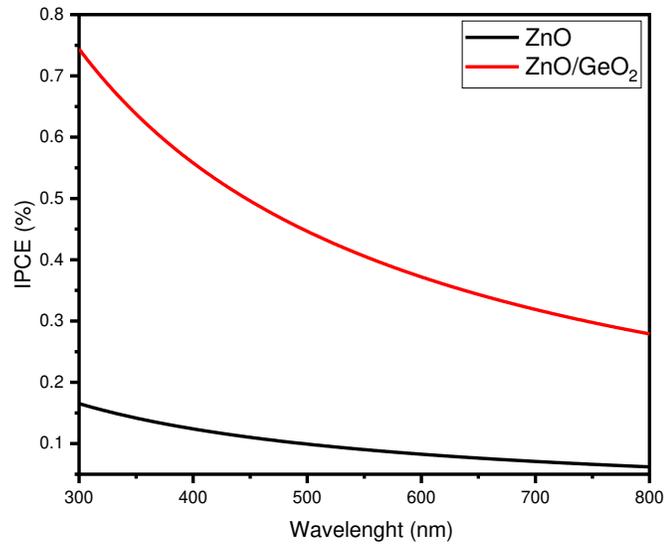


Figura 3.34. Comportamiento de IPCE en las películas ZnO/GeO₂ y ZnO.

Complementando la información sobre la eficiencia energética de las películas de ZnO/GeO₂ se determinó la conversión solar a hidrógeno (STH). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XIII, donde se aprecia que el valor de STH para la película ZnO/GeO₂ es cinco veces mayor que el observado en la película ZnO, lo que sugiere una conversión superior de energía solar en energía química debido a la presencia de GeO₂. Estos resultados concuerdan con los valores de *IPCE* previamente obtenidos y se deben a un mejor transporte de carga y reducción de la recombinación del par hueco-electrón en las películas ocasionado por la presencia de GeO₂.

Table XIII. STH conversion para ZnO/GeO₂ film.

Films	H_2 (mmol.s ⁻¹)	STH (%)
ZnO/GeO ₂	0.01	0.24
ZnO	0.002	0.04

3.3.6. Pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno de las películas de ZnO y ZnO/GeO₂.

Una vez obtenidas todas las películas y realizada su caracterización por diferentes métodos, se llevaron a cabo las pruebas para la producción de hidrógeno vía fotocatalisis. Los resultados mostrados en la Figura 3.35a indican que la película de ZnO/GeO₂ fue la que generó la mayor cantidad de H₂, aproximadamente 6 veces más que la película de ZnO durante el primer ciclo y un aumento de 8 veces durante el segundo ciclo (31,6 vs. 5,6 μmol H₂; 29,4 vs. 3,6 μmol H₂, respectivamente). Igualmente, los resultados para el segundo ciclo (Figura 3.35b) muestran que se tiene una producción de H₂ estable, y que las películas no sufren el proceso de fotocorrosión, que es un problema común en los compuestos de ZnO [103]. Lo anterior, se atribuye a que la presencia de GeO₂ provocó una mejor absorción de luz en el espectro visible, un mejor transporte de carga y una disminución de la recombinación del par hueco-electrón, lo que reduce el proceso de fotocorrosión [118,119]. Previamente, la estabilidad de las películas ZnO/GeO₂ ya había sido observada en los análisis de cronoamperometría discutidos en secciones anteriores, donde las curvas *on-off* mantuvieron una fotocorriente similar generada a través del tiempo. Es decir, con la presencia del GeO₂ se tiene un incremento de sitios activos en las películas, y un aumento en la separación del par hueco-electrón, aumentando la eficiencia de las reacciones redox para la producción de H₂ [120,121]. La cantidad de sitios activos

y la cantidad de producción de H_2 guardan una estrecha relación mediante el cálculo de la frecuencia de recambio (*Turnover Frequency, TOF*), ya que involucra el número de moléculas de H_2 generadas por segundo por sitio activo. Para ello se utilizó la siguiente ecuación: $TOF = [(Número\ total\ de\ hidrógeno) * J_{ph}] / [(No.\ sitios\ activos) * A_{ECSA}]$, donde, J_{ph} representa la densidad de corriente, A_{ECSA} es el área de superficie activa electroquímica [11,12,122]. Los resultados de este cálculo se muestran en la Figura 3.35c, donde se aprecia que la película de ZnO/GeO₂ presentó un valor de TOF nueve veces mayor que el de la película de ZnO, debido a la presencia de GeO₂. En este caso, como se mencionó previamente en la discusión de los resultados de rayos-X, la incorporación de GeO₂ en la estructura cristalina del ZnO provoca defectos y deformaciones que favorecen la existencia de sitios activos de reacción.

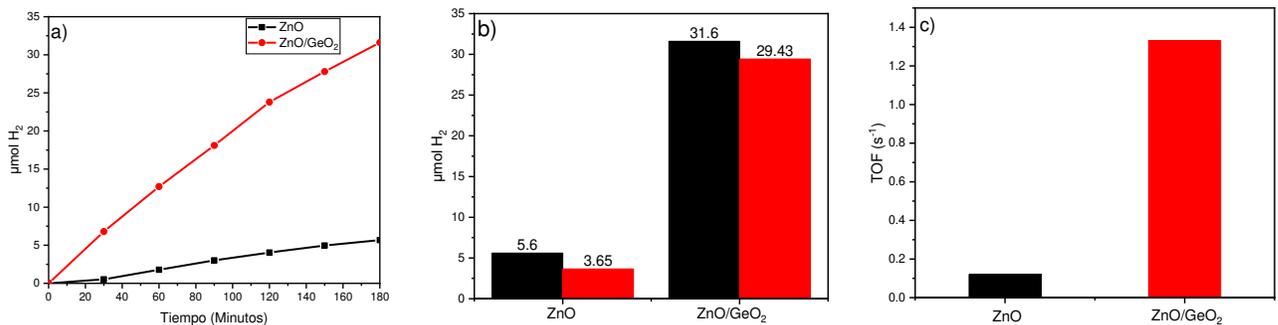


Figura 3.36. a) Prueba fotocatalítica de H_2 , b) Comparación del primer y segundo ciclo de medición foto catalítica y c) Turn over Frequency.

De acuerdo con los resultados previamente discutidos, se puede establecer que la actividad foto catalítica de las películas ZnO y ZnO/GeO₂ en la reacción de producción de H_2 ocurre a través de los siguientes pasos: 1) Durante la irradiación de luz sobre el fotocatalizador los electrones se transfieren del GeO₂ al ZnO, mientras que los huecos se mueven en la dirección opuesta. 2) Los electrones se transfieren de la banda de conducción del GeO₂ a la banda de conducción del ZnO y luego se transfieren a la superficie de la película para

propiciar la existencia de sitios activos para la generación de H₂. 3) La presencia de GeO₂ provoca un mejor transporte de carga y un aumento de la separación del par hueco-electrón lo que favorece la producción foto catalítica de H₂.

3.4. Síntesis de ZnO/Al/Ag.

Se prepararon soluciones de ZnO/Al/Ag con diferentes concentraciones de los elementos metálicos, 80% de Aluminio y 20% de plata, 50% para ambos y 20% de Aluminio y 80% de Plata. Los reactivos utilizados fueron AgNO₃ (Fermont, 99.9%) y AlNO₃ (Fermont, 99.9%), los cuales fueron agregados en una solución de Acetato de Zinc (J.T. BAKER, 99.4%) en 50 ml de Etanol (Vetec, 99.8%) y 0.03M de Dietanolamina (Sigma-Aldrich, 98%). De igual modo, la solución obtenida se mantuvo en agitación constante 70°C durante 2h, y posteriormente se puso en reposo 24 h previa al depósito.

3.4.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X.

Buscando determinar el efecto de la combinación de los iones metálicos Ag y Al sobre el ZnO se llevó a cabo la preparación de tres mezclas en diferentes proporciones, ZnO/80/20, ZnO/50/50 y ZnO/20/80. De acuerdo con los resultados del análisis por DRX que se muestran en la Figura 3.37, se confirmó la estructura cristalina de las películas, las cuales presentaron los picos característicos de la fase hexagonal de ZnO y que coinciden con los reportados en la tarjeta (01-079-0208) [11,12]. Debido a su bajo contenido, la presencia de Al y Ag no fue detectada mediante este análisis, es decir los picos observados fueron identificados como pertenecientes solamente a la fase de ZnO, localizados en los siguientes valores de $2\theta = 31.91, 34.46, 36.30, 56.76$ y 68.09 grados, los cuales corresponden a los planos (100), (002), (101), (110) y (201), respectivamente [12,123]. En la Figura 3.37b se aprecia claramente que se presenta un desplazamiento hacia ángulos

mayores del pico correspondiente al plano (101) respecto a la película de ZnO. Este tipo de comportamiento es común en las películas de ZnO cuando se les incorpora un ion metálico [26,123]. En este caso, la película ZnO/80/20 muestra el mayor corrimiento, indicando que la presencia de Al y Ag podrían estar causando una mayor cantidad de defectos en las películas.

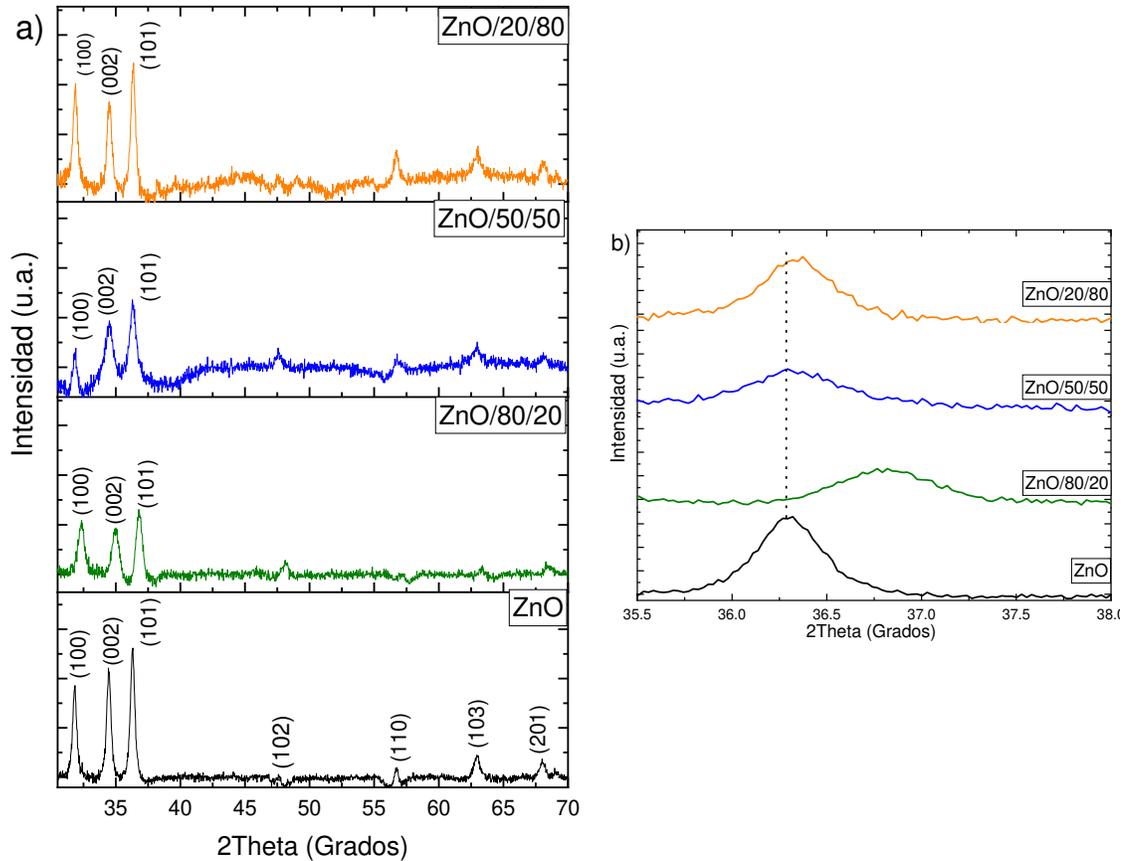


Figure 3.37. a) Patrón DRX de ZnO y ZnO/Al/Ag. (b) Desplazamiento del plano (101).

Por otro lado, la presencia de iones metálicos se infirió al observar que el ancho de los picos aumentó ligeramente y su intensidad disminuyó, lo que se atribuye a la posible sustitución de Zn^{2+} (radio iónico = 0,74 Å) por iones Al^{3+} y iones Ag^{+} (radio iónico de Al^{3+} = 0.53 Å y Ag^{+} = 1.15 Å) [124]. De igual manera, la presencia de estos iones provocó

una disminución en los parámetros de celda, así como una disminución en el tamaño de cristalito, con respecto al ZnO, tal y como se muestra en la Tabla XIV. Este comportamiento es similar a lo observado en otros trabajos donde se reporta que la incorporación de iones metálicos en ZnO, afecta el crecimiento cristalino de este óxido [123,125,126]. Adicionalmente, con la incorporación de los iones metálicos se aumentan las imperfecciones en las películas, causando que la densidad de dislocaciones se vea afectada también, tal y como se observa en los resultados mostrados en la tabla, donde se aprecia una variación de este parámetro en comparación con el ZnO, similar a lo reportado en literatura [127].

Tabla XIV. DRX Parámetros.

películas	Tamaño de cristal (D) (101)	Ángulo (101)	Densidad de dislocaciones (nm) ⁻²	FWHM	Parámetros de celda	
ZnO	20.38	36.30	0.00259	0.413	3.2450	5.204
ZnO/80/20	13.96	36.81	0.00513	0.594	3.2438	5.197
ZnO/50/50	15.48	36.32	0.00417	0.520	3.2426	5.199
ZnO/20/80	20.15	36.34	0.00246	0.427	3.2461	5.201

3.4.2. Determinación de la energía de banda prohibida (E_g) de las películas ZnO/Al/Ag.

En la Figura 3.38 se muestran los espectros de absorción de luz de las películas ZnO/Al/Ag, donde se observa que la incorporación de los iones metálicos Al y Ag favorecen la absorción de luz visible en estas películas. En particular, la película de

ZnO/80/20 presentó una mayor absorción, desplazándose hasta el borde de absorción de la región de color amarillo, que se percibe a una longitud de onda alrededor de 590 nm dentro del espectro electromagnético, lo cual podría ser muy beneficioso en la actividad fotocatalítica de las películas [26]. Igualmente, en esta película se observa la existencia de dos bandas adicionales alrededor de 400 nm y 450 nm, las cuales pudieran estar asociadas con la presencia principalmente de Ag en la estructura del ZnO [128,130]. Lo anterior corrobora la posible sustitución del ion Zn^{2+} por el ion Ag^+ en la estructura cristalina del ZnO, debido a la interacción y el fuerte acoplamiento electrónico interfacial entre estos materiales. Adicionalmente, este comportamiento provoca una mayor dispersión de la luz inducida por la interacción de la luz incidente, lo que permite tener una mayor interacción de la luz, reduciendo la pérdida de energía luminosa, lo que sin duda es favorable para su uso en procesos fotoinducidos [11,59,129].

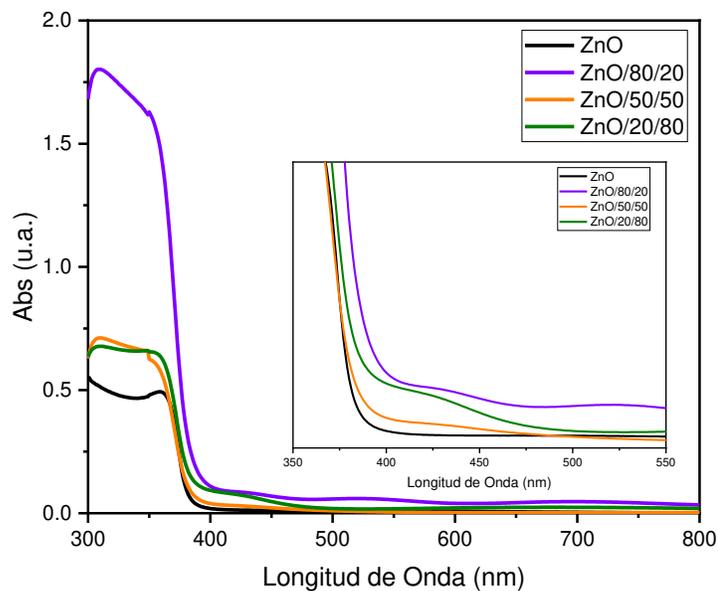


Figura 3.38 UV-Vis de ZnO y ZnO/Al/Ag.

3.4.3. Morfología y rugosidad de las películas ZnO/Al/Ag mediante análisis de AFM.

Las características morfológicas y la rugosidad de las películas ZnO/Al/Ag se determinaron mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM), cuyos resultados se muestran en la Figura 3.39. De acuerdo con lo observado, se encontró que las características morfológicas de la superficie cambian con la concentración de los elementos metálicos presentes en las películas. Además, se aprecia en las imágenes una correlación entre la concentración de los elementos metálicos, la morfología y la rugosidad de la superficie de las películas al presentar diferentes tamaños de grano. De hecho, se ha reportado que el aumento de la concentración de los metales tiene gran influencia en estos parámetros que alteran la superficie de la película formada [131]. En este caso, en la Tabla XV se muestran los valores de rugosidad obtenidos, donde se observa que la película ZnO/80/20, presenta una rugosidad de 12.93 nm, mientras que la rugosidad de la película ZnO/20/80 fue de 2.30 nm. Finalmente, la película ZnO/50/50 es la que presentó la menor rugosidad 1.40 nm. Es conocido que, a mayor rugosidad, se tendrá una mayor área superficial y por lo tanto una mayor absorción de luz, lo que favorecerá el proceso fotocatalítico en las películas [132].

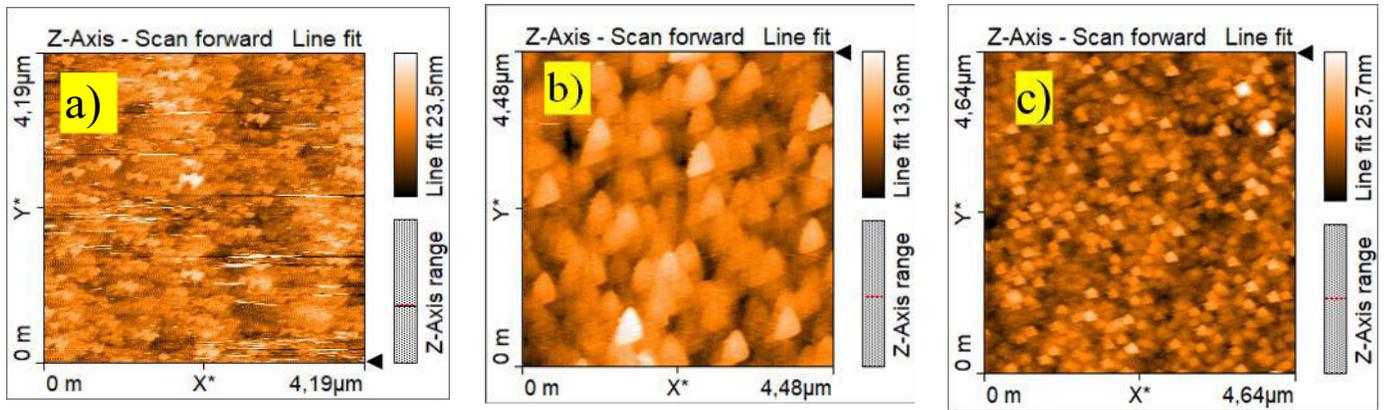


Figura 3.39. AFM de ZnO/Al/Ag a) ZnO/80/20, b) ZnO/50/50 y c) ZnO/20/80.

Tabla XV. Rugosidad de las películas.

Películas	RMS (nm)
ZnO	1.10
ZnO/50/50	1.40
ZnO/20/80	2.30
ZnO/80/20	12.90

3.4.4. Caracterización fotoelectroquímica de las películas ZnO/Al/Ag.

La Figura 3.40 muestra las curvas de Nyquist, los diagramas del módulo de Bode y los diagramas de fase de Bode de las películas ZnO/Al/Ag, donde se pudo apreciar la presencia de los semicírculos impedancia, que indican el grado de resistividad al paso de la corriente en cada una de las películas. Así mismo, se logró observar el comportamiento de la dispersión de frecuencia en función de la transferencia de carga que ocurre durante el proceso fotoelectroquímico. Particularmente, para entender el comportamiento capacitivo de estos electrodos, se utilizó el circuito equivalente simple (circuito equivalente de Randles) con un enfoque compatible con las mediciones de impedancia

experimentales. En este caso, los elementos eléctricos del circuito equivalente seleccionado, mostrados en la Figura 3.40a, presentan una resistencia en serie (R_s) que simboliza la resistencia del electrolito, la cual está conectada en un circuito en serie con la combinación en paralelo de una resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), la cual describe la cinética de transferencia de carga de los electrones que se recombinan con los estados/especies superficiales en la solución y una capacitancia de doble capa (C_{dl}), que transmite información de mecanismos de acumulación de carga en la interfase semiconductor/electrolito. El valor de la resistencia en serie (R_s) se puede calcular mediante la intersección de los semicírculos en el eje real de la curva de impedancia (Z') a alta frecuencia. Por otro lado, a baja frecuencia, la intersección en el eje real de la curva de impedancia (Z') corresponde a la suma de la resistencia del electrolito (R_s) y la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) originada por la difusión de electrones [94]. De acuerdo con los resultados de impedancia, el diámetro de los semicírculos disminuye con el aumento de la cantidad de Al/Ag, siendo la película de ZnO/80/20, la que presenta menor diámetro de semicírculo, debido al mejoramiento en la transferencia de carga en dicha película. Es claro que la incorporación de los elementos metálicos produce una mayor conductividad en las películas debido a su naturaleza química en comparación al ZnO.

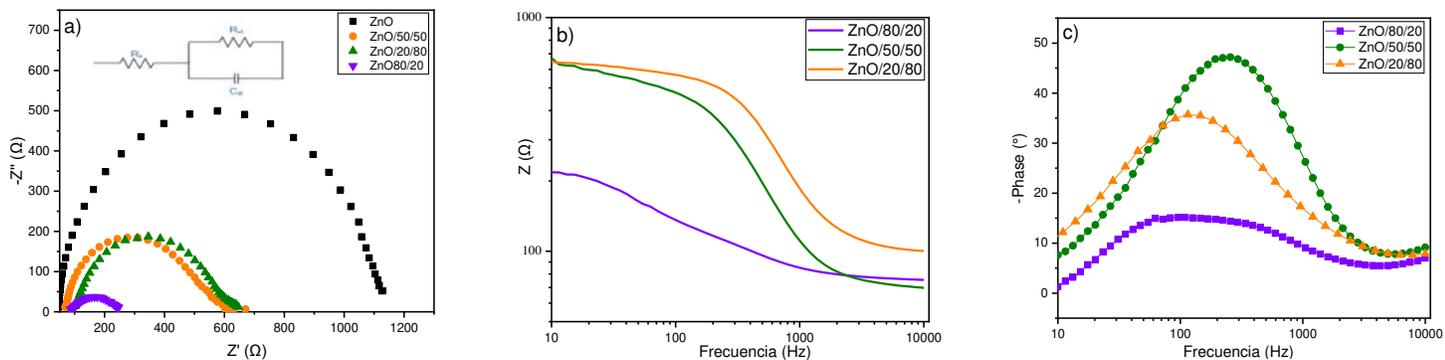


Figura 3.40 a) Nyquist plot de ZnO/Al/Ag y b) diagrama de bode.

Por otra parte, en los diagramas de módulo de Bode que se muestran en la Figura 53.39, se observa que la impedancia $|Z|$ presenta un comportamiento decreciente en bajas frecuencias en función de la frecuencia logarítmica, seguido de una línea constante en todo el rango de altas frecuencias. De acuerdo con estos resultados, es claro que, en el límite de baja frecuencia (10 Hz), la impedancia $|Z|$ ha disminuido significativamente en la película ZnO/80/20, en comparación a las demás películas. Este comportamiento fue corroborado mediante el análisis del gráfico de diagrama de bode de la Figura 5c, donde se aprecia que la magnitud del ángulo de fase permanece constante en la vecindad de 10–50°, con un pequeño cambio hacia frecuencias más bajas, el cambio de las magnitudes del ángulo de fase y el desplazamiento de los picos pueden tener su origen en la dispersión de frecuencia y la fácil transferencia de carga, respectivamente en la película ZnO/80/20. Lo anterior es debido a que se ha reportado que la disminución del módulo $|Z|$ así como el cambio de ángulo de fase en su pico máximo, puede originar una mayor movilidad de portadores, reduciendo la resistencia de la transferencia de carga en los materiales [67,73]. Adicionalmente, a partir de los datos obtenidos de esta figura fue posible calcular la vida útil de los electrones mediante la siguiente ecuación $\tau_e = 1/2\pi f_{max}$ [73,74], donde f_{max} es la frecuencia máxima de los picos de frecuencia media en los diagramas de fase de Bode

Figura 5c. Los valores de vida útil obtenidos para las películas ZnO/80/20, ZnO/50/50 y ZnO/20/80, fueron 2, 0.6 y 1 ms, respectivamente. Este resultado puede explicarse por el hecho de que la película ZnO/80/20 presenta un menor tamaño de cristalito y mejor absorción de luz, lo que provoca un aumento en la tasa de transporte de electrones y a su vez una mejora en la transferencia de carga. En literatura se reporta que un alto valor de τ_e sugiere que los electrones tienen una vida útil más larga y una tasa de difusión rápida en el electrodo, lo que conduce a una menor recombinación superficial que mejorara la actividad fotocatalítica [133].

Con relación a las mediciones de Mott-Schottky (*M-S*) en las películas de ZnO y ZnO/Al/Ag, se observó en las curvas mostradas en la Figura 3.41 que estas presentan una pendiente positiva, lo que indica que todas las películas son de naturaleza semiconductor tipo-*n*. Adicionalmente, debido a que se observó una variación significativa en las pendientes de las películas, lo cual está asociado a la cantidad de portadores de cargas, se decidió llevar a cabo la determinación de la densidad de portadores, así como el cálculo de lo potenciales de banda plana.

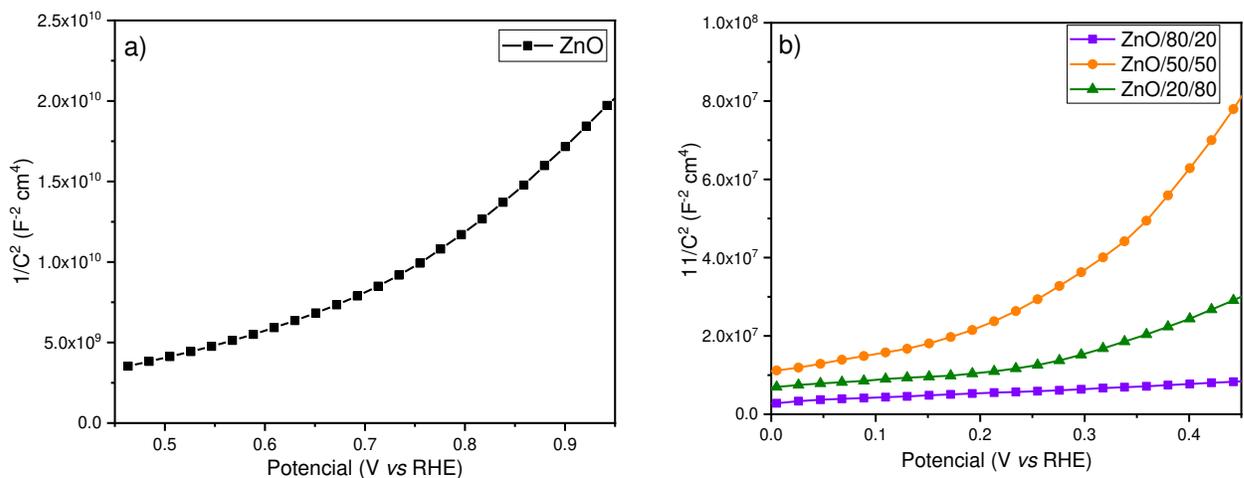


Figura 3.41 Curvas de Mott-Schottky de ZnO y ZnO/Al/Ag.

Los resultados obtenidos sobre la densidad de donadores y los potenciales de banda plana para las películas ZnO/Al/Ag, se muestran en la Tabla XVI. En este caso, las densidades de donadores de cargas tuvieron valores de: 5.4×10^{18} , 2.7×10^{21} , 2.7×10^{20} y $7.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para ZnO, ZnO/80/20, ZnO/50/50 y ZnO/20/80, respectivamente. Mientras que, en el caso de los potenciales de banda plana los valores fueron de: 0.5, -0.1, 0.05 y 0.1 V vs RHE, para las películas ZnO, ZnO/80/20, ZnO/50/50 y ZnO/20/80, respectivamente. En particular, el aumento en N_D y el cambio negativo del potencial de banda plana E_{FB} , que se aprecia en la película ZnO/80/20 indican que esta podría generar una mayor fotocorriente debido a la mejora en su conductividad por la transferencia de electrones, ya que se reduce la recombinación del par hueco-electrón favoreciendo un potencial de inicio bajo [134,135].

Tabla XVI Densidad de donadores y Potencial de banda plana.

Películas	Potencial de banda plana E_{FB} (V)	Densidad de donadores N_d (cm^{-3})	Longitud de Debye nm
ZnO	0.50	5.4×10^{18}	1.60
ZnO/80/20	-0.10	2.7×10^{21}	0.07
ZnO/50/50	0.05	2.7×10^{20}	0.20
ZnO/20/80	0.10	7.6×10^{20}	0.13

De igual manera, se determinó la longitud de Debye (L_D) de los portadores de carga, para conocer el tiempo de tránsito durante a separación del par hueco-electrón. De acuerdo con los resultados obtenidos y mostrados en la tabla anterior, la película ZnO/80/20 muestra

la longitud de Debye más corta (0.07 nm), lo que indica que su tiempo de tránsito es más bajo para una mejor separación del par electrón-hueco [80]. Adicionalmente, se calculó el ancho de la capa de agotamiento y se encontró una relación directa entre esta y la longitud de Debye, ya que ambos parámetros influyen en la transferencia de cargas. En este caso, la película ZnO/80/20 presentó el valor más bajo en el ancho de la capa de agotamiento, mientras que la película ZnO/50/50 exhibió el valor más alto. Reportes en literatura indican que existen dos factores críticos que afectan la generación de fotocorriente: 1) El espesor de la capa de agotamiento y 2) La resistencia a la transferencia de cargas. Por lo que, los materiales que presenten una capa de agotamiento pequeña y una menor resistencia son los más idóneos para lograr una mejor transferencia de cargas y por lo tanto una mayor eficiencia en los procesos fotoinducidos [80].

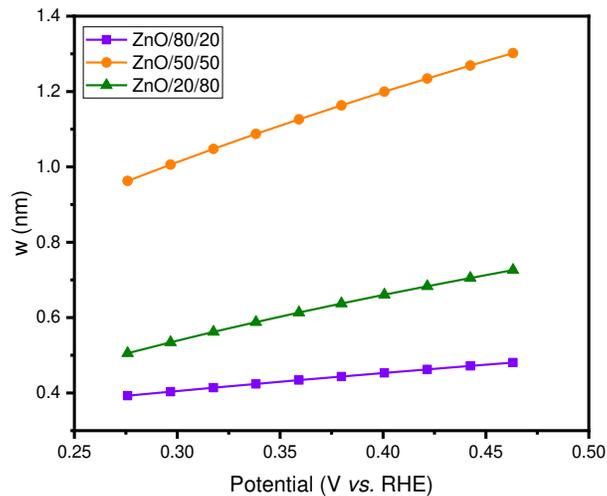


Figura 3.42. Variación del ancho de la capa de agotamiento con potencial vs Ag/AgCl para diferentes fotoánodos.

La generación de fotocorriente se determinó mediante las mediciones de cronoamperometría en cada una de las películas irradiadas por luz solar simulada (Simulador solar, 100 mW/cm²). Las mediciones se llevaron a cabo aplicando un voltaje

de 1.23 V vs RHE, encontrando que, todas las películas produjeron fotocorriente estable en el tiempo que se realizó la prueba (300 seg), tal y como se observó en la Figura 3.43. Las densidades de fotocorriente fueron de: 0.1, 0.15, 0.2 y 0.8 para las películas ZnO, ZnO/50/50, ZnO/20/80 y ZnO/80/20, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con los valores previamente obtenidos de densidad de donadores de cargas, ancho de capa de agotamiento, longitud de Debye, resistencia de cargas, los cuales inferían que la película de ZnO/80/20 estaría produciendo la mayor cantidad de fotocorriente.

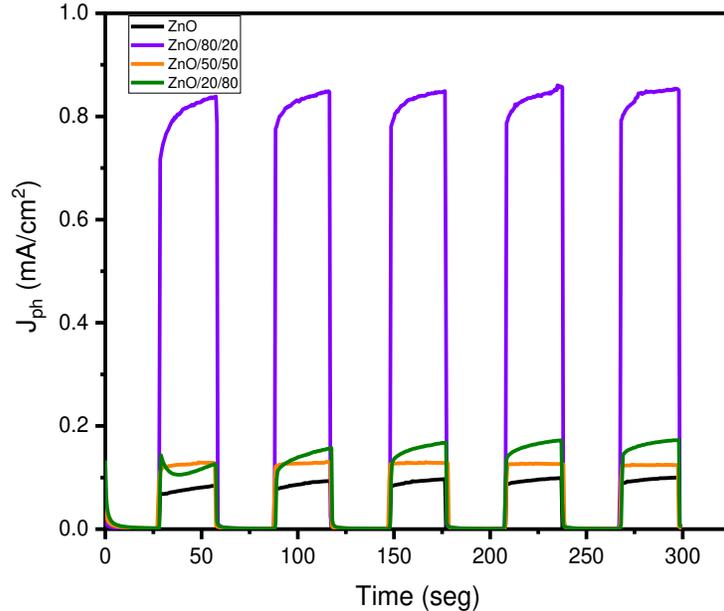


Figura 3.43. Densidad de fotocorriente de las películas ZnO/Al/Ag en función del tiempo.

La respuesta de las películas para la generación de fotocorriente también está influenciada por la absorción de luz, donde la presencia de elementos metálicos favorece este fenómeno. En particular, Ag produce una mayor absorción en el espectro visible y una disminución del *band-gap* al estar presente en las películas. Así mismo, la incorporación de Ag y Al en las películas incrementa la presencia de sitios activos y en ocasiones

disminuye el tamaño de cristalito, favoreciendo el desempeño fotocatalíticos de estas [27,94].

3.4.5. Producción de H₂ vía fotocátalisis empleando las películas de ZnO y ZnO/Al/Ag.

En la Figura 3.43 se muestran las curvas fotocatalíticas que indican el comportamiento de las películas ZnO/Al/Ag durante su uso en la producción de H₂ bajo luz UV. De acuerdo con los resultados obtenidos se aprecia que la película de ZnO produjo la cantidad de 5.6 μmol de H₂ después de 3 h de irradiación. Mientras que, las películas de ZnO/Al/Ag presentaron una producción de H₂ de hasta 9 y 6 veces mayor que la del ZnO (53 y 36 μmol de H₂ para ZnO/80/20 y ZnO/50/50, respectivamente). En este caso la alta eficiencia fotocatalítica que exhibe la película ZnO/80/20 concuerda con la mayor lectura de fotocorriente generada por esta y que se atribuye al efecto ocasionado por la presencia de los elementos metálicos incorporados (Al y Ag). Lo anterior, como se he mencionado en literatura, provoca un menor tamaño de cristalito, la presencia de defectos en la estructura cristalina, un incremento en la cantidad de sitios activos, una mayor absorción de luz, y una alta eficiencia de transferencia de carga, lo que disminuye el proceso de recombinación del par hueco-electrón [136,137].

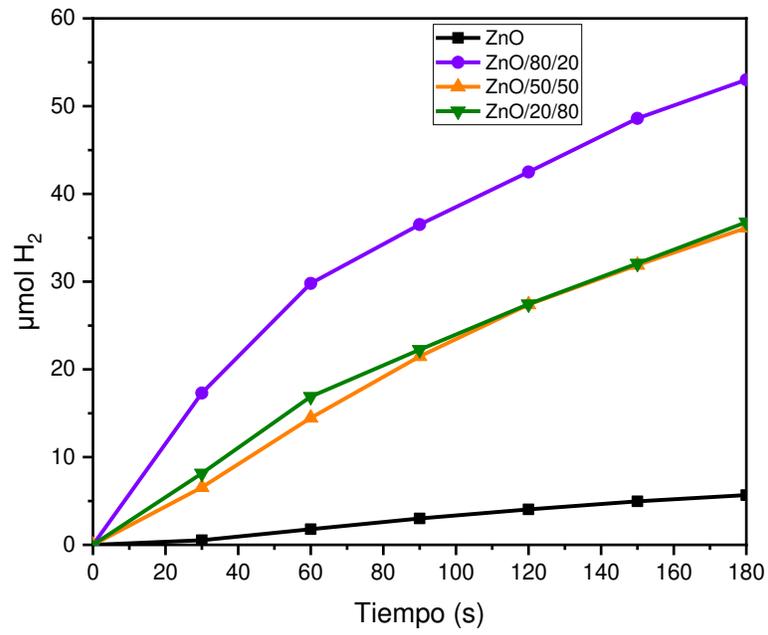


Figura 3.43. Actividad fotocatalítica de producción de H₂ de ZnO y ZnO/Al/Ag

Capítulo 4

Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos y discutidos previamente, se llegó a las siguientes conclusiones:

Películas de ZnO/Ag

Se logró obtener las películas de ZnO/Ag mediante el método sol-gel y depositadas mediante la técnica de spin-coating, para su uso en la producción de hidrógeno por fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. Además, se determinó que la presencia de Ag no afectó la estructura cristalina hexagonal de ZnO, lo que sugiere la incorporación de Ag dentro de la estructura de ZnO. Sin embargo, la película que contiene 5% de Ag exhibió la presencia de un pico correspondiente al metal Ag. De igual manera, se determinó que el incremento de Ag provoca un crecimiento bien definido y una organización regular de los granos en las películas, los cuales presentaron forma esférica. Por otro lado, la incorporación de Ag incrementó la cantidad de sitios activos y modificó la rugosidad de las películas, lo que mejoró la absorción de luz debido a la dispersión en la superficie. Finalmente, el análisis electroquímico reveló que a medida que aumenta el contenido de Ag, incrementa la densidad de donantes y disminuye la resistencia a la transferencia de carga, lo que mejora las propiedades eléctricas y de transporte en las películas. En este caso, la película ZnO/Ag/5 resultó ser la más eficiente en los sistemas PEC. De la misma manera, la presencia de Ag favoreció la producción fotocatalítica de H₂ bajo luz UV, ya que se favoreció la existencia de sitios activos y mejoró la transferencia de carga, evitando la recombinación del par hueco-electrón. Por lo que la película ZnO/Ag/5 fue la que exhibió la mejor eficiencia fotocatalítica.

Películas de ZnO/Al.

Se logró la preparación de películas policristalinas ZnO/Al mediante el método sol-gel y depositadas mediante la técnica de spin-coating. Además, se determinó que estas presentan la estructura cristalina de la fase hexagonal wurtzita de ZnO y su cristalinidad disminuye a medida que aumenta la concentración de Al. Por otro lado, se observó que las películas ZnO/Al presentaron una disminución en sus valores de energía de banda prohibida y una mejor absorción de luz en comparación con la película de ZnO. Así mismo, estas películas mostraron un aumento en la fotocorriente debido a que la presencia de Al, ya que se mejoró la transferencia de carga debido al acoplamiento de las bandas electrónicas de ZnO y Al, donde la película con mayor contenido de Al generó la mayor cantidad de fotocorriente. Además, mediante las curvas de Mott-Schottky se determinó que estas películas semiconductoras son de tipo-n, lo que les permite contar con una mayor densidad de donantes con respecto al ZnO. De igual manera, a través del análisis electroquímico se observó que los valores de la longitud de Debye y la capa de agotamiento se redujeron con la incorporación de Al, lo que provocó la disminución de la recombinación del par hueco-electrón. A partir de los datos del análisis OCP, se calculó la constante de recombinación y la vida del electrón, encontrando que ambos parámetros presentan un incremento con la concentración de Al. Por otra parte, las curvas de Nyquist revelaron que las películas de ZnO/Al exhibieron una menor resistencia a la transferencia de carga, en comparación con la película de ZnO. Mientras que, la cantidad de sitios activos fue estimada con base a los datos de la frecuencia de rotación (TOF), los cuales aumentaron en función del incremento de Al en las películas. Finalmente, la actividad

fotocatalítica para la producción de hidrógeno de las películas de ZnO/Al fue casi 7 veces mayor que la de ZnO debido a la presencia de Al. Este resultado está de acuerdo con la información obtenida por el análisis PEC, donde también se produjo una mayor cantidad de fotocorriente por el contenido de Al en ZnO/Al.

Películas de ZnO/GeO₂.

Se logró el depósito de películas de ZnO/GeO₂ mediante la técnica de spin-coating. Los resultados mostraron que la película ZnO/GeO₂ mostró un comportamiento importante en los procesos fotoelectroquímicos y fotocatalíticos. Así mismo, la caracterización estructural sugirió que las películas presentan las fases ZnO y GeO₂, lo que provoca una contracción en la estructura de la red, un aumento del tamaño de cristalito y una densidad de dislocación reducida. La película ZnO/GeO₂ mostró un valor *de* E_g más bajo que el ZnO, lo que provoca un cambio hacia la región de luz visible. Además, se encontró que las curvas obtenidas de los análisis de fotoluminiscencia de las películas ZnO/GeO₂ mostraron menor intensidad que las de ZnO, lo que indica una baja probabilidad de recombinación. Por otro lado, las micrografías AFM de ZnO/GeO₂ revelaron que las películas presentan granos con morfología esférica, y una mayor rugosidad que la película de ZnO. además, se determinó que la presencia de GeO₂ incrementó el número de sitios activos en la superficie y disminuyó la dispersión de la luz, lo que favorece la actividad fotocatalítica de estas películas. Por otra parte, la caracterización fotoelectroquímica confirmó la naturaleza semiconductor tipo-*n* de estas películas, y se observó que presentan una mejor transferencia de carga, baja resistencia y mayor densidad de donantes en la interfase semiconductor/electrolito. Finalmente, se determinó que la presencia de GeO₂ favorece la generación de una mayor cantidad de fotocorriente en comparación a la

película de ZnO. En este caso, la fotocorriente generada de la película ZnO/GeO₂ bajo el simulador solar es 5.5 veces mayor que el ZnO debido al incremento de la densidad de carga y la reducción de la recombinación del par hueco-electrón. Con respecto a la producción mediante pruebas fotocatalíticas, se encontró la película de ZnO/GeO₂ irradiada bajo luz UV produjo una mayor cantidad de H₂ que la película de ZnO, aproximadamente un aumento de 6 veces. Lo que corrobora la importancia de la incorporación del GeO₂ en estas películas.

De acuerdo con las conclusiones anteriormente mencionadas, queda evidenciado en el presente trabajo de tesis la importancia de la preparación de películas de ZnO con la incorporación de elementos metálicos, como Al, Ag y del GeO₂, que permiten mejorar las propiedades del ZnO para su aplicación en procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos. Lo anterior, debido a que, en general la presencia de estos elementos incrementa la densidad de donadores de cargas, favorece la presencia de sitios activos, mejora la absorción de luz, aumenta el tiempo de vida de los electrones, favorece el transporte de cargas y disminuye la recombinación del par hueco-electrón.

Películas de ZnO/Al/Ag

De acuerdo con los resultados obtenidos hasta este momento, se encontró que la unión de Ag y Al, en películas de ZnO, permite la formación de películas semiconductoras, que favorecen la transferencia de cargas en procesos fotoelectroquímicos. La formación de las películas fue identificada por DRX, donde se pudo observar la obtención de las estructuras cristalinas de todas las películas de ZnO y ZnO/Al/Ag, además, se encontró una disminución del tamaño de cristal en ZnO/Al/Ag respecto al ZnO. Se determinó que la película ZnO/Al/Ag, presentó una eficiente fotoconversión en reacción de *water splitting*,

bajo irradiación de luz solar simulada, lo cual fue evidenciado por el aumento de la fotocorriente generada. Se determinó que la película ZnO/Al/Ag, preparada por el método de Sol-Gel, presenta valores de E_g ligeramente menor al ZnO puro. Las películas de ZnO/Al/Ag, presentaron granos de forma esférica y mayor rugosidad en comparación con las películas de ZnO, tal y como fue mostrado en las micrografías de AFM. Lo anterior permite asumir que la película ZnO/Al/Ag presentarán una mayor área superficial, así como una mayor cantidad de sitios activos, lo que favorecerá su actividad foto catalítica. Se determinó que la película ZnO/Al/Ag presentó mejor transferencia de carga y baja resistencia, así como un aumento en la densidad de donadores en la interfase semiconductor/electrolito, favoreciendo la generación de fotocorriente. Esto fue evidenciado mediante la caracterización fotoelectroquímica, a través de la voltamperometría cíclica, Nyquist y Cronoamperometría. Se encontró que la película ZnO/Al/Ag presentaron una mayor producción de hidrógeno vía fotocatalisis, en comparación con la película de ZnO. Este resultado se asocia a la presencia de una mayor cantidad de sitios activos provocados por la especie metálica. A su vez, Ag y Al actúa como un capturador de electrones, disminuyendo la recombinación, tal y como se estimó por análisis fotoelectroquímico.

Referencias

References.

- [1] Ball, M. and M. Wietschel (2009). "The future of hydrogen – opportunities and challenges." *International Journal of Hydrogen Energy* 34(2): 615-627.
- [2] Dunn, S. (2002). "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system." *International Journal of Hydrogen Energy* 27(3): 235-264.
- [3] Ibadon, A. O. and P. Fitzpatrick (2013). "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications." *Catalysts* 3(1).
- [4] Kamat, P. V. (2013). "Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4(6): 908-918.
- [5] Mills, A., et al. (2002). "Spectral and photocatalytic characteristics of TiO₂ CVD films on quartz." *Photochemical & Photobiological Sciences* 1(11): 865-868.
- [6] Herrmann, J., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 1999, 53.
- [7] Foto electroquímica De Electrodo Nanocristalino: Proceso De Transferencia De Carga Y Estrategias De Mojado En La Foto actividad. M.S. Damián. 2010
- [8] Dabir, F., et al. (2020). "Study on microstructural and electro-optical properties of sol-gel derived pure and Al/Cu-doped ZnO thin films." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*: 1-10.
- [9] Majumder, T., et al. (2017). "Role of S, N co-doped graphene quantum dots as a green photosensitizer with Ag-doped ZnO nanorods for improved electrochemical solar energy conversion." *Materials Research Bulletin* 93: 214-222.

- [10] Liza Castillo, D. C. (2019). Efecto del dopaje con cobalto o plata en las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas de nanopartículas de titanato de zinc y óxido de zinc. 100
- [11] Rabell, G. O., et al. (2021). "Hydrogen production of ZnO and ZnO/Ag films by photocatalysis and photoelectrocatalysis." *Materials Science in Semiconductor Processing* 134: 105985.
- [12] Rabell, G. O., et al. (2022). "Photoelectrochemical (PEC) analysis of ZnO/Al photoelectrodes and its photocatalytic activity for hydrogen production." *International Journal of Hydrogen Energy* 47(12): 7770-7782.
- [13] Wang, L., et al. (2015). "Effects of Na content on structural and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol–gel method." *Journal of Alloys and Compounds* 623: 367-373.
- [14] Ghorbani, M., et al. (2018). "Enhanced photoelectrochemical water splitting in hierarchical porous ZnO/Reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by sol-gel method." *International Journal of Hydrogen Energy* **43**(16): 7754-7763.
- [15] Kant, R., et al. (2018). "Fabrication of ZnO nanostructures using Al doped ZnO (AZO) templates for application in photoelectrochemical water splitting." *Applied Surface Science* 447: 200-212.
- [16] Chen, D., et al. (2022). "Pd loading, Mnⁿ⁺ (n=1, 2, 3) metal ions doped TiO₂ nanosheets for enhanced photocatalytic H₂ production and reaction mechanism." *International Journal of Hydrogen Energy* 47(18): 10250-10260

- [17] Nyarige, J. S., et al. (2022). "Mono-Doped and Co-Doped Nanostructured Hematite for Improved Photoelectrochemical Water Splitting." *Nanomaterials* 12(3): 366.
- [18] Saoud, K., et al. (2018). "Heterogeneous Ag and ZnO based photocatalytic for waste water treatment under different irradiation conditions." *Journal of Materials and Environmental Science* 9: 400-413.
- [19] Zeferino, R. S., et al. (2011). "Photoluminescence and Raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles." *Journal of Applied Physics* **109**(1): 014308.
- [20] Islam, M. R., et al. (2019). "Structural, optical and photocatalysis properties of sol-gel deposited Al-doped ZnO thin films." *Surfaces and Interfaces* **16**: 120-126.
- [21] Zhang, X., et al. (2017). "High photocatalytic performance of high concentration Al-doped ZnO nanoparticles." *Separation and Purification Technology* **172**: 236-241.
- [22] Tyona, M. D., et al. (2018). "Dye-sensitized solar cells based on Al-doped ZnO photoelectrodes sensitized with rhodamine." *Materials Letters* **220**: 281-284.
- [23] Salem, K. E., et al. (2021). "Ge-doped ZnO nanorods grown on FTO for photoelectrochemical water splitting with exceptional photoconversion efficiency." *International Journal of Hydrogen Energy* 46(1): 209-220.
- [24] Wang, J., et al. (2019). "Preparation of $(\text{Zn}_{1+x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ nanoparticles with enhanced NO_x decomposition activity under visible light irradiation by nitridation of Zn_2GeO_4 nanoparticles designed precisely." *Nanoscale* 11(42): 20151-20160.

- [25] Zhao, L., et al. (2018). "Enhanced efficiency of hematite photoanode for water splitting with the doping of Ge." *International Journal of Hydrogen Energy* 43(28): 12646-12652.
- [26] Chen, D., et al. (2022). "Pd loading, Mnⁿ⁺ (n=1, 2, 3) metal ions doped TiO₂ nanosheets for enhanced photocatalytic H₂ production and reaction mechanism." *International Journal of Hydrogen Energy* 47(18): 10250-10260
- [27] Patra, K. K. and C. S. Gopinath (2016). "Bimetallic and Plasmonic Ag–Au on TiO₂ for Solar Water Splitting: An Active Nanocomposite for Entire Visible-Light-Region Absorption." *ChemCatChem* 8(20): 3294-3311.
- [28] Sahoo, P., et al. (2019). "UV-assisted water splitting of stable Cl-doped ZnO nanorod photoanodes grown via facile sol-gel hydrothermal technique for enhanced solar energy harvesting applications." *Solar Energy* **193**: 148-163.
- [29] Wang, B.-S., et al. (2019). "An overlapping ZnO nanowire photoanode for photoelectrochemical water splitting." *Catalysis Today* **321-322**: 100-106.
- [30] Bouhjar, F., et al. (2020). "Electrodeposited Cr-Doped α -Fe₂O₃ thin films active for photoelectrochemical water splitting." *international journal of hydrogen energy* **45**(20): 11492-11501.
- [31] Khan, H. R., et al. (2019). "Chemically vaporized cobalt incorporated wurtzite as photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting." *Materials Science in Semiconductor Processing* **101**: 223-229.

- [32] Rakibuddin, M. and H. Kim (2020). "Samarium (III)-doped ZnO/graphitic-C₃N₄ composites for enhanced hydrogen generation from water under visible light photocatalysis." *Journal of alloys and compounds* **832**: 154887.
- [33] Villa Gómez, Katherine y col. (2013). Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea. [Barcelona]: Universitat Autònoma de Barcelona. (186 p.). ISBN 9788449039799. Tesis doctoral - Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Química.
- [34] Jun W., et al. 2016. Integrated three-dimensional carbon paper/carbon tubes/ cobalt-sulfide sheets as an efficient electrode for overall water splitting. *ACS Nano*; 10:2342-8.
- [35] Hui L, et al. 2016. Atomic-sized pores enhanced electrocatalysis of TaS₂ nanosheets for hydrogen evolution. *Adv Mater*; 28:8945-9.
- [36] Wang J., et al. 2016. Active sites e enriched hierarchical MoS₂ nanotubes: highly active and stable architecture for boosting hydrogen evolution and lithium storage. *J Mater Chem A*; 4:7565.
- [37] Gonglan Y, et al. Defects engineered monolayer MoS₂ for improved hydrogen evolution reaction. *Nano Lett* 2016; 16:1097-103.
- [38] Charlie T, et al. 2014. Tuning the MoS₂ edge-site activity for hydrogen evolution via support interactions. *Nano Lett*; 14:1381-7.
- [39] Dhanasekaran V, et al. Direct synthesis of thickness tunable MoS₂ quantum dot thin layers: optical, structural, and electrical properties and their application to hydrogen evolution. *Nano Energy* 2017; 35:101-14.

- [40] Jinbong S, et al. 2017. Active hydrogen evolution through lattice distortion in metallic MoTe₂. *2D Mater*;4:025061.
- [41] Kong GQ, et al. 2017P. Promotion of electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nitrogen-doped carbon nanosheets with secondary heteroatoms. *ACS Nano*;11:7293-300.
- [42] Ernest P, et al. 2017. Spectroelectrochemical analysis of the mechanism of (photo)electrochemical hydrogen evolution at a catalytic interface. *Nat Commun*;8:14280.
- [43] Zhang JZ, et al. 2011. Metal oxide nanomaterials for solar hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting. *MRS Bull*;36:48-55.
- [44] Zhong Y, et al. 2014. Plasmon-assisted water splitting using two sides of the same SrTiO₃ single-crystal substrate: conversion of visible light to chemical energy. *Angew Chemie Int Ed*;53:10350-4.
- [45] Sathish M, et al. 2006. Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting. *Int J Hydrogen Energy*;31:891-8.
- [46] Joy, J., et al. (2018). "Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting—review." *International Journal of hydrogen energy* **43**(10): 4804-4817.
- [47] Liu N, et al. 2012. Water annealing and other low temperature treatments of anodic TiO₂ nanotubes: a comparison of properties and efficiencies in dye sensitized solar cells and for water splitting. *Electrochim Acta*; 82:98-102.

- [48] Gong J, et al. 2010. Electrochemically multi-anodized TiO₂ nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting. *Electrochim Acta*; 55:4776-82.
- [49] G. B. Yolanda y Col. 2016. Producción De Hidrógeno A Partir De Energía Solar Fotovoltaica. Análisis De Sensibilidad De Parámetros De Diseño.
- [50] G. H. Alberto y Col. 2017. Materiales Para Producción De Hidrógeno Mediante Energía Solar.
- [51] Ive, T., et al. (2008). "Step-flow growth of ZnO(0001) on GaN(0001) by metalorganic chemical vapor epitaxy." *Journal of Crystal Growth* **310**(15): 3407-3412.
- [52] C. M. Giraldo y Col. 2015. Evaluación fotoelectroquímica de películas delgadas de compuestos de coordinación. Tesis.
- [53] Nie Q, et al. 2017. Interface optimization of ZnO nanorod/CdS quantum dots heterostructure by a facile two-step low-temperature thermal treatment for improved photoelectrochemical water splitting. *Chem Eng J*;325:151-9.
- [54] Al-Agel FA, 2017. et al. Studies on silicon quantum dots prepared at different working pressure. *Results Phys*;7:1128-34.
- [55] Pokrant S, et al. 2017. Size effects of cocatalysts in photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Mater Today Energy*;5:158-63.
- [56] Roel VDK, et al. 2011. Principles of photoelectrochemical cells, photoelectrochemical hydrogen production. p. 13-67.

- [57] Chengzhi W, et al. 2014. Enhancing visible light photoelectrochemical water splitting through transition-metal doped TiO₂ nanorod arrays. *J Mater Chem A*;2(42):17820-7.
- [58] Gupta NM, et al. 2017. Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: a perspective. *Renew Sustain Energy Rev*;71:585-601.
- [59] Kotlhao, K., et al. (2018). "Enhancing the photocatalytic degradation of selected chlorophenols using Ag/zno nanocomposites." *MRS Advances* **3**(36): 2129-2136.
- [60] Singh, R., et al. (2017). "Synthesis, structural and optical properties of Ag doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic properties by photo degradation of organic dyes." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **28**(8): 5705-5717.
- [61] Dehimi, M., et al. (2015). "Effects of low Ag doping on physical and optical waveguide properties of highly oriented sol-gel ZnO thin films." *Advances in Condensed Matter Physics* **2015**.
- [62] Khurshid, F., et al. (2019). "Ag-doped ZnO nanorods embedded reduced graphene oxide nanocomposite for photo-electrochemical applications." *Royal Society Open Science* **6**(2): 181764.
- [63] Rokesh, K., et al. (2018). "Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO–Ag nanocomposite materials." *Journal of environmental chemical engineering* **6**(3): 3610-3620.

- [64] Kayalvizhi, T., et al. (2016). "Green synthesis of metallic silver nanoparticles using *Curculigo orchioides* rhizome extracts and evaluation of its antibacterial, larvicidal, and anticancer activity." *Journal of Environmental Engineering* **142**(9): C4016002.
- [65] Olazo-Quispe, et al. 2014. Micropartículas de Ag/Ag₂S tipo core-shell como sensor potenciométrico para la detección de cianuro. *Rev. Soc. Quím. Perú* [online]., vol.80, n.1, pp.51-64. ISSN 1810-634X.
- [66] Kumar, R., et al. (2015). "Ag-doped ZnO nanoellipsoids: Potential scaffold for photocatalytic and sensing applications." *Talanta* 137: 204-213.
- [67] Karyaoui, M., et al. (2020). "Characterization of Ag-doped ZnO thin films by spray pyrolysis and its using in enhanced photoelectrochemical performances." *Inorganic Chemistry Communications* **119**: 108114.
- [68] Patil, S. S., et al. (2014). "Nanostructured microspheres of silver @ zinc oxide: an excellent impeder of bacterial growth and biofilm." *Journal of Nanoparticle Research* 16(11): 2717.
- [69] Zare, M., et al. (2019). "Novel Green Biomimetic Approach for Synthesis of ZnO-Ag Nanocomposite; Antimicrobial Activity against Food-borne Pathogen, Biocompatibility and Solar Photocatalysis." *Scientific Reports* **9**(1): 8303.
- [70] Alshamsi, H. and B. Hussein (2018). "Hydrothermal Preparation of Silver Doping Zinc Oxide Nanoparticles: Studys, Characterization and Photocatalytic Activity." *Oriental Journal of Chemistry* **34**.

- [71] Huerta-Flores, A., et al. (2016). "Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution of SrZrO₃ modified with earth abundant metal oxides (MO, M= Cu, Ni, Fe, Co)." Fuel **181**: 670-679.
- [72] Kumari, B., et al. (2014). "ZnO thin films, surface embedded with biologically derived Ag/Au nanoparticles, for efficient photoelectrochemical splitting of water." international journal of hydrogen energy **39**(32): 18216-18229.
- [73] Landolsi, Z., et al. (2020). "Enhanced electrical and photocatalytic properties of porous TiO₂ thin films decorated with Fe₂O₃ nanoparticles." Journal of Materials Science: Materials in Electronics **31**(23): 20753-20773.
- [74] Wang, X., et al. (2012). "Synthesis of long TiO₂ nanowire arrays with high surface areas via synergistic assembly route for highly efficient dye-sensitized solar cells." Journal of Materials Chemistry **22**(34): 17531-17538.
- [75] Ilinskii, A., et al. (1999). "Visualización de la barrera Schottky en un semiconductor electro-óptico de alta resistencia." Revista Mexicana de Física **45**(1): 97-107.
- [76] Li, H., et al. (2018). "Al decorated ZnO thin-film photoanode for SPR-enhanced photoelectrochemical water splitting." Applied Physics A **124**(6): 412.
- [77] Karmakar, K., et al. (2016). "Stable and enhanced visible-light water electrolysis using C, N, and S surface functionalized ZnO nanorod photoanodes: engineering the absorption and electronic structure." ACS Sustainable Chemistry & Engineering **4**(10): 5693-5702.

- [78] Yang, X., et al. (2009). "Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting." *Nano letters* **9**(6): 2331-2336.
- [79] Fàbrega, C., et al. (2013). "Tuning the fermi level and the kinetics of surface states of TiO₂ nanorods by means of ammonia treatments." *The Journal of Physical Chemistry C* **117**(40): 20517-20524.
- [80] Wang, X., et al. (2015). "Architecting smart "umbrella" Bi₂S₃/rGO-modified TiO₂ nanorod array structures at the nanoscale for efficient photoelectrocatalysis under visible light." *Journal of Materials Chemistry A* **3**(3): 1235-1242.
- [81] Gelderman, K., et al. (2007). "Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation." *Journal of chemical education* **84**(4): 685.
- [82] Silambarasan, M., et al. (2015). "Raman and photoluminescence studies of Ag and Fe-doped ZnO nanoparticles." *Int. J. Chem. Technol. Res* **7**: 1644-1650.
- [83] Yu, J., et al. (2017). "Fabrication of Ag@AgCl/ZnO submicron wire film catalyst on glass substrate with excellent visible light photocatalytic activity and reusability." *Chemical Engineering Journal* **334**.
- [84] Saldaña-Ramírez, A., et al. (2020). "Influence of the power density and working pressure in the magnetron co-sputtering deposition of ZnO–SnO₂ thin films and their effect in photocatalytic hydrogen production." *Optical Materials* **110**: 110501.
- [85] Yadav, L. S. R., et al. (2019). "Green synthesis of AgZnO nanoparticles: Structural analysis, hydrogen generation, formylation and biodiesel applications." *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **4**(3): 425-431.

- [86] Ahmad, I., et al. (2018). "Synthesis and characterization of silver doped zno nanoparticles for hydrogen production." *Journal of Ovonic Research* 14: 415-427.
- [87] Ahammed, N., et al. (2018). "Effects of aluminum (Al) incorporation on structural, optical and thermal properties of ZnO nanoparticles." *Materials Science-Poland* **36**
- [88] Orlinskii, S. B., et al. (2008). "Identification of shallow Al donors in Al-doped ZnO nanocrystals: EPR and ENDOR spectroscopy." *Physical Review B* 77(11): 115334
- [89] Neogi, S. K., et al. (2011). "Effect of 50 MeV Li^{3+} irradiation on structural and electrical properties of Mn-doped ZnO." *Journal of Physics: Condensed Matter* 23(20): 205801.
- [90] Varudkar, H. A., et al. (2020). "Fabrication of Al-doped ZnO nanoparticles and their application as a semiconductor-based gas sensor for the detection of ammonia." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **31**(15): 12579-12585.
- [91] Zhou, J., et al. (2018). "Cellular heterojunctions fabricated through the sulfurization of MOFs onto ZnO for high-efficient photoelectrochemical water oxidation." *Applied Catalysis B: Environmental* 226: 421-428.
- [92] Carrasco-Jaim, O. A., et al. (2017). "Synthesis and characterization of PbS/ZnO thin film for photocatalytic hydrogen production." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 347: 98-104.
- [93] Henni, A., et al. (2016). "Studies on the structural, morphological, optical and electrical properties of Al-doped ZnO nanorods prepared by electrochemical deposition." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 763: 149-154.

- [94] Dridi, D., et al. (2018). "Effect of silver doping on optical and electrochemical properties of ZnO photoanode." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29(10): 8267-8278.
- [95] Fu, S., et al. (2021). "Enhanced photo-electrochemical activity of ZnO/Cu₂S nanotube arrays photocathodes." *International Journal of Hydrogen Energy* 46(21): 11544-11555.
- [96] Xiao, F.-X. and B. Liu (2017). "In situ etching-induced self-assembly of metal cluster decorated one-dimensional semiconductors for solar-powered water splitting: unraveling cooperative synergy by photoelectrochemical investigations." *Nanoscale* 9(43): 17118-17132.
- [97] Gualdrón-Reyes, A. F., et al. (2018). "The role of boron in the carrier transport improvement of CdSe-sensitized B,N,F-TiO₂ nanotube solar cells: a synergistic strategy." *New Journal of Chemistry* 42(17): 14481-14492.
- [98] Lopes, T., et al. (2014). "An innovative photoelectrochemical lab device for solar water splitting." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128: 399-410.
- [99] Liu, J., et al. (2006). "Preparation and photoluminescence of ZnO complex structures with controlled morphology." *Materials Letters* 60(11): 1354-1359.
- [100] Chen, Z., et al. (2010). "Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols." *Journal of Materials Research* 25(1): 3-16.

- [101] Georgekutty, R., et al. (2008). "A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism." *The Journal of Physical Chemistry C* 112(35): 13563-13570.
- [102] Alfakes B., et al. (2020). "Enhanced photoelectrochemical performance of atomic layer deposited Hf-doped ZnO." *Surface and Coatings Technology* 385: 125352.
- [103] Weng, B., et al. (2014). "Toward the enhanced photoactivity and photostability of ZnO nanospheres via intimate surface coating with reduced graphene oxide." *Journal of Materials Chemistry A* 2(24): 9380-9389.
- [104] Weng, B., et al. (2019). "Photocorrosion inhibition of semiconductor-based photocatalysts: basic principle, current development, and future perspective." *Acs Catalysis* 9(5): 4642-4687.
- [105] Esmaili-Zare, M. and M. Behpour (2020). "CIS/CdS/ZnO/ZnO: Al modified photocathode for enhanced photoelectrochemical behavior under visible irradiation: Effects of pH and concentration of electrolyte solution." *International Journal of Hydrogen Energy* 45(15): 8273-8281.
- [106] Natarajan, K., et al. (2018). "Effective removal of organic pollutants using GeO₂/TiO₂ nanoparticle composites under direct sunlight." *Materials Chemistry Frontiers* 2(4): 741-751.
- [107] Lin, B., et al. (2001). "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates." *Applied physics letters* 79(7): 943-945.

- [108] Misra, P., et al. (2009). "Temperature dependent photoluminescence processes in ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition." *Current Applied Physics* 9(1): 179-183.
- [109] Lee, S.-H., et al. (2010). "Al-doped ZnO thin film: a new transparent conducting layer for ZnO nanowire-based dye-sensitized solar cells." *The Journal of Physical Chemistry C* 114(15): 7185-7189.
- [110] Wu, F., et al. (2016). "Enhancing photoelectrochemical activity with three-dimensional p-CuO/n-ZnO junction photocathodes." *Science China Materials* 59(10): 825-832.
- [111] Rajendran, S., et al. (2016). "Ce³⁺-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite." *Scientific reports* 6(1): 31641.
- [112] Wang, Y., et al. (2020). "Reversible electron storage in tandem photoelectrochemical cell for light driven unassisted overall water splitting." *Applied Catalysis B: Environmental* 275: 119094.
- [113] Wang, S., et al. (2018). "Formation of Hierarchical Co₉S₈@ZnIn₂S₄ Heterostructured Cages as an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Evolution." *Journal of the American Chemical Society* 140(45): 15145-15148.
- [114] Le, N., et al. (2022). "Enhanced light absorption and charge separation of In-doped ZnO nanorod arrays for photoelectrochemical water-splitting application." *International Journal of Energy Research* 46(5): 6264-6276.

- [115] Ghosh, A., et al. (2016). "Growth of Au capped GeO₂ nanowires for visible-light photodetection." *Applied Physics Letters* 109(12): 123105.
- [116] Suryavanshi, R., et al. (2018). "Spray deposited Fe₂O₃ and stratified Fe₂O₃/ZnO novel photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of benzoic acid under solar light illumination." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 357: 72-80.
- [117] Xu, Y.-F., et al. (2016). "In-Situ Formation of Zinc Ferrite Modified Al-doped ZnO Nanowire Arrays for Solar Water Splitting." *J. Mater. Chem. A* 4.
- [118] Katsumata, H., et al. (2014). "Z-scheme photocatalytic hydrogen production over WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts." *RSC advances* 4(41): 21405-21409.
- [119] Chu, K. H., et al. (2017). "Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous sulfide/sulfite solution by ZnO_{0.6}S_{0.4} with simultaneous dye degradation under visible-light irradiation." *Chemosphere* 183: 219-228.
- [120] Bhattacharyya, S., et al. (2017). "Effect of nitrogen atom positioning on the trade-off between emissive and photocatalytic properties of carbon dots." *Nature communications* 8(1): 1-9.
- [121] Li, H., et al. (2019). "Homojunction and defect synergy-mediated electron-hole separation for solar-driven mesoporous rutile/anatase TiO₂ microsphere photocatalysts." *RSC advances* 9(14): 7870-7877.

[122] Kibsgaard, J. et al. (2014). "Molybdenum phosphosulfide: an active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction." *Angewandte Chemie International Edition* 53(52): 14433-14437.

vity for hydrogen production." *International Journal of Hydrogen Energy* 47(12): 7770-7782.

[123] Ajala, F., et al. (2018). "The influence of Al doping on the photocatalytic activity of nanostructured ZnO: The role of adsorbed water." *Applied Surface Science* 445: 376-382.

[124] D.R. Lide., et al. (2012) *Ionic radii in crystals*, in *CRC handbook of Chemistry and physics*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL

[125] Ahmad, M., et al. (2013). "Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis." *Current Applied Physics* 13(4): 697-704.

[126] W.S. Hong, L.C. De Jonghe, X. Yang, M.N. Rahaman, Reaction sintering of ZnO-Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3217-3224.

[127] Yahmadi, B., et al. (2020). "Physical Investigations of (Co, Mn) Co-Doped ZnO Nanocrystalline Films." *Nanomaterials* **10**(8): 1507.

[128] Gallardo, O. A. D., et al. (2012). "Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature." *Rsc Advances* 2(7): 2923-2929.

[129] S.S. Patil, et al., Nanostructured microspheres of silver @ zinc oxide: an excellent impeder of bacterial growth and biofilm, *J. Nanoparticle Res.* 16 (11) (2014) 2717.

- [130] Carrasco-Jaim, O. A., et al. (2020). "Fast in-situ photodeposition of Ag and Cu nanoparticles onto AgTaO₃ perovskite for an enhanced photocatalytic hydrogen generation." *International Journal of Hydrogen Energy* 45(16): 9744-9757.
- [131] Rajasekaran, M., et al. (2020). "Structural, morphological and optical characterization of Ti-doped ZnO nanorod thin film synthesized by spray pyrolysis technique." *Materials Research Express* 7(3): 036412.
- [132] Ngaffo, F. F., et al. (2007). "Structural properties of single and multilayer ITO and TiO₂ films deposited by reactive pulsed laser ablation deposition technique." *Applied Surface Science* 253(15): 6508-6511.
- [133] Pourbakhsh, Z.-S., et al. (2019). "Enhanced photocatalytic water splitting of a SILAR deposited α -Fe₂O₃ film on TiO₂ nanoparticles." *Rsc Advances* 9(55): 31860-31866.
- [134] Li, M., et al. (2014). "Hydrogen-treated hematite nanostructures with low onset potential for highly efficient solar water oxidation." *Journal of Materials Chemistry A* 2(19): 6727-6733.
- [135] Xi, L., et al. (2012). "Surface treatment of hematite photoanodes with zinc acetate for water oxidation." *Nanoscale* 4(15): 4430-4433.
- [136] Giampiccolo, A., et al. (2019). "Sol gel graphene/TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic-assisted sensing and abatement of NO₂." *Applied Catalysis B: Environmental* 243: 183-194.

[137] Lin, L., et al. (2020). "Visible-light-driven photocatalytic water splitting: recent progress and challenges." *Trends in Chemistry* **2**(9): 813-824.