



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

**FOTOELECTRODOS DE HEMATITA CRECIDOS SOBRE
SUBSTRATOS CERÁMICOS PARA LA OBTENCIÓN DE
HIDRÓGENO DESDE AGUA USANDO ENERGÍA SOLAR**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN FÍSICA APLICADA**

PRESENTA:

LUIS ÁNGEL ARELLANES MENDOZA

DIRECTOR DE TESIS:

DR. OLEXANDR BONDARCHUK

**HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA
AGOSTO DE 2021**

A los que creyeron y pelearon por mí y conmigo: mi madre, mi padre, mi hermana, Alexis y Mayte.

A mi familia y amigos, mis seres queridos.

En memoria de Herlinda Ortiz

Agradecimientos

La creación de este trabajo, más allá de un requisito o investigación, es la consumación de todo un proceso de más de 5 años que ha sido forjado a través de la dedicación, el aprendizaje, el trabajo y el tiempo. Un cúmulo de experiencias y situaciones que convergen todas juntas a este punto, donde una etapa termina para dar lugar a otra y donde ha ocurrido una transformación personal única en el que se ha invertido el esfuerzo y empeño propios, pero posibles gracias a la ayuda de muchas otras personas. Es por eso que este trabajo no pertenece solamente a quien lo escribe sino a todos aquellos que de alguna manera lo hicieron posible. Quiero dar las gracias de una manera muy especial a todas aquellas personas sin cuya participación este trabajo no hubiera visto luz:

A mi padre, mi madre y mi familia, los pilares que me han formado y cuyo ahincó y cariño se convirtió en mi seguridad y mis medios: Luis Gonzalo Arellanes Ortiz, Isidora María Mendoza López, Angelica Denisse Arellanes Mendoza, Asela López, Jorge César Arellanes Ortiz e Isabel Torres Sánchez, Jesús Agustín Arellanes Ortiz y todos los integrantes en general.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca, por permitir y llevar a cabo mi formación profesional, de cuyos profesores he aprendido.

Al Dr. Olexandr Bondarchuk y al Dr. Iván René Corrales Mendoza por su paciencia, confianza y enseñanzas y el permitirme formar parte de este proyecto cuyo apoyo y participación fueron fundamentales en la elaboración de este texto.

A mis sinodales, Dra. Laura Márquez de Santis, Dr. Salomón González Martínez, Dr. Iván René Corrales Mendoza y Julián Javier Carmona Rodríguez por su tiempo, apoyo, recomendaciones y comentarios que fortalecieron esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo concedido por medio de una beca de titulación indispensable para la culminación de esta tesis, en el proyecto # A1-S-20353 y por el uso de equipos adquiridos por los proyectos #280373 y #154625-Y.

A Luis, Jorge, William, Sus, el Pipo y todos mis amigos que me apoyaron cuando lo necesité.

Finalmente, quiero agradecer a mis queridos amigos Mayte y Alexis, por recorrer este camino a mi lado.

Resumen

Sistemas eficientes de bajo costo para la producción de hidrógeno a gran escala por medio de la fotoelectrólisis del agua con luz solar, es una de las posibles soluciones para un sistema energético libre de emisiones. La parte fundamental lo constituye el desarrollo de fotoelectrodos baratos cuyo desempeño sea lo suficientemente alto para aplicaciones prácticas. En este trabajo se presentan los resultados del estudio de fotoelectrodos de hematita formados con diferentes intervalos de tiempo de depósito del precursor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 10-90 min) por medio de la técnica de depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD) sobre substratos cerámicos conductores y porosos. Como material de sustrato se examina la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ modificada con Co_3O_4 , WO_3 , MoO_3 y CuO . Los fotoelectrodos con mejor desempeño fotocatalítico se obtuvieron a un tiempo de depósito de precursor de hematita de 60 minutos sobre el sustrato formado desde la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Estos fotoelectrodos tienen una capa fotoactiva con un grosor aproximado de $5\ \mu\text{m}$ formada por los granos de la cerámica cubiertos por una película de hematita con un espesor de aproximadamente $50\ \text{nm}$. La densidad de fotocorriente registrada a $1.23\ \text{V}$ vs. RHE en estos fotoelectrodos no modificados con algún catalizador o dopante, alcanza los $4.79\ \text{mA}/\text{cm}^2$, $0.41\ \text{mA}/\text{cm}^2$ y $0.38\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bajo luz de LED azul ($455\ \text{nm}$, $198\ \text{mW}/\text{cm}^2$), radiación solar de México y simulador solar a AM1.5, respectivamente. Los datos de microscopía de barrido con electrones, difracción de rayos X, voltametría cíclica y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X se reportan para los fotoelectrodos obtenidos.

Abstract

Efficient low-cost systems for large scale hydrogen production using photoelectrochemical water splitting with solar light, is one of the possible solutions to the problems we have to deal with in a transition to a zero-emissions energy system. The key part of this approach is the creation of cheap and high-performance photoelectrodes for practical applications. This study reports the results of hematite photoelectrodes grown at different deposition time of α - Fe_2O_3 precursor ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 10-90 min) by metalorganic chemical vapor deposition MOCVD technique on porous and conductive ceramic substrates. Sb_2O_5 - SnO_2 ceramics modified by Co_3O_4 , WO_3 , MoO_3 y CuO were examined to be applied as substrate material. The photoelectrodes with the best photocatalytic performance were obtained on CuO - Sb_2O_5 - SnO_2 ceramics at a deposit time of hematite precursor for 60 min. The high porosity of CuO - Sb_2O_5 - SnO_2 ceramics permits the permeation of the hematite precursor into the substrate bulk, which results in 3D-growth of a thin Fe_2O_3 coating (50 nm or less) on conductive SnO_2 -grains in the ceramics to a depth of 5 μm , approximately. These photoanodes exhibit the highest photocurrent density recorded at 1.23 V vs RHE (reversible hydrogen electrode): 4.79 mA/cm^2 under blue light of Thorlabs LED M455L2 (455 nm), 0.41 mA/cm^2 under the radiation of the real sun in Mexico, and 0.38 mA/cm^2 under AM1.5G solar simulator conditions. The techniques of scanning electronic microscopy, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy were used to obtained the results. These results are discussed.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
1.2. JUSTIFICACIÓN	15
1.3. HIPÓTESIS	16
1.4. OBJETIVO GENERAL	16
1.5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
1.6. METAS	16
2. MARCO TEÓRICO	18
2.1. RADIACIÓN SOLAR Y SUS CARACTERÍSTICAS	18
2.2. ELECTRÓLISIS DEL AGUA	21
2.3. FOTOELECTRÓLISIS	23
2.4. HEMATITA Y SUS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS PRINCIPALES	29
2.5. DEPÓSITO DE PELÍCULAS POR VAPORES QUÍMICOS	32
2.5.1. <i>Depósito por vapores químicos metalorgánicos</i>	35
2.5.2. <i>Esquema de la instalación</i>	36
2.6. MICROSCOPIA DE BARRIDO CON ELECTRONES	38
2.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	41
2.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA	43
2.9. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE RAYOS X	45
3. METODOLOGÍA	47
3.1. PREPARACIÓN DE SUBSTRATOS	47
3.2. DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE HEMATITA POR VAPORES QUÍMICOS METALORGÁNICOS	48
3.3. FORMACIÓN DE LOS FOTOELECTRODOS DE HEMATITA	49
3.4. DETALLES SOBRE CARACTERIZACIÓN	49
3.4.1. <i>Densidad</i>	49
3.4.2. <i>Conductividad</i>	50
3.4.3. <i>Voltametría cíclica y pruebas de fotocorriente</i>	50
3.4.4. <i>Estudio de morfología</i>	51
4. RESULTADOS Y SU ANÁLISIS	53
4.1. SUBSTRATOS	53
4.1.1. <i>Substrato cerámico de $WO_3-Sb_2O_5-SnO_2$</i>	53
4.1.2. <i>Substrato cerámico de $MoO_3-Sb_2O_5-SnO_2$</i>	57
4.1.3. <i>Substrato cerámico de $Co_3O_4-Sb_2O_5-SnO_2$</i>	61
4.1.4. <i>Substratos cerámicos de $CuO-Sb_2O_5-SnO_2$</i>	65
4.2. FOTOELECTRODOS DE HEMATITA	70
4.2.1. <i>Propiedades fotoelectrónicas de los fotoelectrodos</i>	70
4.2.2. <i>Morfología y estructura</i>	73
4.2.3. <i>Datos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	83
5. CONCLUSIONES	89
6. TRABAJOS A FUTURO	91
7. REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA	92
8. ANEXOS	100

Índice de figuras

FIGURA 1. EFECTOS DE TRAYECTORIA DE LA RADIACIÓN SOLAR EN LA ATMÓSFERA TERRESTRE [32].	18
FIGURA 2. COMPARACIÓN ENTRE RADIACIÓN SOLAR FUERA DE LA ATMÓSFERA Y NIVEL DEL MAR. RESULTA FÁCIL NOTAR LOS EFECTOS DE ATENUACIÓN Y ABSORCIÓN DE LA ATMÓSFERA TERRESTRE [32].	20
FIGURA 3. DESCRIPCIÓN DEL ÁNGULO DE ZENIT [32]	21
FIGURA 4. COMPARACIÓN ENTRE EL ESPECTRO DE EMISIÓN DE UN CUERPO NEGRO IDEAL, EL ESPECTRO DE RADIACIÓN FUERA DE LA ATMÓSFERA Y EL ESPECTRO PERCIBIDO A UN AM1.5 [32].	21
FIGURA 5. ESQUEMA SENCILLO DE LA REACCIÓN ELECTROLÍTICA DEL AGUA. EN ESTE CASO NO HAY MEMBRANA DE SEPARACIÓN [35].	23
FIGURA 6. REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA PARA UNA CELDA PEC DE DOBLE FOTOELECTRODO, [37].	25
FIGURA 7. ALINEACIÓN IDEAL ENTRE LA BANDA DE VALENCIA (E_{VB}) Y DE CONDUCCIÓN (E_{CB}) CON LOS POTENCIALES DE OXIDORREDUCCIÓN DEL AGUA [39].	26
FIGURA 8. DISEÑO SENCILLO DE UNA CELDA PEC [40].	27
FIGURA 9. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA HEMATITA. ES POSIBLE APRECIAR EL COMPARTIMIENTO DE CARA [47].	29
FIGURA 10. DESARROLLO HISTÓRICO DE EN EL DESEMPEÑO DE FOTOCORRIENTE PARA LA HEMATITA GENERADOS BAJO CONDICIONES ESTÁNDAR [39].	31
FIGURA 11. ESQUEMA SENCILLO DE CVD [49].	35
FIGURA 12. REACTOR DE CVD DE LA UTM [52].	37
FIGURA 13. DIAGRAMA DE PROCESO DE DEPÓSITO DE MOCVD, DONDE PUEDEN APRECIARSE LOS CALENTADORES [52].	38
FIGURA 14. ESQUEMA DEL SISTEMA DE ENFOQUE DE UN MICROSCOPIO DE BARRIDO CON ELECTRONES [54].	40
FIGURA 15. MICROSCOPIO DISPONIBLE EN LA UTM [55].	41
FIGURA 16. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. LOS HACES DE LUZ INCIDENTES SON REEMITIDOS EN TODAS DIRECCIONES INTERFERIENDO CONSTRUCTIVAMENTE ENTRE SI SEGÚN LA LEY DE BRAGG [56].	42
FIGURA 17. CONFIGURACIÓN DE DIFRACTÓMETRO PARA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS [56].	43
FIGURA 18. VOLTAMOGRAMA DE UN PROCESO TÍPICO [57].	44
FIGURA 19. ESPECTRO DE FOTOELECTRONES DE PLOMO QUE MUESTRA LA FORMA EN QUE LOS ELECTRONES QUE ESCAPAN DEL SÓLIDO PUEDEN CONTRIBUIR A PICOS DISCRETOS O SUFRIR PÉRDIDAS DE ENERGÍA Y CONTRIBUIR AL FONDO	46
FIGURA 20. SUBSTRATO FORMADO CON CERÁMICA DE $WO_3 - Sb_2O_5 - SnO_2$. A LA DERECHA SE OBSERVA UNA MUESTRA CON EL ELECTRODO DE PLATA.	54
FIGURA 21. MICROGRAFÍA DE: (A-B) CERÁMICA SUB 0 (IZQUIERDA) Y CERÁMICA SUB 1 (DERECHA) EN ALTA MAGNIFICACIÓN PARA COMPARACIÓN EN TAMAÑO DE GRANO, (C-D) MISMAS CERÁMICAS A UN MENOR AUMENTO PARA APRECIACIÓN DE AGLOMERACIÓN DE GRANOS.	55
FIGURA 22. DENSIDAD DE CORRIENTE VS. CAMPO ELÉCTRICO PARA SUBSTRATO PREPARADO CON CERÁMICA SUB 0 Y CERÁMICA SUB 1 (1 % MOL DE WO_3).	56
FIGURA 23. SUBSTRATO FORMADO CON CERÁMICA DE $MoO_3 - Sb_2O_5 - SnO_2$. A LA DERECHA SE OBSERVA UNA MUESTRA CON EL ELECTRODO DE PLATA.	57
FIGURA 24. MICROGRAFÍA DE: (A-B) CERÁMICA SUB 0 (IZQUIERDA) Y CERÁMICA SUB 2 (DERECHA) EN ALTA MAGNIFICACIÓN DONDE SE APRECIA EL TAMAÑO DE GRANO, (C-D) MISMAS CERÁMICAS A UN MENOR AUMENTO DONDE SE APRECIA LA AGLOMERACIÓN DE GRANOS.	59
FIGURA 25. DENSIDAD DE CORRIENTE VS. CAMPO ELÉCTRICO PARA SUBSTRATO PREPARADO CON CERÁMICA SUB 0 Y CERÁMICA SUB 2 (0.5 % MOL DE MoO_3).	60
FIGURA 26. SUBSTRATO FORMADO A PARTIR DE CERÁMICA $CO_3O_4 - Sb_2O_5 - SnO_2$. A LA DERECHA SE OBSERVA UNA MUESTRA CON EL ELECTRODO DE PLATA.	61

FIGURA 27. MICROGRAFÍA DE: (A-B) CERÁMICA SUB 0 (IZQUIERDA) Y CERÁMICA SUB 3 (DERECHA) EN ALTA MAGNIFICACIÓN DONDE SE APRECIA EL TAMAÑO DE GRANO, (C-D) MISMAS CERÁMICAS A UN MENOR AUMENTO DONDE SE APRECIA LA AGLOMERACIÓN DE GRANOS.	63
FIGURA 28. DENSIDAD DE CORRIENTE VS. CAMPO ELÉCTRICO EN ESCALA LOGARÍTMICA PARA SUBSTRATOS SUB 0 Y SUB 3 (0.3 % MOL DE CO_3O_4).	64
FIGURA 29. SUBSTRATO FORMADO CON CERÁMICA DE $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$. A LA DERECHA SE OBSERVA UNA MUESTRA CON EL ELECTRODO DE PLATA.	65
FIGURA 30. MICROGRAFÍA DE: (A-B) CERÁMICA SUB 0 (IZQUIERDA) Y CERÁMICA SUB 4 (DERECHA) EN ALTA MAGNIFICACIÓN DONDE SE APRECIA EL TAMAÑO DE GRANO, (C-D) MISMAS CERÁMICAS A UN MENOR AUMENTO DONDE SE APRECIA LA AGLOMERACIÓN DE GRANOS.	66
FIGURA 31. DENSIDAD DE CORRIENTE VS. CAMPO ELÉCTRICO PARA SUBSTRATOS SUB 0 Y SUB 4 CON 0.2 % MOL DE CuO .	67
FIGURA 32. MICROGRAFÍA DE CERÁMICA: (A) SUB4A Y (B) SUB4. ES POSIBLE APRECIAR EL TAMAÑO DE SIMILAR DE LOS GRANOS EN AMBAS CERÁMICAS.	68
FIGURA 33. LOS DATOS DE ANÁLISIS DE CERÁMICA $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$ SINTERIZADA A 1300 °C DURANTE DE 0 H CON RAYOS X.	69
FIGURA 34. DENSIDAD DE FOTOCORRIENTE A 1.23V vs. RHE BAJO LUZ DE LED AZUL EN ELECTROLITO A 0.1 M DE NaOH PARA FOTOELECTRODOS DE HEMATITA ELABORADOS A DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO. LAS BARRAS MUESTRAN LA DESVIACIÓN DE LOS VALORES DE DENSIDAD FOTOCORRIENTE DE LOS VALORES PROMEDIOS OBTENIDOS PARA LOS FOTOELECTRODOS FABRICADOS AL MISMO TIEMPO DE DEPÓSITO.	71
FIGURA 35. GRÁFICO DE VOLTAMETRÍA CÍCLICA (TASA DE ESCANEADO 2.5 mV s^{-1} ; ELECTROLITO A 0.1 M NaOH) PARA EL FOTOELECTRODO DE HEMATITA ELABORADO A 60 MIN DE DEPÓSITO DEL PRECURSOR. CURVA 1: CONDICIONES DE OSCURIDAD. CURVA 2: LUZ INTERMITENTE DE LED AZUL. CURVA 3: LUZ AZUL PERMANENTEMENTE ENCENDIDA. LA IMAGEN INSERTADA CORRESPONDE AL MISMO ESTUDIO REALIZADO EN LA CERÁMICA SIN RECUBRIMIENTO BAJO RÉGIMEN DE LUZ INTERMITENTE.	72
FIGURA 36. DEPENDENCIA DE LA DENSIDAD DE FOTOCORRIENTE REGISTRADA A 1.23V vs. RHE EN RELACIÓN AL TIEMPO EN SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA A 0.1 M DE NaOH PARA EL ELECTRODO FABRICADO DURANTE 60 MIN DE DEPÓSITO BAJO: (A) AM1.5G (79.1 MW/cm^2) Y (B) RADIACIÓN DE SOLAR EN MÉXICO.	73
FIGURA 37. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE: (A) CERÁMICA SIN RECUBRIMIENTO DE $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$ (B-D) CERÁMICA CON RECUBRIMIENTO DE Fe_2O_3 CECIDO DURANTE: (B) 10 MIN, (C) 60 MIN (D) 90 MIN; LA IMAGEN INSERTADA CORRESPONDE AL FOTOELECTRODO CECIDO DURANTE 10 MIN.	75
FIGURA 38. MICROGRAFÍA PARA (A) CERÁMICA $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5-\text{SnO}_2$ SIN RECUBRIMIENTO Y (B-D) CERÁMICA CON RECUBRIMIENTO DE HEMATITA CECIDO A DIFERENTES TIEMPOS DE DEPÓSITO: (B) 10 MIN, (C) 60 MIN Y (D) 90 MIN.	77
FIGURA 39. DATOS EDS PARA EL FOTOELECTRODO FABRICADO DURANTE 60 MIN DE DEPÓSITO: (A) SECCIÓN ANALIZADA DE LA SUPERFICIE DEL FOTOELECTRODO MOSTRADO EN (B) Y (C), (B) DISTRIBUCIÓN DE C EN LA SUPERFICIE DEL FOTOELECTRODO, (C) ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE FE: SE MUESTRA LA COMPOSICIÓN DE ELEMENTOS PARA SECCIONES DISTINTAS DEL MISMO Y (D) IMAGEN AUMENTADA DE UN GRANO INDIVIDUAL.	78
FIGURA 40. ANÁLISIS DE EDS SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS FOTOELECTRODOS QUE MUESTRA LA DISTRIBUCIÓN DE FE Y C EN FOTOELECTRODO ELABORADO A (A) 10 MIN (B) 60 MIN (C) 90 MIN DE DEPÓSITO DEL PRECURSOR.	79
FIGURA 41. ANÁLISIS DE EDS PARA LA SECCIÓN TRANSVERSAL DEL FOTOELECTRODO DE HEMATITA CECIDOS A 60 MIN DE DEPÓSITO. (A) DISTRIBUCIÓN DE C, (B) DISTRIBUCIÓN DE FE (RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO), (C) CAMBIO EN LA SEÑAL DE FE A TRAVÉS LA SECCIÓN TRANSVERSAL.	81
FIGURA 42. ANÁLISIS DE EDS PARA LA SECCIÓN TRANSVERSAL DEL FOTOELECTRODO CECIDOS A 10 MIN DE DEPÓSITO: (A) DISTRIBUCIÓN DE FE (RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO), (B) CAMBIO EN LA SEÑAL DE FE A TRAVÉS LA SECCIÓN TRANSVERSAL.	82

FIGURA 43. ANÁLISIS EDS PARA LA SECCIÓN TRANSVERSAL DEL ELECTRODO ELABORADO A 90 MIN DE DEPÓSITO: A) SECCIÓN ANALIZADA Y B) RECUBRIMIENTO CON Fe_2O_3 (RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO).	83
FIGURA 44. ESPECTRO XPS DEL SONDEO PARA LOS FOTOELECTRODOS CRECIDOS A 90 (CURVA 1), 60 (CURVA 2) Y 10 (CURVA 3) MIN DE DEPÓSITO.	84
FIGURA 45. ESPECTRO XPS DE LA SEÑAL DE $\text{Fe}2\text{P}$ DE LOS FOTOELECTRODOS ELABORADOS A 10, 60 Y 90 MIN DE DEPÓSITO: ANÁLISIS DE $\text{Fe}2\text{P}$ EN LOS TRES FOTOELECTRODOS.	84
FIGURA 46. ESPECTRO XPS DE LA SEÑAL DE $\text{Fe}2\text{P}$ DE LOS FOTOELECTRODOS ELABORADOS A 60 MIN DE DEPÓSITO.	85
FIGURA 47. ESPECTRO XPS DE LA SEÑAL DE $\text{Sn}3\text{D}$ PARA LOS FOTOELECTRODOS CRECIDOS DURANTE 90 (CURVA 1), 60 (CURVA 2) Y 10 MIN DE DEPÓSITO (CURVA 3).	86
FIGURA 48. ESPECTRO XPS DE LA SEÑAL DE $\text{Sn}3\text{D}$ PARA LOS FOTOELECTRODOS CRECIDOS DURANTE 60MIN.	86
FIGURA 49. SEÑALES SOBREPUESTAS EN EL ESCANEADO $\text{O}1\text{s}$ REALIZADO SOBRE LOS ELECTRODOS ELABORADOS A 90 MIN (CURVA 1), 60 MIN (CURVA 2) Y 10 MIN (CURVA 3).	87
FIGURA 50. DECONVOLUCIÓN DE LAS SEÑALES PARA EL ELECTRODO ELABORADO A 10 MIN DE DEPÓSITO DEL PRECURSOR.	88

1. Introducción

Uno de los problemas de mayor importancia para México y el mundo es el abastecimiento de la demanda energética, ya que es decisiva en el desarrollo económico y social, y, en consecuencia, en el mejoramiento de las condiciones económicas de nuestro país [1]. No obstante, no solamente es importante el cubrir esta necesidad, sino también lo es la manera en que esta necesidad es cubierta. Actualmente, la demanda de energía mundial es satisfecha principalmente con las fuentes de energía fósil como petróleo, gas natural y carbón. De acuerdo con algunos reportes, en 2019 estas fuentes cubrieron el 84% del total de la demanda energética en el mundo. En el caso de México este porcentaje estuvo cerca del 91% [2]. Sin embargo, las reservas de carbón, petróleo y gas natural en nuestro planeta son limitadas. Las estimaciones actuales más optimistas predicen que las reservas de combustibles fósiles serán suficientes para el final de este siglo, mientras las más pesimistas predicen que bastarán para 50 años, aunque el pico de mayor producción global, según algunas investigaciones, ya ha sido alcanzado [3, 4]. Estos pronósticos ponen en manifiesto que, si no se encuentran otras alternativas de fuentes de energía, la humanidad en los próximos 100 años se encontrará con problemas en el sector energético, lo que puede frenar el desarrollo tecnológico de nuestra civilización y aumentar la competencia por recursos. Además, se sabe que el uso de combustibles fósiles produce una gran cantidad de contaminantes que perjudican el medio ambiente y favorecen el cambio climático, amenazando la existencia de la vida en la Tierra. Todo esto muestra claramente que la continuación por el uso de fuentes de energía fósil podría tener consecuencias desastrosas para el futuro de la humanidad y el planeta.

Una alternativa ante esta situación podría hallarse en la búsqueda, desarrollo y uso de fuentes de energía limpias y renovables, por ejemplo, la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica, mareomotriz o de biomasa. Entre estas fuentes de energía renovable, la energía solar resulta más atractiva porque es prácticamente inagotable, limpia y disponible en cualquier lugar en la Tierra, y además es la fuente que da origen a los demás tipos de energía, exceptuando a la energía de origen geotérmico [5]. La necesidad y perspectiva del uso de energía solar es bien entendido en países tecnológicamente desarrollados tales como Japón, Alemania, Inglaterra o Estados Unidos, donde últimamente se observan grandes inversiones de recursos financieros en el uso de tecnologías solares en la vida cotidiana y la protección del medio ambiente. Esto se percibe a través de la instalación de los paneles solares en edificios privados y públicos, el desarrollo de transporte eléctrico, apoyo gubernamental para empresas dedicadas a la generación de energía renovable, inversiones en la producción limpia de hidrógeno, etc. En nuestro país,

la asimilación de energía solar y el desarrollo de las tecnologías correspondientes puede ser muy rentable. México goza de una situación sobresaliente al ser irradiado con una intensidad que se encuentra entre las más altas del mundo. Recibimos en promedio 5.5 kWh/m^2 [6] de energía solar al día, es decir, de ser 100% explotable, esta radiación solar promedio es suficiente para cubrir el consumo energético anual con casi 0.1% del territorio nacional.

Sin embargo, lograr un aprovechamiento eficiente de energía solar en la práctica no es sencillo y, además, la luz solar presenta ciertos inconvenientes para ser recolectada. Esto debido a que es una fuente de energía estacional que está sujeta a la rotación de la Tierra y a diversos factores climatológicos que bloquean su paso hacia la superficie. Esto es un gran inconveniente en el intento por cubrir la demanda de energía constante de 24 horas que exige la sociedad. Es por esto que son necesarias las tecnologías de absorción y almacenamiento de energía solar, que deben ser amigables con el medio ambiente y tener bajo costo para ser económicamente rentables. Hasta el momento, los paneles solares son la mejor solución de absorción disponible del mercado. Sin embargo, se necesita de una cantidad de tiempo considerable para recuperar su costo de inversión. Por ejemplo, en México la construcción de una planta solar con una potencia de 198 kW a un costo de 218 000 USD permitiría generar 990 kW h diariamente (durante 5 horas de uso cada día). Si el gobierno compra la energía eléctrica producida por un costo de 1700 MXN por 1 MWh, la planta recuperaría su costo de inversión aproximadamente después de 8 años de trabajo. A esto hay que sumarle que con el tiempo la eficiencia de celdas se vería reducida y que la vida útil de la planta es de aproximadamente 20 años. De esta manera es posible observar cuan elevados son los costos de este tipo de instalaciones. Es por este motivo que la búsqueda de opciones para la absorción y almacenamiento de energía solar persiste todavía.

Entre las posibles alternativas, la fotoelectrólisis del agua se presenta como un proceso químico que puede ayudar con este fin, ya que permite la absorción de la energía solar y su conversión directa en energía en forma de hidrógeno. De manera simplificada, el método consiste en la descomposición química de la molécula de agua (H_2O) en sus componentes oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) en la superficie de un semiconductor que actúa como un fotocatalizador en un medio electrolítico bajo la luz solar [7]. La utilización de este ciclo de generación de combustible y su combustión resulta atractivo, debido a que el hidrógeno es relativamente fácil de almacenar y transportar, su contenido energético (120-142 MJ/kg) es alto y, asimismo, el producto de la quema de hidrógeno en la atmósfera no es tóxico debido a que solo lo constituye el agua. Su uso en la industria de las energías renovables, puede ser la clave para el desarrollo de una industria energética sostenible, un

concepto que ya ha sido plasmado en lo que se conoce como economía del hidrógeno [8, 9].

Sin embargo, todavía existen dificultades que impiden una producción de hidrógeno eficiente por medio de la tecnología de fotoelectrólisis. Uno de los mayores problemas a resolver es la elaboración de fotoelectrodos apropiados que tengan alta eficiencia de absorción y conversión de radiación solar y que sean químicamente estables en medios acuosos y/o electrolíticos. De acuerdo a diversos trabajos realizados con base a datos del departamento de energía de Estados Unidos, para que los sistemas de fotoelectrólisis alcancen un nivel comercial deben de tener una eficiencia de conversión mayor al 10% [10]. Este parámetro del sistema se determina por la eficiencia de conversión de energía solar de los fotoelectrodos. Además, el material del fotoelectrodo necesita cubrir una serie de requisitos, entre los cuales los más importantes son, el tener un ancho de banda prohibida apropiada para la absorción de la radiación solar y la posición adecuada de la banda de valencia y/o de conducción para la reducción y oxidación del agua. Asimismo, los materiales deben ser de bajo costo y su disponibilidad en la Tierra debe ser elevada para producir fotoelectrodos de gran área [11]. Por estos motivos la elaboración de fotoelectrodos que satisfagan todos estos requisitos (de eficiencia y del material) es difícil.

En la etapa actual en el desarrollo de fotoelectrodos, los esfuerzos de los investigadores se concentran principalmente en la búsqueda de materiales fotocatalíticos relativamente baratos, para fabricar fotoelectrodos de gran área con eficiencia de conversión mayor al 10%. Diversos óxidos han sido considerados como una opción debido a sus bajos costos, abundancia y a que poseen ciertas características adecuadas para propósitos de fotoelectrólisis. Los materiales tales como TiO_2 , WO_3 , ZnO , Cu_2O , BiVO_4 y Fe_2O_3 se encuentran entre las principales líneas de investigación y aunque, estas líneas no se limitan a solo estos compuestos, han tenido especial interés debido a su simplicidad. Las ventajas más sobresalientes son su capacidad para absorber la energía solar debido a su ancho de banda prohibida (2-3.4 eV) y el posicionamiento de su banda de valencia y de conducción que son adecuados para la oxidación y reducción del agua. En contraste, estos materiales se caracterizan por las limitaciones que complican el alcance de su máxima eficiencia de conversión de luz solar a fotocorriente, entre los que se encuentran una rápida tasa de recombinación de carga, una insuficiente longitud de difusión de carga, una alta resistencia eléctrica, poca resistencia a la corrosión y/o fotocorrosión y procesos cinéticos lentos entre la interfaz del material y el medio electrolítico. Se han intentado abatir estas restricciones con diversos enfoques, tales como: modificaciones en la estructura del material, dopajes de distinto tipo, el uso de distintas heterouniones entre compuestos, utilizando distintas

nanoestructuras, utilizando la química e ingeniería de defectos y estrategias funcionales de recubrimiento, entre otros [12-16]. Sin embargo, los avances todavía son insuficientes para fabricar fotoelectrodos de gran área que permitan una producción comercial de hidrógeno.

En esta línea, un óxido de hierro (la hematita/ α - Fe_2O_3) se presenta como uno de los materiales potencialmente más prometedores para la fabricación de un fotoelectrodo [11, 17, 18]. El interés de este óxido se explica por su aceptable estabilidad química dentro de un electrolito acuoso, el apropiado ancho de banda prohibida [18] (2.2 eV), que permite absorber una parte considerable del espectro solar, su gran abundancia, su estabilidad fotoquímica y su bajo costo. En teoría [19], bajo la iluminación estándar AM1.5 la fotocorriente en este material puede llegar a 4 mA/cm² para estructuras de superficie plana o hasta 12 mA/cm² para nanoestructuras. Sin embargo, en la práctica estos valores de fotocorriente todavía no han sido alcanzados para el compuesto de hematita puro, por razones tales como: la fuerte recombinación entre electrones y huecos fotogenerados, baja conductividad eléctrica del material y lentos procesos cinéticos en la superficie que está en contacto con el electrolito [11, 18]

Un enfoque que ha ganado relevancia en los últimos años es una estrategia denominada como “Host-Guest” o “Anfitrión-Huésped” [20-24]. La estrategia está relacionada con la formación de un substrato conductores (Anfitrión) con un área superficial elevada que permita el crecimiento de material fotocatalítico en su superficie (Huésped). Las modificaciones en la ingeniería del substrato ofrecen algunas ventajas, por ejemplo, permiten incrementar el área activa de la superficie y mejorar la recolección de electrones. Entre los ejemplos más relevantes destacan: una plantilla delgada mesoporosa de SiO_2 cubierta con una capa delgada de TiO_2 receptora de una película de α - Fe_2O_3 [20]; matrices de nanohojas de SnO_2 altamente porosas intercaladas dentro de puntos cuánticos de TiO_2 y CdS [21]; electrodos porosos de óxido de estaño dopado con niobio poroso 3D fabricados por depósito de capa atómica [22]; esferas de SnO_2 nanocristalinas de 6 nm autoensambladas en vidrio dopadas con Sb con un procedimiento de recubrimiento de varios pasos [23]. Finalmente, fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos de oro mostraron el mayor valor de fotocorriente registrado, de 8 mA/cm² a 0.6V vs. Ag/AgCl bajo iluminación de un sol estándar (AM1.5G) [24]. No obstante, esta tecnología involucra métodos de fabricación relativamente complejos y materiales de precios elevados, como Pt o Au. Representando un inconveniente como fue anteriormente descrito.

Actualmente en la Universidad Tecnológica de la Mixteca se realizan investigaciones en esta área, que consisten en el desarrollo de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos porosos y conductores a base de óxido de estaño, un prometedor candidato como material anfitrión [25, 26]. El uso de la cerámica porosa y conductora como un substrato para formar el recubrimiento de hematita, asegura una buena absorción de luz y establece las condiciones favorables para la separación y transporte de carga. Anteriormente, han sido reportados fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos a base de cerámicas $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ que han mostrado una fotocorriente de 2.8 mA/cm^2 a 0.1 M de NaOH bajo iluminación de LED azul (455 nm ; 198 mW/cm^2) con una eficiencia de fotón incidente a corriente (IPCE por sus siglas en inglés) de 3.8% [26]. Conforme a nuestro mejor conocimiento, la más alta eficiencia IPCE que ha sido reportada en la literatura para un fotoelectrodo de hematita no nanoestructurado es de 6.3% con una fotocorriente de 3.68 mA/cm^2 a 1.23V vs. RHE (electrodo reversible de hidrógeno), modificándolo con un catalizador CoPi [27]. Tomando en cuenta que los fotoelectrodos desarrollados en la UTM con las características mencionadas no fueron modificados por ningún catalizador superficial, se puede inferir que el desarrollo de fotoelectrodos formados sobre un substrato cerámico puede ser un camino prometedor en la búsqueda de fotoelectrodos de costo reducido para la producción de hidrógeno a gran escala.

En el presente trabajo, substratos cerámicos porosos y conductores elaborados a base de cerámica de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ modificada con Co_3O_4 , WO_3 , MoO_3 y CuO , así como fotoelectrodos de hematita mejorados fabricados por medio de la técnica MO-CVD con tiempos variables de depósito del precursor ($10\text{-}90 \text{ min}$) sobre substratos cerámicos $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ son reportados. Este estudio examina las propiedades estructurales y eléctricas de los substratos modificados con respecto a las cerámicas $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ reportada en [26], así como el desempeño y morfología de los recubrimientos de hematita como componente fotoactivo. Los resultados obtenidos se discuten en base a los datos recolectados por medio de las técnicas de caracterización de microscopía de barrido con electrones (SEM), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), difracción de rayos X (XRD), espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS), voltametría cíclica y mediciones fotoelectroquímicas medidas bajo condiciones de radiación solar y AM1.5G.

1.1. Planteamiento del problema

Como fue reportado en [26] los fotoelectrodos de hematita crecidos por la técnica de depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AA-CVD por sus siglas en inglés) y formados sobre substratos cerámicos $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ muestran un

valor relativamente alto de fotocorriente de 2.8 mA/cm^2 a 1.23 V vs. RHE , bajo la luz de led azul (455 nm) con una intensidad de 198 mW/cm^2 . Asimismo, conforme a lo investigado en [11], los fotoelectrodos de hematita no modificados que fueron reportados hasta este momento, generalmente presentan sólo alrededor 1 mA/cm^2 a 1.23 V vs. RHE bajo la iluminación de 1 sol estándar (AM1.5G) [19]. Tomando esto en cuenta, el desarrollo de estructuras fotocatalíticas formadas sobre los substratos cerámicos [26], se ve como un camino prometedor para obtener los fotoelectrodos con características fotoelectroquímicas altas.

El problema que se plantea en esta tesis es un desarrollo posterior a los avances ya presentados de los fotoelectrodos de hematita sobre los substratos cerámicos. Estos substratos actualmente se forman desde cerámicas $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ [26]. El material cumple su función como sustrato para el crecimiento de la película de hematita, aunque presenta problemas de dureza, debido a que carece de la resistencia necesaria para aplicaciones prácticas.

De igual manera, para que los fotoelectrodos de hematita muestren la máxima eficiencia de conversión de energía solar, es necesario que su fotocorriente sea el máximo valor posible. En teoría, el fotoelectrodo de hematita con la superficie nanoestructurada puede tener el valor máximo de fotocorriente de 12 mA/cm^2 a 1.23 V vs. RHE que corresponde a un 15% de eficiencia solar a hidrógeno (STH por sus siglas en inglés) bajo la iluminación estándar (AM 1.5) [11]. Por lo que también en este trabajo de tesis se buscó mejorar el valor de fotocorriente que presentan los fotoelectrodos reportados en la literatura [26].

1.2. Justificación

El uso de cerámica porosa y conductora a base de óxido de estaño como sustrato para depósito de material fotocatalítico tiene novedad y es interesante para aplicaciones prácticas por las siguientes razones. Primero, los fotoelectrodos de hematita [26] y de vanadato de bismuto [25] reportados, crecidos sobre los substratos cerámicos muestran una relativamente alta fotocorriente de 2.8 mA/cm^2 y 1.1 mA/cm^2 respectivamente a 1.23 V vs. RHE . Segundo, el sustrato cerámico que fue sinterizado a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ es un material robusto que puede resistir tratamientos térmicos posteriores a altas temperaturas. Esto resulta en la posibilidad de aplicar tratamientos térmicos de hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante la preparación del fotoelectrodo para optimizar sus propiedades, lo que no es posible hacer si se usa el vidrio con el recubrimiento de óxido de indio y estaño (*Indium Tin Oxide: ITO*) u óxido de estaño dopado con flúor (*Fluorine doped Tin Oxide: FTO*) como un sustrato. Además de esto, es posible limpiar las estructuras fotocatalíticas crecidas sobre substratos cerámicos con tratamientos térmicos para su uso múltiple. Esto puede ser útil cuando tales estructuras fotocatalíticas se aplican para el tratamiento de aguas residuales. Tercero, la fabricación de los substratos cerámicos es simple y relativamente barata en comparación de otros substratos, como, por ejemplo, los nanoestructurados que necesitan múltiples pasos durante su preparación y técnicas

de síntesis lo suficientemente complicadas [28-30]. Esto es importante de considerar para la fabricación comercial de fotoelectrodos con grandes dimensiones. Además de esto, la ingeniería del sustrato (su dopaje, morfología y estructura) permite ajustarlo para aceptar diferentes recubrimientos fotocatalíticos (Fe_2O_3 , BiVO_4 , etc.) y lograr buen contacto eléctrico y adhesión, lo que no siempre es posible hacer con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) u óxido de indio y estaño (ITO).

Tomado en cuenta todo lo ya mencionado, se considera importante y relevante el desarrollo de tales fotoelectrodos que pueden ser usados para generación de hidrógeno desde agua y/o tratamiento de aguas residuales usando energía solar. El presente trabajo de tesis está dedicado al mejoramiento de las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoelectrodos y de los sustratos cerámicos reportados en [26]. El trabajo planeado siguió la tendencia moderna en la ciencia de materiales: búsqueda y el desarrollo de materiales para la asimilación y transformación de energía solar para su uso posterior en la vida cotidiana.

1.3. Hipótesis

Es posible mejorar la firmeza de la cerámica $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ usando un óxido metálico (CuO , Co_3O_4 , MoO_3 o WO_3) como un dopante; la técnica de depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD) permite crear fotoelectrodos con valores de fotocorriente más altos que por la técnica de depósito por vapor químico asistido por aerosol (AA-CVD).

1.4. Objetivo general

Obtener fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos formados desde cerámicas conductoras a base de SnO_2 y estudiar sus características eléctricas y estructurales.

1.5. Objetivos específicos

1. Mejorar la dureza del sustrato cerámico $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ sin cambios significativos en su porosidad, conductividad y en el tamaño de los granos.
2. Obtener fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos con el método de depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD).
3. Caracterizar los fotoelectrodos obtenidos aplicando voltametría cíclica, microscopía de barrido con electrones y difracción de rayos X.

1.6. Metas

1. Obtener una cerámica a base de SnO_2 dopada con Sb y con alguno de los siguientes metales: Cu, Co, Mo o W. Que modifique el contacto entre granos

y que, en consecuencia, brinde de mayor dureza al sustrato, pero que no cambie significativamente el tamaño de grano y no disminuya la conductividad o porosidad del material.

2. Estudiar la posibilidad de aumentar la conductividad de los sustratos cerámicos cambiando las tasas de enfriamiento durante los tratamientos térmicos, necesarios para la síntesis del material.
3. Investigar si la aplicación de la técnica de depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD) permite crecer los fotoelectrodos de hematita sobre sustratos cerámicos con valores de fotocorriente mejores a los que ya fueron reportados en [26].
4. Estudiar las características eléctricas, morfológicas y estructurales de los fotoelectrodos obtenidos usando microscopía de barrido con electrones, análisis con rayos X y voltametría cíclica.
5. Formalizar los resultados obtenidos como una ponencia presentada en un congreso y un trabajo de tesis.

2. Marco teórico

2.1. Radiación solar y sus características

El Sol (la estrella más cercana a nuestro planeta) debido a un proceso conocido como fusión nuclear, alcanza en su interior temperaturas de alrededor de 10^7 K y de esta manera produce un flujo de energía interno que es absorbido en sus demás capas externas, provocando que su superficie exterior llegue a temperaturas cercanas a los 5800 K (5526.8 °C). Esta capa se convierte en una fuente emisora de energía en forma de ondas electromagnéticas en concordancia con la teoría de emisión de cuerpo negro [31]. A este flujo de energía emitido por la capa exterior del sol se le denomina radiación solar. Esta fuente de radiación es recibida por la atmósfera con una intensidad cuyas variaciones son pequeñas a lo largo del año. La trayectoria no circular de la Tierra alrededor del Sol produce variaciones que se encuentran en un rango de aproximadamente $\pm 4\%$, mientras que las manchas solares generan variaciones de un $\pm 0.3\%$. Para aplicaciones de energía solar estas variaciones no son significativas por lo que puede considerarse que la naturaleza de la radiación solar recibida por la atmósfera terrestre es constante [32].

Sin embargo, una vez que la luz ingresa a la atmósfera ocurren un conjunto de complicadas interacciones que provocan que la radiación solar sea dividida en dos componentes: la radiación que puede ser observada en dirección del disco solar en forma de haces directos y la radiación proveniente de cualquier otra dirección, es decir, radiación difusa [32]. En la figura 1, puede observarse de manera gráfica estas dos componentes.

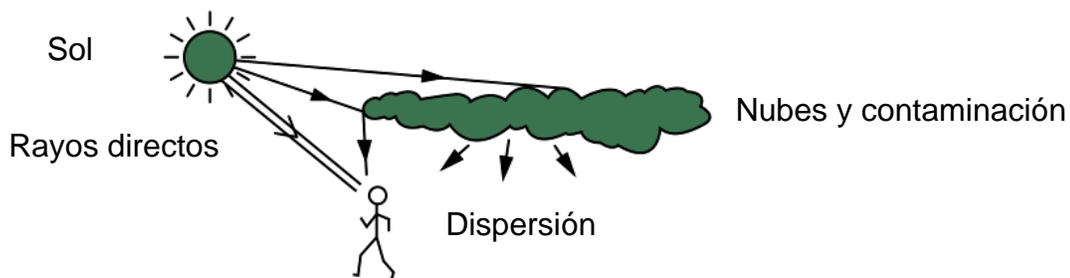


Figura 1. Efectos de trayectoria de la radiación solar en la atmósfera terrestre [32].

La diferencia notable es que solo los haces directos pueden ser enfocados. La razón entre los haces directos y radiación difusa va del 0.9 en días despejados hasta cero en días completamente nublados. Estas interacciones no solo afectan la manera en que la radiación solar se desplaza, también afectan el espectro de frecuencias con la que esta llega a la superficie. Los cambios se ocasionan principalmente por la

constante de absorción, reflexión y remisión característica de radiación que tiene cada tipo de gases con los que está formada la atmósfera terrestre, aunado con el efecto invernadero que algunos de estos mismos provocan. La proporción del espectro de frecuencias puede ser dividido de la siguiente manera [32]:

- 1) Región ultravioleta de onda corta, $\lambda < 0.3 \mu\text{m}$
La radiación solar de este tipo es fuertemente absorbida por gases como O_2 , O_3 , O y N_2 .
- 2) Región cercana al ultravioleta, $0.3 \mu\text{m} < \lambda < 0.4 \mu\text{m}$
Solo una pequeña región logra alcanzar la superficie terrestre, aproximadamente un 5% de la irradiación total.
- 3) Región visible, $0.4 \mu\text{m} < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$
La atmósfera pura es completamente transparente a este tipo de radiación, sin embargo, partículas como aerosol de polvo o materia y gases contaminantes pueden provocar efectos significativos de absorción. Este tipo de radiación constituye aproximadamente un 43% de la irradiación total.
- 4) Región cercana al infrarrojo, $0.7 \mu\text{m} < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$
Cerca del 50% de la radiación proveniente del sol está en este rango, sin embargo, aproximadamente 20% es absorbida por gases como el vapor de agua y el dióxido de carbono. Constituye aproximadamente un 52% de la irradiación total.
- 5) Región infrarroja de onda larga $\lambda > 12 \mu\text{m}$.
La atmósfera es completamente opaca a este tipo de radiación.

En la figura 2 es posible observar y comparar la radiación solar fuera de la atmósfera terrestre y la radiación al nivel del mar.

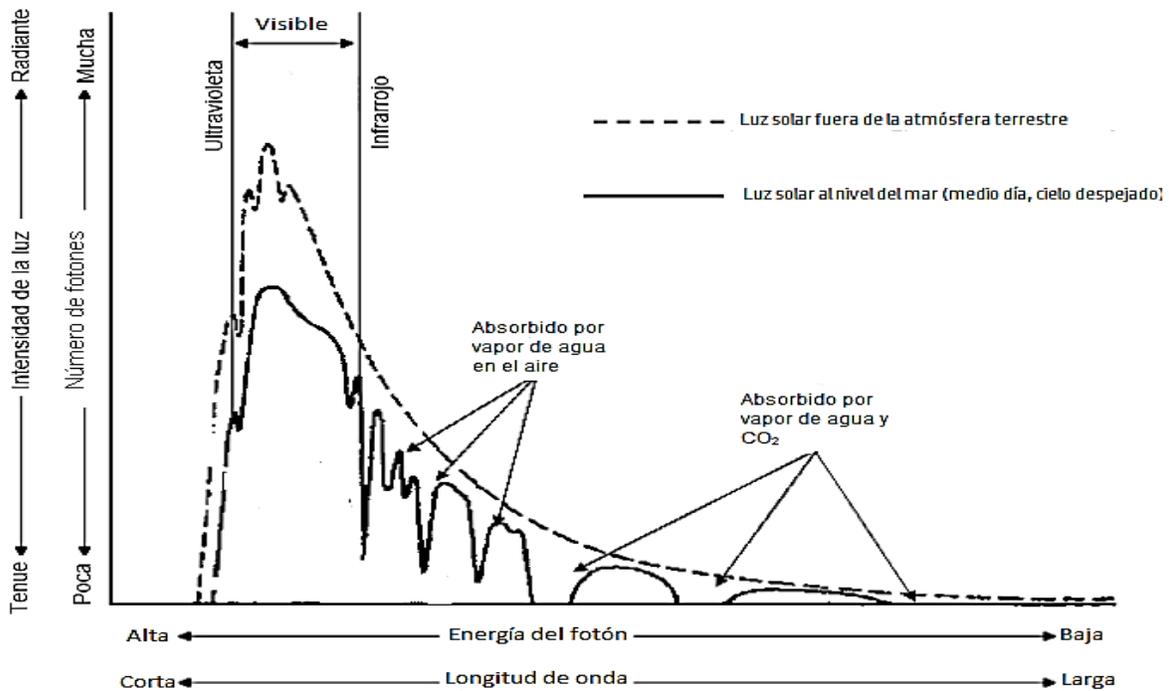


Figura 2. Comparación entre radiación solar fuera de la atmósfera y nivel del mar. Resulta fácil notar los efectos de atenuación y absorción de la atmósfera terrestre [32].

Para cuestiones de estandarización en pruebas que involucran radiación solar, es importante considerar la distancia que un haz directo recorre en la atmósfera (puesto que, a mayor distancia, más afectado se ve por la atmósfera). No obstante, no existe un límite bien definido que encierre a la atmósfera. Es por esto que en lugar de una distancia recorrida se considera una cantidad de masa de aire encontrados por el haz. Obviamente, esta cantidad de aire depende del ángulo en el que el haz ingresa a la atmósfera (ángulo de zenit). Si el haz ingresa con un ángulo θ_z considerando un cielo limpio sin nubes y sin aire contaminado, el incremento en la masa encontrada en comparación con una trayectoria completamente perpendicular a la superficie, es llamado relación de masa de aire (air mass ratio) o masa de aire, con símbolo m .

De la figura 3, despreciando variaciones en la curvatura de la Tierra, es posible observar que

$$m = \sec(\theta_z) \tag{1}$$

También se suele usar la abreviatura AM para air mass ratio. Como aclaración, AM0 significa cero atmósferas, es decir radiación solar fuera de la atmósfera; AM1 se refiere a radiación solar tal que $m=1$, etc. [32].

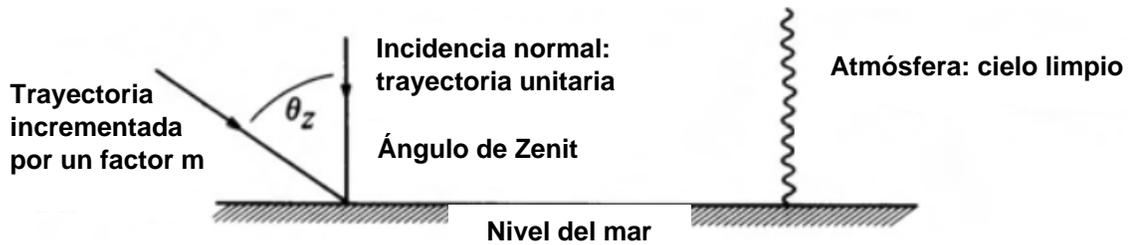


Figura 3. Descripción del ángulo de Zenit [32]

El típico espectro para climas moderados es AM1.5, el cual corresponde a un ángulo de incidencia de 48° con respecto a la normal [32]. La figura 4 muestra una comparación entre un cuerpo negro, AM0 (radiación fuera de la superficie terrestre) y AM1.5.

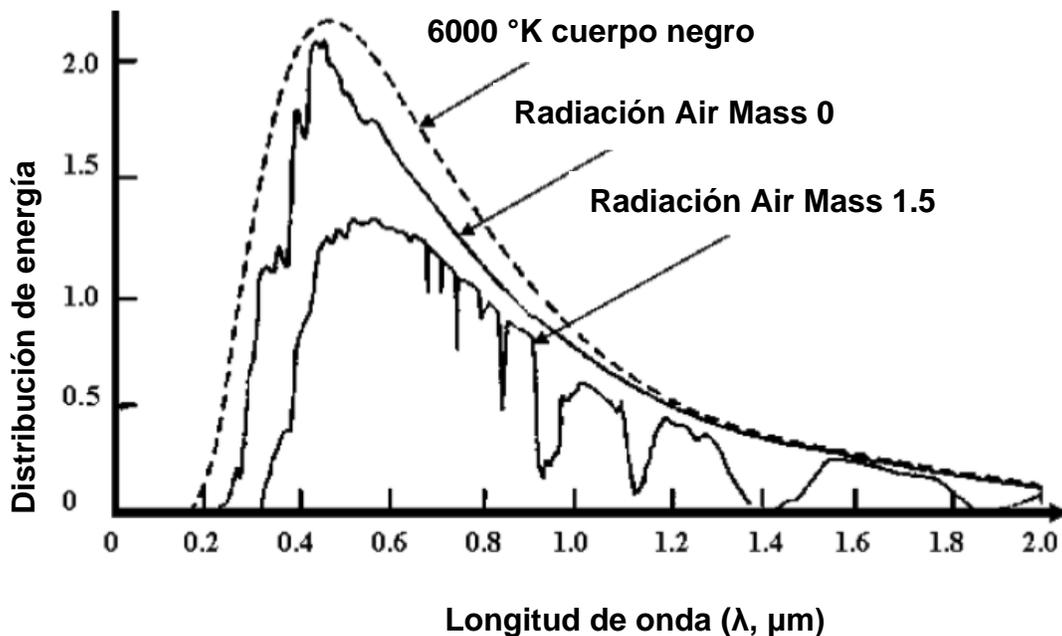


Figura 4. Comparación entre el espectro de emisión de un cuerpo negro ideal, el espectro de radiación fuera de la atmósfera y el espectro percibido a un AM1.5 [32].

Como estándar de referencia para mediciones de absorción solar se usa AM1.5.

2.2. Electrólisis del agua

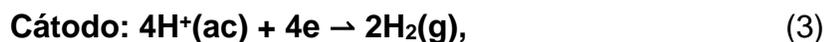
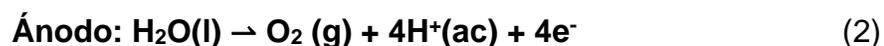
Una reacción de electrólisis es un proceso de separación de una solución, por medio de una reacción redox no espontánea, en sus componentes más básicos

por medio del tránsito de una corriente eléctrica a través de dos electrodos inmersos en la solución. Los dispositivos en los que ocurren este tipo de procesos reciben el nombre de celdas electrolíticas. Los principios que sustentan la electrólisis son los mismos que el de las celdas galvánicas [33, 34]. La diferencia reside en que una celda galvánica produce trabajo eléctrico a partir de una reacción redox espontánea, y una celda electrolítica recibe trabajo eléctrico para producir una reacción redox no espontánea, es decir, son procesos inversos.

Como se ha mencionado anteriormente el agua es una sustancia que puede ser afectada por este procedimiento, el cual ya ha sido bien desarrollado y establecido, debido a que fue descubierta hace aproximadamente dos siglos, por lo que su teoría está bien documentada y tiene alta disponibilidad.

Una celda electrolítica funcional para la electrólisis del agua consta de 3 partes elementales, adicionales a una fuente de corriente. Primero, dos electrodos que funcionan como electrocatalizadores resistentes a la corrosión, puesto que deben estar sumergidos en un medio acuoso y electrolítico de pH alto para permitir la conducción eléctrica (el agua es un dieléctrico). Segundo, un electrólito (KOH o H₂SO₄, por ejemplo), que tiene que estar en un sistema cerrado para evitar la interacción con CO₂ e impedir la formación de carbonatos. Esta restricción es de importancia relevante, ya que su concentración afecta la conductividad eléctrica y con esto disminuye las pérdidas de energía. Finalmente, una membrana que permita el paso adecuado de iones y que mantenga el oxígeno y el hidrógeno separados [33-35].

Las reacciones en los electrodos (suponiendo que el electrólito es H₂SO₄) son las siguientes:



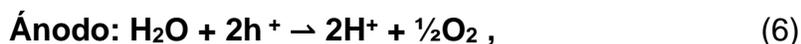
La reacción global queda como:



Por definición el ánodo es donde se produce la oxidación y el cátodo la reducción, por esto en el ánodo se produce oxígeno y en el cátodo el hidrógeno, respectivamente. Aunque de manera teórica e ideal se necesitan de 1.23 V para

radiación electromagnética (fotones) [36]. De esta manera, un proceso de electrólisis que se realiza con ayuda de un fotocatalizador y una fuente de fotones (como la luz recibida por el sol) recibe el nombre de fotoelectrólisis. Una celda diseñada para efectuar procesos de tal índole se le llama celda fotoelectroquímica (PEC por sus siglas en inglés), debido a que transforma la energía lumínica directamente a energía química.

Una reacción fotocatalítica se lleva a cabo a partir de la absorción de un fotón en el material fotocatalizador (efecto fotoeléctrico) y la posterior transferencia de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y la creación de un hueco (la falta de un electrón, que puede ser tratado como una partícula de carga positiva), en la banda de valencia. Las bandas de valencia y conducción están separadas por una barrera de energía, llamada banda prohibida [37]. Al estar sumergido en un electrolito, el material sufre un doblamiento de sus bandas de energía en la interfaz que provoca la separación de las cargas fotogeneradas. Los huecos deberán alcanzar la superficie del fotocatalizador para dirigir la evolución de la reacción de oxígeno en el ánodo, mientras los electrones son consumidos para dar paso a la reacción del hidrógeno en el cátodo. Esto puede ser resumido de la siguiente manera:



Donde ν es la frecuencia del fotón incidente, h es la constante de Planck, h^+ representa la generación de un hueco y e^- representa la generación de un electrón. También es posible observar esta reacción de manera esquemática en la figura 6.

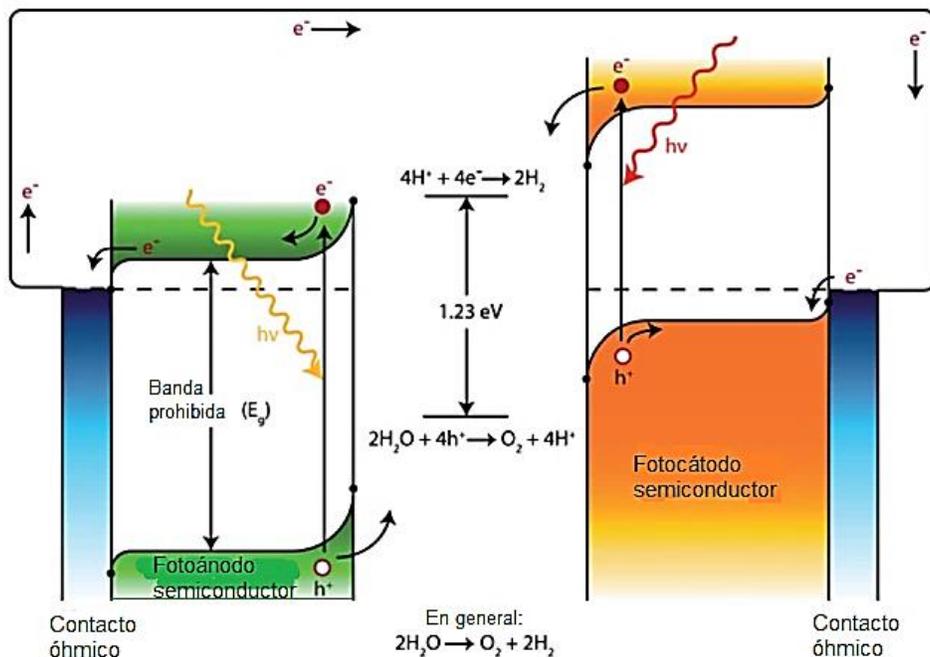


Figura 6. Reacción fotocatalítica del agua para una celda PEC de doble fotoelectrodo, [37].

Dado que el material fotocatalítico empleado debe ser apto para manifestar fácilmente estos efectos, generalmente es un semiconductor. Como uno de los requisitos para que un semiconductor pueda realizar la fotoelectrólisis del agua, es necesario que tenga alineado de una manera adecuada la banda de valencia y la banda de conducción con los potenciales de oxidorreducción del agua, o de lo contrario necesitaría de un voltaje externo para poder realizar la reacción [38]. En la figura 7 se muestra un esquema ideal de esta propuesta.

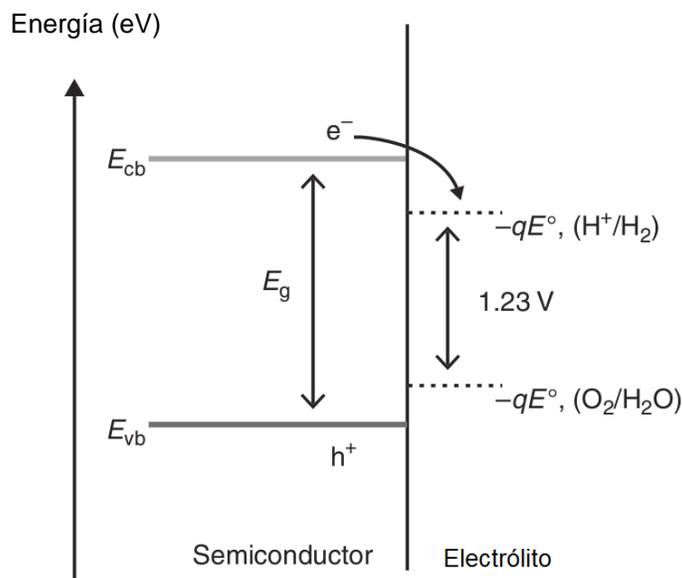


Figura 7. Alineación ideal entre la banda de valencia (E_{vb}) y de conducción (E_{cb}) con los potenciales de oxidorreducción del agua [39].

Por la misma razón, es necesario que el ancho de banda prohibida de este material sea igual o mayor a 1.23 eV. Para aplicaciones de energía solar, un ancho de banda prohibida demasiado grande también representa un problema debido a la escasa absorción de radiación solar que tendría el material.

El diseño de las celdas PEC es similar a una celda de electrólisis, pero sustituyendo los electrodos por fotoelectrodos elaborados con materiales con las propiedades antes mencionadas. La configuración de estos fotoelectrodos se puede realizar de formas distintas, en [40] se resumen los arreglos más importantes, el caso más simple hace uso de un fotoánodo (material tipo n) o un fotocátodo (material tipo p) y un cátodo o ánodo metálico, respectivamente. En la figura 8 se muestra un ejemplo. El mayor reto y uno de los objetivos más importantes en el diseño de este tipo de celdas es lograr la máxima eficiencia posible. Existen diferentes maneras de calcular esta eficiencia. La eficiencia solar a hidrógeno (STH efficiency en inglés), suele ser adecuada para reportar la producción de hidrógeno de un sistema. Por otro lado, la eficiencia de conversión fotón incidente a corriente (IPCE por sus siglas en inglés), es usada para caracterizar y entender el rendimiento sistema-interfaz de materiales.

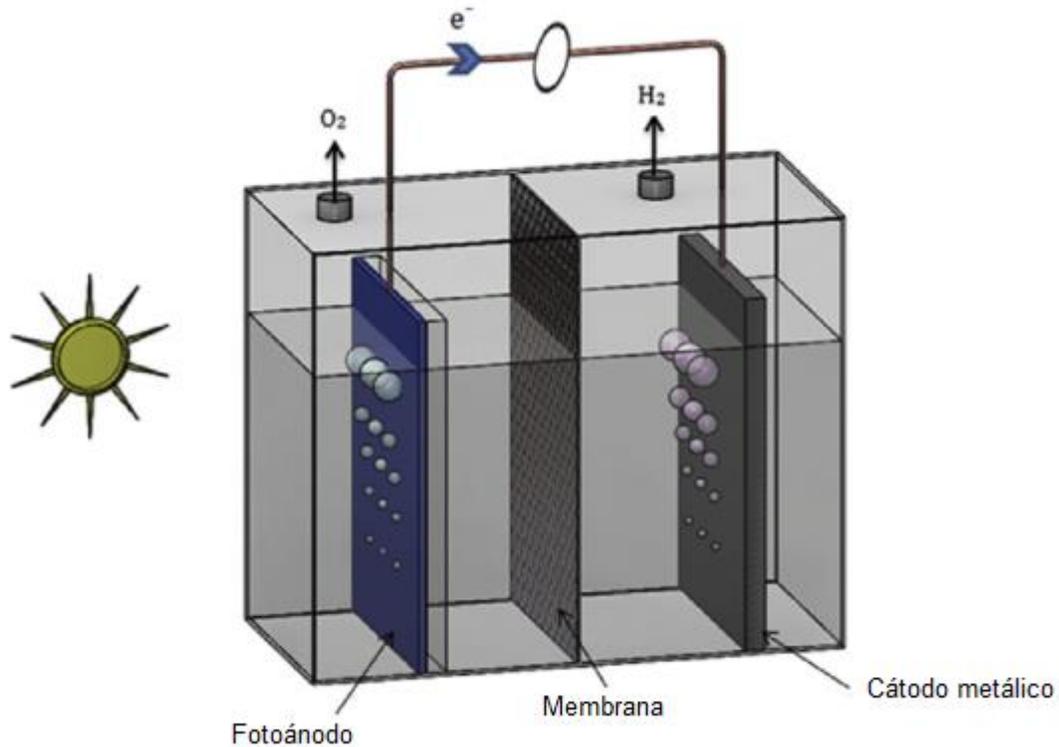


Figura 8. Diseño sencillo de una celda PEC [40].

La eficiencia IPCE se expresa como:

$$\text{Eficiencia IPCE} = \frac{J_{ph} \left(\frac{mA}{cm^2} \right) \times 1239.8 (V \cdot nm)}{P_{light} \left(\frac{mW}{cm^2} \right) \times \lambda (nm)} \quad (9)$$

Donde J_{ph} representa la densidad de corriente registrada en el fotoelectrodo bajo luz de longitud de onda λ e intensidad P_{light} . Por cuestiones de conveniencia sólo se discuten aspectos que involucren la caracterización de materiales. Para más detalles se sugiere consultar [41].

La eficiencia suele depender del diseño completo de la celda PEC, sin embargo, el buen desarrollo y diseño de los fotoelectrodos es el papel clave en lograr un proceso eficiente, puesto que el fotocatalizador es el medio que hace posible la reacción. Como ya ha sido establecido el mayor impedimento y los mayores esfuerzos están concentrados en esta área. En la literatura, ya han sido presentados sistemas que cumplen con las condiciones de eficiencia. Existen principalmente dos enfoques para los sistemas de fotoelectrólisis:

1) Una celda fotoelectroquímica integrada (PEC por sus siglas en inglés) en la que el fotoabsorbedor está eléctricamente acoplado con un catalizador eficiente para la oxidación y reducción del agua; y 2) Celdas fotovoltaicas y electroquímicas separadas (“PV + electrolyzer”) pero unidas entre sí. La superioridad de uno sobre otro es cuestión de discusión. Sin embargo, para el segundo caso, su fabricación es costosa por el uso de elementos poco comunes o de tierras raras (cuya susceptibilidad a la corrosión es alta) y su proceso de preparación es más complicado, laborioso y necesita de mayor infraestructura, lo que hace su producción a gran escala económicamente no viable.

Entre las investigaciones más destacadas, la eficiencia más alta registrada para celdas fotoelectroquímicas(PEC) fue reportada [10] quienes desarrollaron un sistema con una eficiencia de energía solar a hidrógeno de 12.2% por medio del desarrollo de celdas de capas delgadas intrínsecas (HIT cells por sus siglas en inglés) de silicio, con una capa protectora de TiO_2 depositada por medio de depósito por capas atómicas (ALD por sus siglas en inglés) interpuesto entre celdas de silicio y platino, además de combinarlo con un catalizador de reacción de combinación de oxígeno depositado en un ánodo oscuro de metal poroso.

Para configuraciones “PV + electrolyzer” los avances son más notables aunque más complejos, por ejemplo, en [42] reportaron una eficiencia en producción de hidrógeno del 12.4% usando celdas fotovoltaicas de GaInP_2 , conectados por medio de diodos túnel a una célula que funciona como electrodo en tándem compuesta de una capa de GaAs tipo p sobre otra capa de GaAs tipo n con un recubrimiento ligero de Pt para evitar la corrosión; en [43], reportaron una eficiencia de conversión de hidrógeno del 18.3% usando celdas fotovoltaicas compuestas de películas de AlGaAs y p-GaAs crecidas secuencialmente por depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD) sobre un substrato elaborado con multiuniones p + -Si/n-Si/n + -Si, películas antirreflejo compuestas de MgF_2/ZnS y electrodos de AlGaAs/Si $\text{RuO}_2/\text{Pt}_{\text{black}}$, donde además fueron preparadas películas de Au-Zn/Au y Au-Sb/Au como contactos de electrodos de tipo p y n; en [44] desarrollaron sistemas similares usando celdas solares formadas por una película de $\text{Ga}_{0.35}\text{In}_{0.65}\text{P}$ en la parte de arriba seguidas por una película de $\text{Ga}_{0.83}\text{In}_{0.17}\text{As}$ interconectadas por un diodo túnel con ayuda de dos platos de titanio a un cátodo de platino y un ánodo de iridio, donde fue reportada una eficiencia de 18.1%; en [45] montaron un sistema muy parecido con pruebas de campo, utilizando celdas fotovoltaicas de tres uniones con InGaP/GaAs/Ge, polímero electrolítico y electrodos de papel carbón cargados con platino, alcanzando una eficiencia de 24.4%; en [46] utilizaron una celda fotovoltaica formada por una triple unión de subceldas hechas de InGaP en la parte de arriba, seguida de GaAs y GaInNAs(Sb) unidas en serie a dos membranas poliméricas electrolíticas de nafion revestidas con 0.5 mg de Pt negro en el cátodo y 2 mg de Ir

negro en el ánodo, logrando una eficiencia de producción de hidrógeno promedio de 30%, la más alta conocida hasta la fecha. Si bien, estos resultados son alentadores, la clave de la viabilidad de estos métodos se encuentra en el abaratamiento de los costos de elaboración y las rutas de investigación actuales sugieren que este hecho es poco probable con el uso de los materiales ya mencionados. Por lo que la búsqueda de alternativas de menor costo continúa.

2.4. Hematita y sus propiedades fisicoquímicas principales

La hematita o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, es la forma cristalina más abundante y estable de todos los óxidos de hierro en condiciones ambientales. Su estructura cristalina es de corindón, es decir, escalenoédrico trigonal-hexagonal, con parámetros de celda $a=5.0356 \text{ \AA}$, $c=13.7489 \text{ \AA}$. Los aniones O^{2-} están colocados en estructuras hexagonales cerradas a lo largo de la dirección $[001]$. Los cationes de Fe^{3+} ocupan dos tercios del intersticio en los planos basales (001). Los arreglos de cationes producen pares de octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$. Cada octaedro comparte bordes con tres octaedros vecinos en el mismo plano y una cara con un octaedro en un plano adyacente. Debido al compartimiento de cara los arreglos octaédricos están deformados, para lograr un estado de mínima energía. La figura 9 muestra el arreglo cristalino.

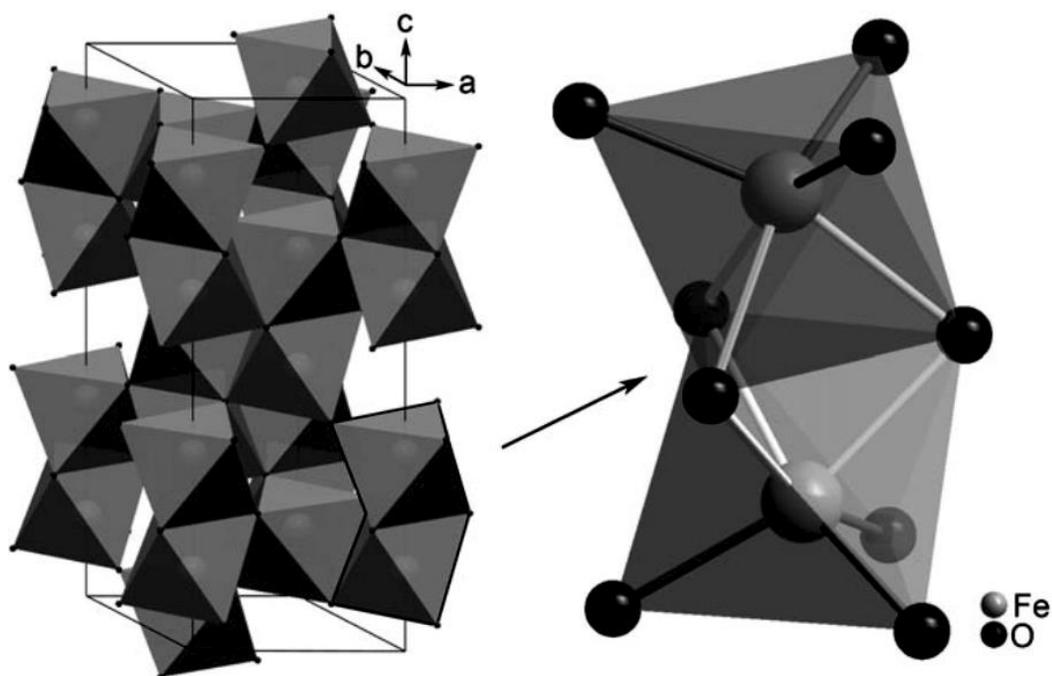


Figura 9. Estructura cristalina de la hematita. Es posible apreciar el compartimiento de cara [47].

El arreglo de aniones de oxígeno y los espines altos (high spin) de los cationes afectan la orientación del momento magnético del espín de los átomos de hierro, y por lo tanto las propiedades magnéticas del material. A temperaturas menores a 260 K la hematita es antiferromagnética y levemente ferromagnética a temperaturas mayores a esta, pero menores a 955 K, límite donde se convierte en material paramagnético. El ferromagnetismo presente a temperatura ambiente es provocado por la distorsión de los octaedros de FeO_6 que a su vez causa una leve desorientación de alrededor de 5° en los arreglos del espín. Esto genera desestabilización del perfecto antiparalelismo de los arreglos de espín, es decir, un ferromagnetismo parásito. Las propiedades magnéticas no son importantes en el rendimiento fotoelectroquímicas, pero influyen en las propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga.

La hematita posee un ancho de banda prohibido que se encuentra entre 1.9-2.2 eV dependiendo de la técnica que se utilice para prepararla que corresponde a una longitud de onda de 650-560 nm. Esto supone aproximadamente un 40% del espectro solar. Conocer la naturaleza de la banda prohibida permite conocer su desempeño como material para conversión de energía solar. Las investigaciones más recientes para calcular la estructura electrónica de la hematita que se hicieron por medio del método de Hartree-Fock y teoría de densidad funcional, con una aproximación local de densidad de espín y correlación de Coulomb, predijeron que los estados de energía más altos ocupados corresponden principalmente a la banda p del oxígeno, y los estados desocupados más bajos pertenecen a la banda d del hierro. Esto fue soportado por medio de absorción de rayos X y espectroscopia de emisión. Este hecho sugirió que la hematita es un aislante en lo que a transporte de portadores se refiere. Esto también sugiere un solo origen en los huecos y por lo tanto un comportamiento singular bajo condiciones diferentes de irradiación [47].

El transporte de portadores es una parte fundamental de un proceso de fotoelectrólisis, por lo que una alta presencia de esta propiedad en la hematita es sustancial. Sin embargo, su conductividad eléctrica es baja, aproximadamente de $10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, con una concentración de electrones de conducción de 10^{18}cm^{-3} a 1000 K, y una energía de activación de movilidad de electrones del orden de $10^{-2} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. El transporte de portadores mayoritarios y los mecanismos de conductividad en la hematita puede ser explicada a través de modelos de polarones (deformaciones en la red cristalina formada por el movimiento de un electrón), correspondiendo a una conductividad gobernada por electrones (de tipo n), pero siendo significativamente lenta. Las propiedades de transporte de portadores de carga resultan importantes para tal orientación los cristales de hematita en el fotoelectrodo, pero sus propiedades intrínsecas de conductividad son inadecuadas para aplicaciones fotoelectroquímicas. Con el objetivo de vencer este obstáculo han

sido utilizados dopajes de distinto tipo, y ha sido obtenida hematita de tipo n o p, según sea el caso. Los átomos que se agregan principalmente son Mg^{2+} , Cu^{2+} (tipo p), Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} (tipo n). Ha sido reportado que los dopantes no afectan significativamente el ancho de banda prohibida [47].

Otra característica importante que fotoelectrodo debe poseer es un largo tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados. Esto es necesario para que las cargas lleguen a la interfaz entre el semiconductor y el electrólito y consiga una alta eficiencia de conversión. Estudios sobre películas delgadas nanoestructuradas usando espectroscopia láser de femtosegundos, encontraron que el 70% de la absorción transitoria había desaparecido después de 8 picosegundos y dejaba de ser detectable después de 100 ps. Toda esta información es resumida y más detallada por Kevin Sivula et. al. (2011) [47].

Modificaciones diversas han sido realizadas con la finalidad de superar las desventajas que presenta la hematita y alcanzar su máxima eficiencia IPCE posible. En la figura 10 se muestran los logros en esta área a través de los años.

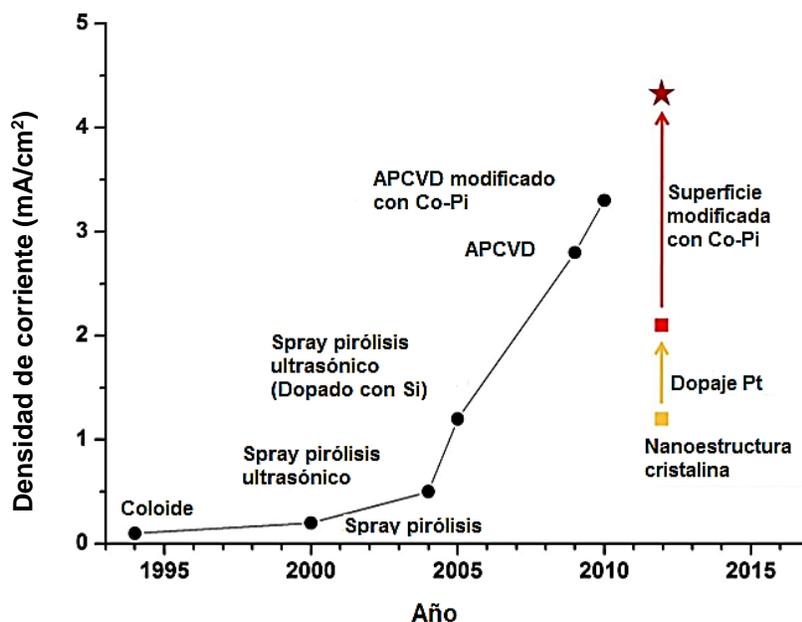


Figura 10. Desarrollo histórico de en el desempeño de fotocorriente para la hematita generados bajo condiciones estándar [39].

Las medidas principales para dicho propósito han sido dopaje elemental, tratamientos de superficie y la formación de heterouniones. Un resumen de estos avances ha sido elaborado por Yi Wen Phuan et. al. [11].

2.5. Depósito de películas por vapores químicos

El depósito por vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para la creación de películas delgadas o revestimientos (un producto sólido) por medio del uso de reacciones químicas o disociaciones con reactivos gaseosos en las cercanías de la superficie de un medio que ha sido activado (por medio de calor, luz o plasma). Este método es bastante utilizado en la industria de los semiconductores, microelectrónica, optoelectrónica, dispositivos de conversión de energía, protecciones contra corrosión, creación de materiales cerámicos refractarios, etc. Tiene la capacidad de producir capas simples, multicapas y nanoestructuras de diversas dimensiones bien controladas, así como estructuras únicas. Sus fundamentos son principalmente mecanismos de depósito, reacciones químicas, termodinámica cinética y teoría de transporte.

El depósito por vapores químicos, es un sistema químico complejo, sin embargo, tiene diversas ventajas, entre las que se encuentran:

- (a) La capacidad de producir materiales de alta densidad y pureza.
- (b) La producción de películas uniformes con gran reproducibilidad y adhesión a tasas altas y razonables de depósito.
- (c) Es un proceso con gran capacidad de recubrimiento. Por lo tanto, puede ser usado para recubrir uniformemente componentes de formas complejas y depositar películas con recubrimientos uniformes.
- (d) Es posible controlar la estructura cristalina, la morfología de la superficie y la orientación de los productos controlando los parámetros del proceso (temperatura de substrato, tiempo de depósito, tasa de crecimiento, etc.).
- (e) Las tasas de depósito pueden ser ajustadas inmediatamente. Este depósito puede ser lento o rápido (del orden de decenas de μm por metro) dependiendo de la aplicación.
- (f) Costos razonables de procesamiento para técnicas convencionales
- (g) La flexibilidad de usar un ancho rango de precursores químicos, tales como halogenuros, hidruros, organometálicos que incluyen un largo espectro de materiales incluyendo metales, carburos, nitruros, óxidos, sulfitos, materiales III-V y II-VI
- (h) Temperaturas relativamente bajas de depósito. Algunas fases pueden ser depositadas *in-situ* (en el sitio) a bajas energías a través de las reacciones en fase del vapor.

Por otro lado, sus desventajas son:

- (a) Peligros químicos y de seguridad causados por el uso de sustancias tóxicas, corrosivas e inflamables y/o gases precursores explosivos. No obstante, estos inconvenientes han sido superados por medio de variantes tales como depósito de vapor asistida por pulverización electrostática (ESAVD por sus siglas en inglés)
- (b) Dificultad para depositar materiales multicomponentes con una bien controlada estequiometría, usando precursores multifuente, debido a las diferentes tasas de vaporación de los precursores. Aunque esta limitante puede ser suprimida usando fuentes químicas singulares.
- (c) Ciertas variantes de esta técnica pueden ser lo suficientemente costosas debido al uso de bajas presiones o vacíos muy elevados, asistencia de plasma o fotoasistencia.

No existe un diseño universal para la técnica de CVD. Cada pieza tiene que estar diseñada personalmente para cumplir con tareas específicas relacionadas con el material. Sin embargo, en general las instalaciones de CVD consisten de 3 partes:

- (a) Sistema de suministro de vapor químico: su papel es generar los precursores vaporizados y dirigirlos al reactor por medio de un gas de arrastre (N_2 o aire, por ejemplo).
- (b) Reactor de depósito de vapores químicos: su diseño dependerá si los precursores son sólidos, líquidos o gases. Consiste de una cámara de reacción equipada con una cuña diseñada para el transporte y colocación del substrato en la cámara, un recipiente para el substrato y un sistema de calentamiento con control de temperatura. Su principal función es calentar el substrato a la temperatura de depósito. Puede ser de pared caliente o fría
- (c) Sistema de manejo de gases residuales: su función es neutralizar parte de los gases consumidos y/o proveer del sistema de vacío requerido para bajar la presión para los diversos procesos. Los complejos de CVD pueden ser abiertos o cerrados. Los abiertos son sistemas en los que el gas de arrastre es desechado inmediatamente después de pasar por el reactor, mientras que los cerrados los residuos son reciclados. Los sistemas cerrados generalmente se utilizan para reacciones que son reversibles. La figura 11 muestra de manera sencilla un sistema de CVD abierto.

Los mecanismos de depósito y los principios de proceso en general pueden ser resumidos de la siguiente manera:

1. Generación de especies reactivas gaseosas activas.
2. Transporte de las especies gaseosas dentro de la cámara de reacción.
3. Los reactivos gaseosos experimentan reacciones en fase gaseosa formando especies intermedias:
 - a. A temperaturas superiores a la temperatura de descomposición de las especies intermediarias dentro del reactor, puede ocurrir una reacción en fase gaseosa, donde el reactivo intermediario experimenta una descomposición y/o una reacción química, formando polvos y productos volátiles. El polvo será recogido en la superficie del sustrato y podría actuar como centro de cristalización, y los subproductos en fase gaseosa son transportados fuera de la cámara de depósito.
 - b. A temperaturas menores a la de disociación de las fases intermediarias, ocurre difusión de las especies intermediarias, a través de una delgada capa de la superficie del sustrato. Estas especies intermediarias subsecuentemente experimentan los pasos 4-7.
4. Absorción de los gases reactantes sobre la superficie del sustrato calentado. Ocurre una reacción heterogénea en la interfaz sólido-gas, la cual produce el depósito y subproductos.
5. Los depósitos se difundirán a través de la superficie del sustrato formando centros de cristalización y el crecimiento de la película.
6. Los subproductos gaseosos son removidos de la superficie del sustrato por medio de difusión o convección.
7. Los precursores gaseosos no reactivos y los subproductos son desechados de la cámara de depósito.

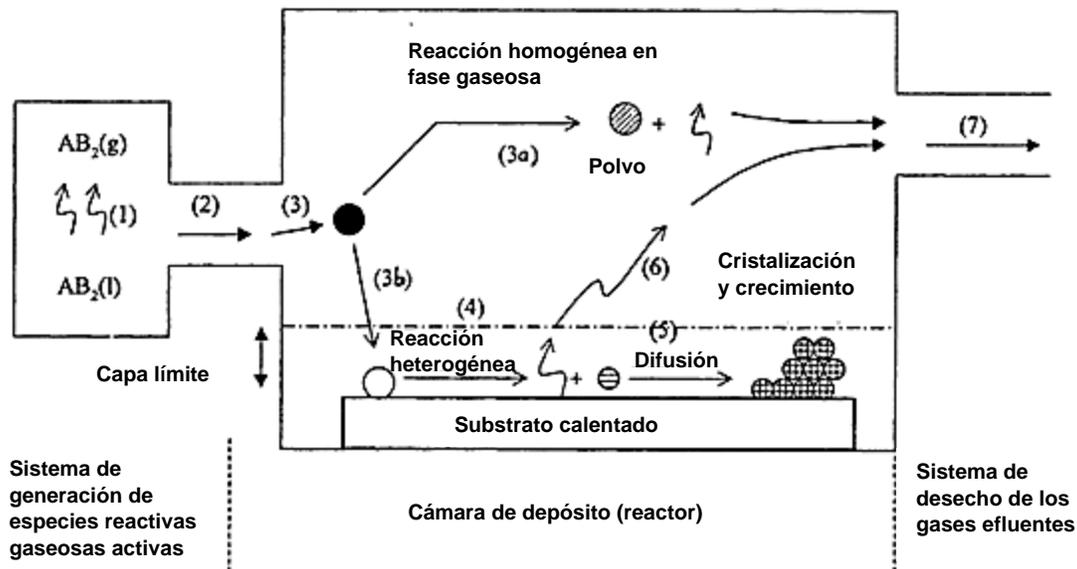


Figura 11. Esquema sencillo de CVD [49].

Para el depósito de películas densas y recubrimientos, las condiciones del proceso son adaptadas en favor de la reacción heterogénea. Por otro lado, una combinación de reacción en fase gaseosa heterogénea y homogénea se prefiere para el depósito de recubrimientos porosos. Un texto más detallado sobre los aspectos generales de un sistema CVD puede encontrarse en [49].

2.5.1. Depósito por vapores químicos metalorgánicos

Esta variante de CVD se caracteriza por el uso peculiar de sus precursores. Estos precursores pueden ser compuestos metalorgánicos o compuestos organometálicos, a pesar de que el nombre haga referencia directa a los primeros. Un compuesto metalorgánico es aquel que está formado por un átomo metálico ligado a radicales orgánicos, mientras que un compuesto organometálico es aquel que tiene uno o más enlaces covalentes carbono-metal. Los compuestos metalorgánicos u organometálicos usualmente suelen experimentar reacciones de descomposición o pirólisis, es decir, se descomponen en presencia de cierta cantidad de calor. Las temperaturas de descomposición de estos compuestos son más bajas que los haluros, hidruros o halohidruros, por lo que el proceso de MO-CVD opera a temperaturas menores que técnicas convencionales de CVD. Debido a que a temperaturas menores de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ las reacciones suelen estar cinéticamente limitadas, los procesos de este tipo pueden realizarse a presiones de depósito bajas (menores a 1 kPa), donde el depósito es cinéticamente controlado,

aunque esto no está completamente establecido para todas las situaciones [49]. Para la elección del precursor se toman en cuenta ciertas consideraciones prácticas, como son la presión de vapor que se vaya a obtener. Este parámetro se controla a través de la fuente de temperatura y típicamente es más grande que 0.1 torr a temperatura ambiente. También se tiene que tomar en consideración la no interacción entre el precursor y los materiales de construcción de la instalación que por lo regular es acero o cuarzo. Otros aspectos importantes que tienen que ser tomados en cuenta son los caminos específicos de reacción y los productos de la misma, así como sus posibles reacciones con los otros reactivos (en caso de existir). Por último, el precursor debe ser sintetizado a una alta pureza, aproximadamente del 99.999% con respecto a metales pesados y posibles dopantes y que, además el proceso de síntesis permita la disponibilidad comercial.

Un proceso de MO-CVD generalmente se realiza en un reactor de cámara fría con el objetivo de evitar depósito parasitario y evitar la posterior contaminación de las distintas muestras que se usen. De la misma manera el gas de arrastre es ingresado a la cámara del reactor y se calienta hasta que llega al sustrato, que puede estar a temperaturas entre los 200 y 1100 °C dependiendo del material a depositar [50].

2.5.2. Esquema de la instalación

Existen diversos diseños para las instalaciones de CVD para sus distintas variantes. En la Universidad Tecnológica de la Mixteca (laboratorio de nuevos materiales) se dispone de una instalación acondicionada según diversos accesorios para fungir como un sistema de depósito metalorgánico o uno asistido por aerosol, de reactor cilíndrico-horizontal de pared mixta, que realiza el calentamiento de los sustratos con asistencia de radiación infrarroja (IR). Esta instalación fue armada por Iván López [51] y Karen Aguilar [52] bajo la supervisión del Dr. Iván Corrales, con participación de Daniel Gómez [53], como parte de sus tesis de licenciatura y maestría respectivamente. Los componentes principales del sistema de CVD pueden visualizarse en la figura 12 y son los siguientes [52]:

- a) Sistema de suministro de gases.
- b) Reactor.
- c) Sistema de gases efluentes.

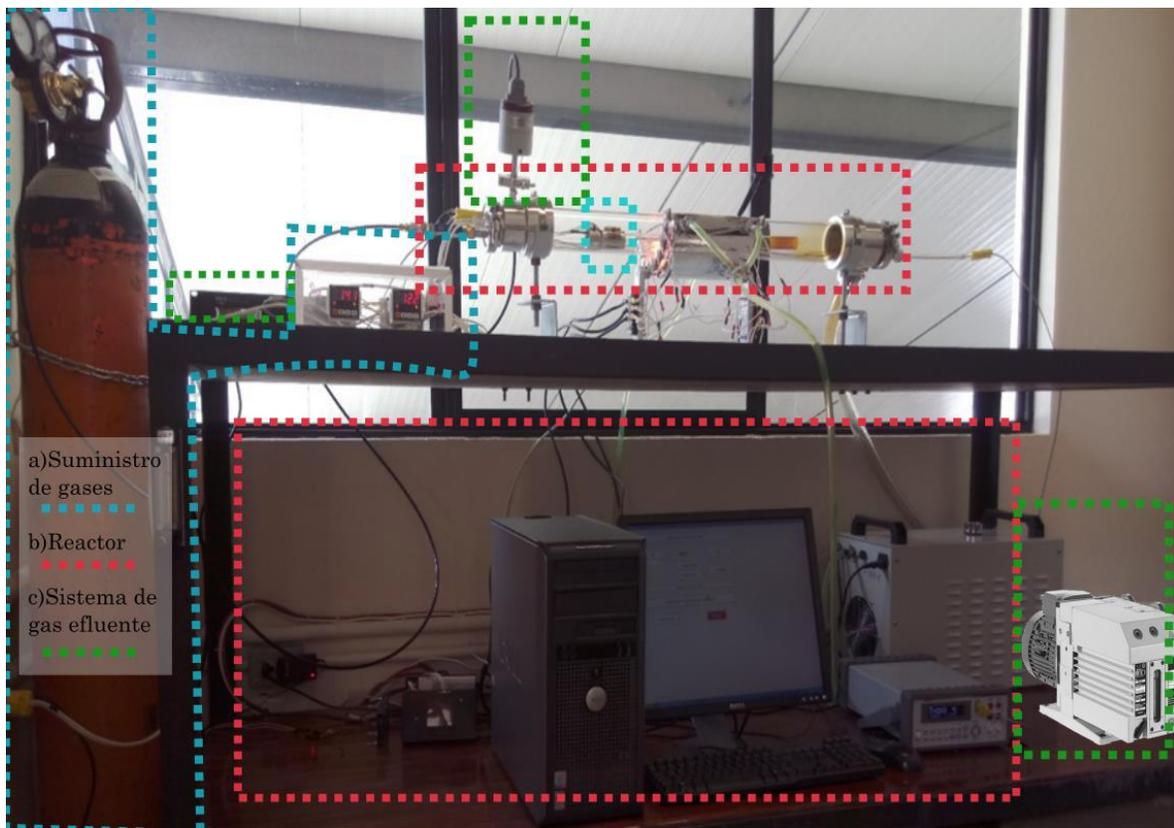


Figura 12. Reactor de CVD de la UTM [52].

La instalación también hace uso de un sistema de control de temperatura que utiliza termopares tipo k para realizar la lectura en el reactor CVD y un multímetro digital Keithley para el monitoreo de la temperatura. Además, se utiliza el computador que hace uso de un programa compilado en Visual Studio 2009 para el manejo de un controlador electrónico.

Para adaptarlo a un sistema de MO-CVD es necesario conectar las mangueras del gas de arrastre de manera directa al reactor y hacer uso de dos calentadores de resistencia eléctrica tipo banda como se muestra en la figura 13. Por lo que se utiliza otro controlador de temperatura para las bandas (Autonics TC4S), y relevadores de estado sólido (Autonics SR1).

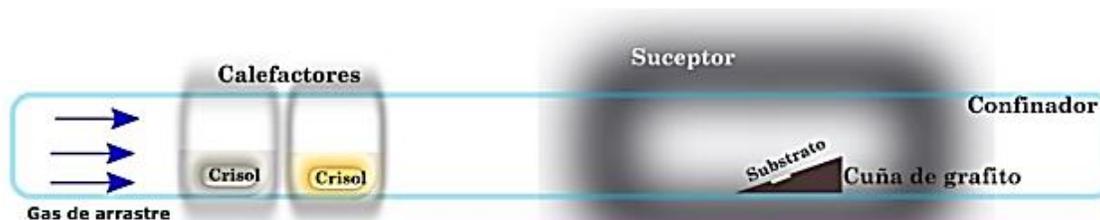


Figura 13. Diagrama de proceso de depósito de MOCVD, donde pueden apreciarse los calentadores [52].

En la tabla 1 se muestran las características de la instalación. Estos parámetros dependen de los modos de trabajo.

Presiones de trabajo (Torr)	Rango de temperatura de trabajo (°C)	Rasgos de flujo máxicos del sistema \varnothing_N (l/min)	Rango de temperaturas de calentamiento (°C/min)	Rango de temperaturas de enfriamiento (°C/min)
17-645	100-600	0-6	20-40	3-10

Tabla 1. Características del sistema de CVD [51].

Para más detalles de la instalación se sugiere consultar [51-53].

2.6. Microscopía de barrido con electrones

La microscopía de barrido con electrones (*scanning electron microscopy/SEM*) es una técnica que crea imágenes de calidad de objetos y además puede obtener información a escala de tamaños atómicos sobre tamaño, forma, composición, cristalografía, y otras propiedades fisicoquímicas del espécimen de estudio. Su principio básico de operación consiste en la creación de un haz de electrones finamente enfocado con una alta energía cinética (0.1 a 30 keV) que interactúa con el material investigado y genera señales durante el proceso, que son registradas por los detectores del microscopio. Para la creación del haz enfocado, se utiliza una fuente de electrones y una serie de bobinas magnéticas o electrostáticas que suelen ser denominadas lentes debido a que pueden enfocar los electrones de manera similar que una lente óptica. El haz debe de estar finamente enfocado para lograr escanear pequeñas zonas x-y discretas pero muy próximas en la muestra. En cada una de estas zonas, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos tipos de electrones salientes, que son electrones retrodispersados y electrones secundarios. Los primeros son electrones que emergen de la muestra con una gran fracción de la energía de incidencia después de experimentar dispersión y deflexión provocada por los átomos del espécimen.

Los segundos son electrones desprendidos de la superficie del objeto en análisis por el haz de electrones. Debido a que los electrones secundarios escapan a energías bajas (aproximadamente a 50 eV) en comparación a los electrones retrodispersados, la identificación de cada uno de ellos es posible por medio de diferentes detectores. Cada señal medida subsecuentemente en toda ubicación vecina de escaneo de ráster individual en la muestra es digitalizada y registrada en una memoria de computadora, y después es usada para determinar el nivel de grises de la correspondiente localización X-Y de una pantalla de computador, formando un píxel. Un microscopio de barrido con electrones suele operar en condiciones de vacío menores a 10^{-4} Pa para evitar la dispersión de los electrones antes de llegar a la muestra o afectar la medición de los detectores. La información que generalmente puede ser obtenida a partir de las imágenes generadas por SEM son:

1. Microestructura composicional.
2. Topografía (formas, estructuras).
3. Visualización en 3 dimensiones.
4. Estructura cristalina: fronteras de grano, defectos y deformaciones.
5. Microestructura magnética: dominios e interfaces magnéticas.
6. Campos eléctricos aplicados en microestructuras de ingeniería.
7. Emisión óptica estimulada por electrones.

La interacción de los electrones con la muestra también produce la emisión de dos tipos de rayos X: 1) Rayos X característicos cuyas energías específicas brindan una huella digital que sirve para identificar cada elemento; y 2) Rayos X continuos, con energías que van desde el umbral de medición a E_0 y forman un fondo debajo de los rayos X característicos. Este espectro de rayos X puede ser usado para identificar y cuantificar los elementos presentes en un cierto volumen. Para más detalles en la materia se sugiere consultar con [54]. Un esquema simple de los componentes de este tipo de microscopio se muestra en la figura 14.

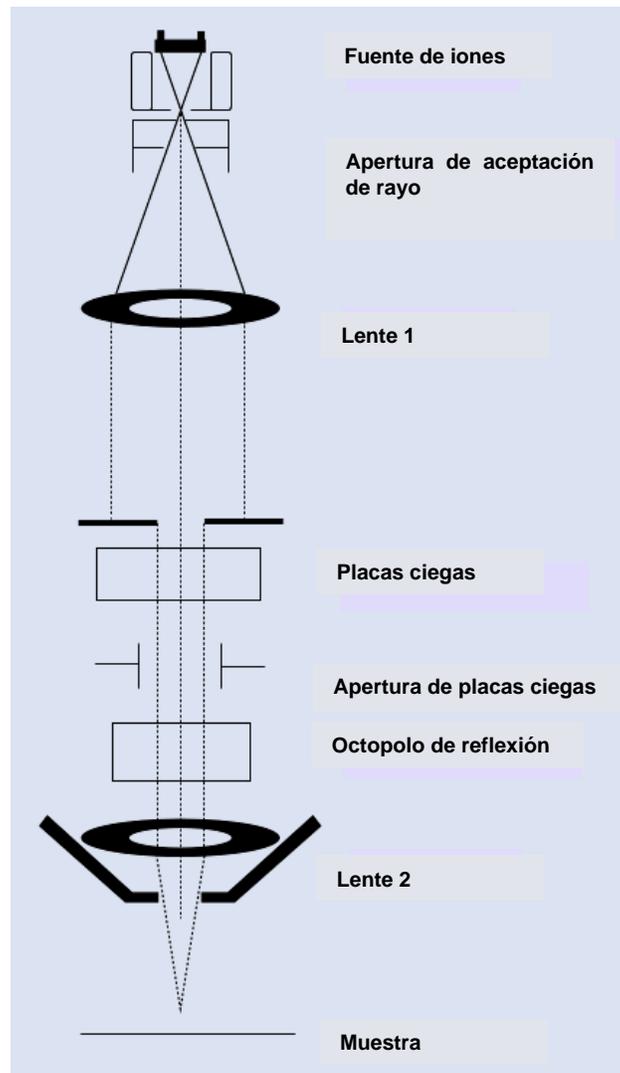


Figura 14. Esquema del sistema de enfoque de un microscopio de barrido con electrones [54].

En la universidad Tecnológica de la Mixteca (laboratorio de posgrado) se cuenta con un microscopio de barrido con electrones TESCAN Vega 3, como el que se muestra en la figura 15.



Figura 15. Microscopio disponible en la UTM [55].

Las especificaciones de este dispositivo pueden ser consultadas en el sitio Web del laboratorio <http://labsem.utm.mx/> o en el sitio del fabricante presentado por la referencia [55].

2.7. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una importante y potente técnica no destructiva que puede ser utilizada para distintas tareas, entre las que se encuentra: la identificación de fase cristalina, determinación de la orientación de los planos atómicos, medición de los parámetros de red, evaluación de la calidad de la red cristalina, esfuerzos y deformaciones, entre otros. Las razones que la hacen adecuada para este propósito son la gran profundidad de penetración que tienen dentro de los distintos materiales y el tamaño de su longitud de onda que les permite sondear estructuras pequeñas sin alterarlas de manera significativa. Los rayos X son parte de la radiación electromagnética que tiene una longitud de onda entre 10^{-3} a 10 nm (0.01 a 100 Å) y la difracción es el fenómeno que consiste en el cambio de dirección de un fotón debido a la interacción con objetos de tamaño similar a su longitud de onda, en este caso la materia atómica. Debido a la similitud de tamaños y a la periodicidad que presentan las estructuras de los cristales, cada plano atómico puede actuar como una rejilla de difracción cuando un haz de rayos X incide. De la

misma manera, ya que cada material tiene una estructura cristalina única, el patrón de difracción generado por la interferencia de los rayos difractados en fase, es propio y bastante característico de la sustancia [56]. La manera en que los rayos X son difractados en una estructura cristalina fue descrita de una manera sencilla por W.L Bragg estableciendo la ley que lleva su nombre y que relaciona la posición de los picos de máxima intensidad electromagnética causados por la interferencia con los parámetros de red del cristal. La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (10)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es el espacio interplanar, θ es el ángulo de incidencia del haz con respecto al plano atómico y n es un entero, llamado orden de reflexión y está asociado con la profundidad de la difracción en la sustancia. La figura 16 muestra la difracción de rayos X en un cristal e ilustra una descripción de la ecuación de Bragg.

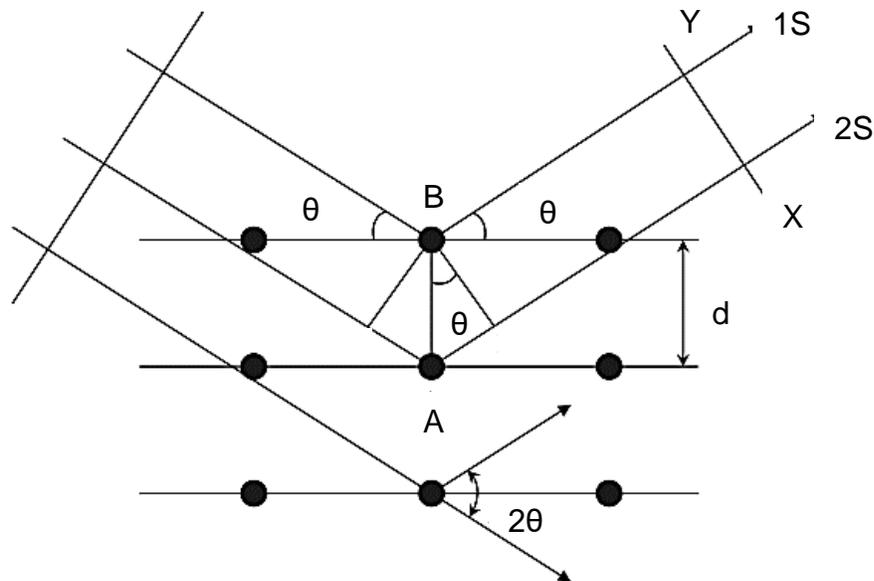


Figura 16. Difracción de rayos X. Los haces de luz incidentes son reemitidos en todas direcciones interfiriendo constructivamente entre si según la ley de Bragg [56] .

Para la caracterización de películas delgadas por medio de rayos X, en ocasiones se utiliza el método del cristal giratorio tal como se muestra en la figura 17.

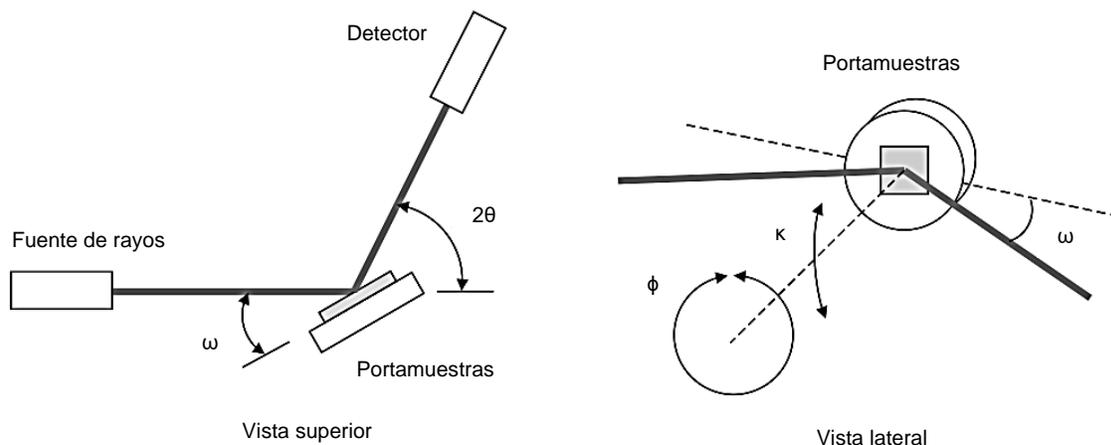


Figura 17. Configuración de difractómetro para caracterización de películas delgadas [56].

En este caso 2θ es el ángulo entre los rayos incidente y difractado, ω es el ángulo entre el rayo incidente y el portamuestras, κ representa el ángulo de inclinación y ϕ es el ángulo de rotación. De esta manera, haciendo incidir un haz de rayos x con una longitud de onda específica y conocida, y haciendo uso de la ecuación de Bragg, es posible caracterizar el material al someterlo a diversas pruebas y sondeos en las que la estructura cristalina tiene protagonismo o una elevada influencia, como las ya mencionadas anteriormente. Para más detalles en el tema y el uso de este método para la obtención de la información de películas delgadas se sugiere consultar [56].

2.8. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV por sus siglas en inglés) es una técnica de reversión muy popular como estudio electroquímico inicial, que ha resultado muy útil para la determinación de información sobre reacciones en electrodos que suelen ser bastante complicadas. Es considerada como una técnica electroquímica dinámica. Consiste en un escaneo de potencial (E) impuesto a un electrodo de trabajo (Working electrode, WE) respecto de un electrodo de referencia (Reference electrode, RE) y la medición simultánea de la intensidad de corriente (i) circulante (curva i-E) entre un electrodo contador (Counter electrode, CE) y el electrodo de trabajo. Entre las distintas técnicas de voltametría, la voltametría cíclica es considerada una técnica de diagnóstico que provee el conocimiento sobre el comportamiento electroquímico de analitos (componente de interés analítico de una muestra) en la superficie de los electrodos. Utilizando este método se pueden determinar mecanismos, el número de electrones, la presencia de reacciones acopladas y los procesos de adsorción.

Si bien otras técnicas pueden ser utilizadas con el mismo propósito que la voltametría cíclica, esta ofrece las ventajas de tener un bajo costo, ser fácilmente miniaturizable, simple y rápida.

2.9. Espectroscopía electrónica de rayos X

En el análisis de espectroscopia electrónica de rayos X, es una técnica muy útil a la hora de analizar la composición química y física de las superficies de materiales, puesto que estas determinan la naturaleza de sus interacciones. La superficie química, influirá en factores tales como las tasas de corrosión, actividad catalítica, propiedades adhesivas, mojabilidad, potencial de contacto, y mecanismos de falla [58]. Esta técnica cumple con las siguientes características [58] :

1. Es extremadamente sensible.
2. Filtra de manera eficiente las señales de salida para la vasta mayoría de átomos presentes en la muestra. Por tanto, detecta que elementos existen en la superficie y los estados químicos de tales elementos.
3. Puede detectar la cantidad de los estados químicos presentes.
4. Tiene la capacidad de mostrar la distribución espacial en tres dimensiones
5. Si el material se presenta como una película delgada, puede mostrar el tamaño y uniformidad del grosor y la uniformidad de la composición química de la misma.

En esta técnica es de interés la emisión y el análisis de energía de los electrones (generalmente en los 20-2000 eV) producida por una forma especial de fotoemisión (efecto fotoeléctrico). La energía cinética de los electrones (E_k) es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, que es dependiente de la energía incidente del fotón de rayos X empleado. La energía de enlace del electrón (E_b) es el parámetro que identifica específicamente al electrón en términos de su átomo origen y el nivel de energía atómico correspondiente [58]. La relación entre estos parámetros viene dada por la ecuación [58]:

$$E_b = hv - E_k - W \quad (11)$$

Donde v es la frecuencia incidente del fotón, h es la constante de Planck y W es la función de trabajo del material.

El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con bastante precisión, ya que todos los electrones con una energía de enlace menor que la energía del fotón aparecerán en el espectro. Esto se ejemplifica en la Figura 19, donde se muestra el espectro de emisión correspondiente para el plomo en una representación de orbitales electrónicos. Los electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro. Por otro lado, los que sufren una dispersión inelástica y sufren pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro [58].

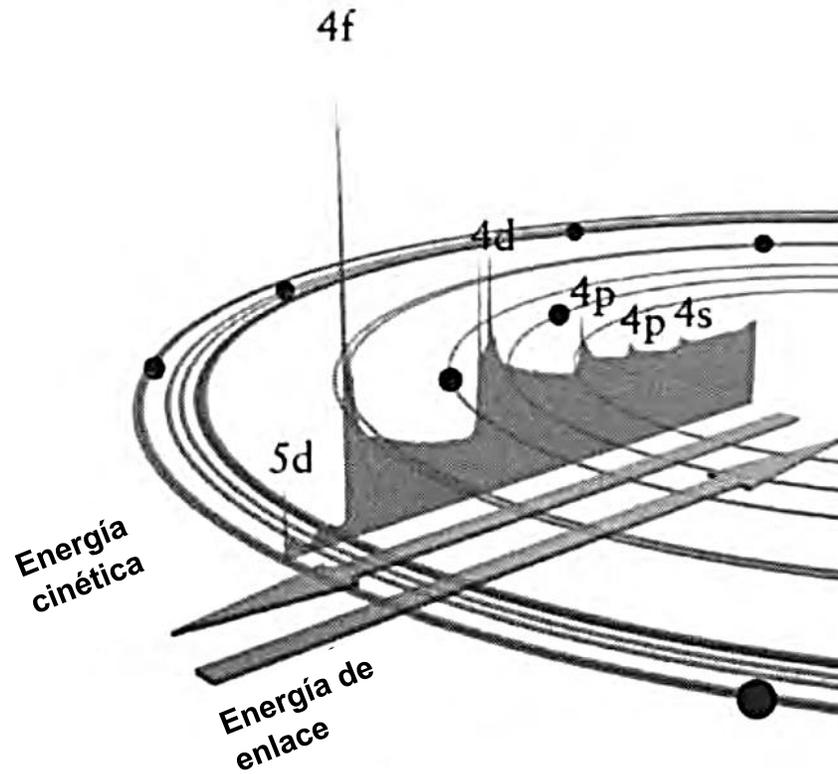


Figura 19. Espectro de fotoelectrones de plomo que muestra la forma en que los electrones que escapan del sólido pueden contribuir a picos discretos o sufrir pérdidas de energía y contribuir al fondo

Para mayor información sobre el método se sugiere consultar [58].

3. Metodología

En este capítulo se describe la elaboración de los diferentes sustratos construidos a base de cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ dopada con Mo, W, Co y Cu, con el posterior crecimiento de las películas de hematita sobre los sustratos obtenidos, y la metodología de la caracterización de los fotoelectrodos de hematita formados sobre los sustratos cerámicos.

3.1. Preparación de sustratos

La composición inicial de reactivos para preparar los sustratos cerámicos consistió de 99% mol de SnO_2 y 1% mol Sb_2O_5 , ambos de Sigma-Aldrich, con pureza mayor al 99.5 % y fue denominada como **Sub 0**. Para su elaboración fue usado el método tradicional de mezcla de óxidos usando agua destilada. Este método es descrito a continuación. Inicialmente fue realizado un pesaje simple de los reactivos (15 g), tomados directamente del frasco, en una balanza analítica, con recipientes y palas desechables de papel únicas por reactivo. Posteriormente fueron colocados cuidadosamente en el centro de un mortero convencional de laboratorio (ágata), procurando dejar la menor cantidad de residuos en el recipiente. Los materiales fueron colocados en función de la cantidad (por ejemplo, el SnO_2 fue pesado y colocado primero), esto con el propósito de asegurar un mezclado más uniforme. Posteriormente, se agregó agua por pequeñas cantidades, siempre procurando que el agua no sobrepasara la mezcla, hasta formar una sustancia pastosa que no precipitara (para un mezclado uniforme) y que no se adhiriera con dificultad a las paredes del recipiente. Conforme el agua fue agregada se mezcló con la pala del mortero de afuera hacia adentro, procurando que la mezcla ascendiera lo menos posible por ella. Una vez conseguida la sustancia pastosa, esta fue mezclada por 40 minutos, procurando que la mezcla no desbordara por el mortero y agregando agua si perdía consistencia. Inmediatamente después, la mezcla fue secada a 120°C en una secadora marca Felisa durante una hora, para eliminar el agua destilada. Con el polvo resultante y utilizando moldes cilíndricos de acero adecuadamente limpiados y secados (con agua destilada), fueron formados comprimidos en forma de discos de 9 mm de diámetro y espesor entre 1 y 3 mm a una presión de aproximadamente 150 MPa con una prensa hidráulica CARVER. Finalmente, estos discos fueron colocados en un horno CTF 17/300 y calentados hasta los 1300°C en aire durante 1 h con tasas de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

El dopaje de la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con Cu, Co, Mo o W fue realizado en la etapa de preparación de la cerámica, mezclando SnO_2 con Sb_2O_5 (1 %mol) y los óxidos metálicos correspondientes. Todos los reactivos fueron de Sigma Aldrich con pureza no menor al 99.5 %. La mezcla de óxidos y la sinterización de las cerámicas fue hecha por lo misma ruta que la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin dopar descrita arriba. De esta manera fueron obtenidos sustratos cerámicos (% mol) de: $98\text{SnO}_2 - 1\text{Sb}_2\text{O}_5$

– 1WO_3 , 98.5SnO_2 – $1\text{Sb}_2\text{O}_5$ – 0.5MoO_3 , 98.7SnO_2 – $1.0\text{Sb}_2\text{O}_5$ – $0.3\text{Co}_3\text{O}_4$ y 98.2SnO_2 – $1.0\text{Sb}_2\text{O}_5$ – 0.2CuO

En el caso de la composición $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, adicionalmente fueron obtenidas cerámicas con un tiempo de sinterización de 0 h a 1300°C , es decir, una vez alcanzados los 1300°C la temperatura comenzaba a disminuir inmediatamente, esto con el objetivo de conseguir un tamaño de grano más pequeño y parecido a las cerámicas sin modificar.

3.2. Depósito de películas de hematita por vapores químicos metalorgánicos

El depósito de hematita sobre los sustratos cerámicos, realizado por medio de la técnica de MO-CVD, fue llevada a cabo de la siguiente manera. Antes de comenzar con el proceso de depósito fue necesario preparar el equipo. Estas actividades consistieron principalmente en preparar el precursor y ajustar el instrumental en sus condiciones óptimas de operación. Para la primera, se realizó la limpieza de los recipientes metálicos del precursor con alcohol etílico y un hisopo. También, fue necesaria la limpieza del tubo de cuarzo interior (ver sección 9.6.2, tubo dentro de suscepto). Esta fue realizada con agua de jabón y tallado con un cepillo, para posteriormente ser limpiado con etanol. El siguiente paso consistió en pesar el precursor (acetilacetonato de hierro (III) de Sigma-Aldrich, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ pureza mayor a 99,5 %) en una balanza analítica (0.05 g para los depósitos de 10-50 min y 0.1 g para los depósitos de 60-90 min). Como paso final de preparación, el sustrato fue limpiado ligeramente con aire comprimido para quitar residuos en la superficie e introducido en el equipo. Fueron usados dos sustratos por depósito, el cual inmediatamente después de ser introducido fue ajustado para recibir los gases precursores en condiciones de vacío a 17 Torr y calentado y activado a 380°C . Para asegurar una buena distribución del depósito, el equipo fue dejado en esas condiciones al menos 15 min antes de conducir los gases a través de la cámara de depósito. Una vez que el sustrato estuvo en condiciones adecuadas de depósito, el crisol contenedor del precursor fue calentado a una temperatura de 159°C , que es la temperatura de vaporización. El precursor vaporizado se transfirió a la cámara de depósito horizontal de pared fría, usando aire como gas de arrastre a un flujo de 1.3 l/min. El tiempo de depósito fue variado para diferentes muestras usando un rango 10-90 min con intervalos de 10 min. Posterior al depósito, se realizó un tratamiento térmico a 550°C durante una hora, con tasas de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3. Formación de los fotoelectrodos de hematita

Una vez que la formación de películas de hematita sobre los sustratos cerámicos ha sido completada, fue necesario condicionar la estructura obtenida para que pudiera formar parte de un circuito y las pruebas de fotocorriente pudieran ser realizadas. En la superficie que no fue cubierta por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se formó un electrodo de Ag, usando pasta de Ag de secado rápido SPI Supplies/05002-AB. Primero se limpió la superficie usando aire comprimido, seguido de la aplicación de la pasta (con la brocha del recipiente) intentando formar un cuadrado de 3-4 mm de lado, y posteriormente se realizó un secado a 100° C por dos horas. Después, se soldó con estaño un alambre aislado de cobre de aproximadamente 10 cm. Finalmente la superficie sin depósito fue cubierta con silicón.

3.4. Detalles sobre caracterización

Para el correcto análisis de los fotoelectrodos de hematita se realizaron una serie de estudios y mediciones. Estas consistieron en medir la densidad, dureza y conductividad de los sustratos sin la película de hematita, mediciones con voltametría cíclica, estudio de difracción de rayos X, estudio de morfología con microscopía de barrido con electrones, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

3.4.1. Densidad

Para evaluar la densidad de los sustratos, se utilizó el método de Arquímedes. Este método consiste en medir con una balanza analítica el peso del objeto a evaluar en seco, y después sumergirlo en un líquido de densidad conocida para hallar su peso aparente. Así, la densidad del material fue determinada usando la siguiente ecuación:

$$\rho_s = \frac{w_r}{w_r - w_a} \rho_l \quad (12)$$

Donde:

ρ_s : Es la densidad del sustrato,

ρ_l : Es la densidad de agua desionizada (1 g/cm³ a 25° C)

w_r : Es el peso real del sustrato en aire

w_a : Es el peso aparente del sustrato en agua

3.4.2. Conductividad

Para medir la conductividad de cada sustrato se utilizó el método de dos sondas (two-probe method) utilizando la fuente-medidor Keithley 2410. El procedimiento consistió en tomar una muestra de cada sustrato y medir su grosor d (tomada con un micrómetro). Posteriormente, se formaron electrodos de Ag en ambos extremos de la muestra, con pasta de secado rápido SPI Supplies/05002-AB para formar un adecuado contacto a la cual se le midió su área A (con una cuadrícula de 1 mm^2). Después la muestra fue colocada entre dos electrodos, para hacer el barrido de voltaje correspondiente mientras se registraba la corriente que pasaba a través de la muestra. Con estos datos fue posible encontrar la densidad de corriente y el campo eléctrico de cada paso del barrido y hallar la conductividad, al graficar J vs. E y hallar la pendiente según las ecuaciones:

$$E = V/d \quad (13)$$

$$J = I/A \quad (14)$$

$$J = \sigma E \quad (15)$$

Donde:

E : Representa el campo eléctrico a través de muestra y se supone uniforme.

V : Representa el voltaje.

d : Representa el grosor de cada muestra.

J : Representa la densidad de corriente.

I : Representa la corriente.

A : Representa el área menor del electrodo de Ag sobre la muestra.

σ : Representa la conductividad eléctrica de la muestra.

La primera y segunda ecuación se siguen de la definición, mientras que la última es la bien conocida ley de Ohm.

3.4.3. Voltametría cíclica y pruebas de fotocorriente

Las mediciones de voltametría cíclica fueron realizadas en una celda electroquímica, con un potencióstato Autolab PGSTAT204 junto con el módulo FRA32M que fue controlado por el software Nova 2.1.4. Se usó la configuración estándar de tres electrodos. El fotoánodo de hematita fue usado como electrodo de trabajo (Working electrode), un cable de Pt fue usado como electrodo contador

(Counter electrode), y el electrodo Radiometer REF201 con un sistema de KCL Saturado como electrodo de referencia. El potencial frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE) y el electrodo de hidrógeno reversible (RHE), fueron recalculados y obtenidos de las siguientes ecuaciones (Del manual de usuario y la ecuación de Nerst, respectivamente)

$$E_{SHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.1976 V \quad (16)$$

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \times pH + 0.1976 V \quad (17)$$

Donde $E_{Ag/AgCl}$ fue el potencial registrado por frente al electrodo de referencia REF201. La solución acuosa utilizada fue de NaOH a 0.1 M con agua desmineralizada con un pH de 12,65. Como fuente de luz fue utilizado un LED azul Thorlabs M455L2 de 455 nm con una frecuencia de corte de luz de 0.03 Hz y una potencia de emisión de 198 mW/cm². También fue utilizado un simulador solar PICO G2V AM 1.5G con un ancho de banda espectral de 350 nm- 1100 nm y una potencia de 79.1 mW/cm² y del sol de México (17-48-14"N 97-46-33"O) a las 12 am, el 23 de marzo de 2020.

3.4.4. Estudio de morfología

Para el estudio de la morfología de los materiales fue utilizada microscopía de barrido con electrones (SEM, TESCAN vega 3) junto con el detector bruker para espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS).

Asimismo, fue utilizada difracción de rayos X (XRD) con ayuda de un difractómetro Panalytical Empyrean que utilizó radiación CuK α con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ operado a 45 kV y 40 mA con un detector en geometría Bragg-Brentano. Fueron utilizados rangos de 2θ desde 10° a 100° con pasos de 0.016° y 10 s por paso de manera continua. Adicionalmente, se realizó un segundo análisis de XRD para el fotoelectrodo fabricado con un tiempo de depósito de precursor de 10 min. Este consistió en configurar el ángulo de incidencia en 0.1° , en un rango de 2θ desde 20° a 90° , con pasos de escaneo de 0.02° y 1 s por paso (*the grazing incidence mode*). La identificación de las fases cristalinas se realizó aplicando la Base de Datos de Estructuras de Cristal Inorgánicas (ICSD por sus siglas en inglés).

El análisis químico de la superficie de los materiales se realizó mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) usando un sistema Escalab 250Xi Thermo Scientific K-Alpha con una fuente de rayos X monocromática AlK α . Todas las señales se calibraron utilizando el pico de C 1s a 284.8 eV identificado con el inesperado hidrocarburo presente en la superficie de la muestra. Para estas mediciones, se utilizó un tamaño del paso de energía de 0.1 eV, una

energía de paso de 20 eV y un tamaño de punto de 650 μm . Antes del análisis XPS, las muestras se introdujeron en las barras aseguradoras y se desgasificaron a presiones cercanas a 1×10^{-8} mbar durante 12 h. Posteriormente, los materiales se insertaron en la cámara de análisis donde se tomaron medidas a una presión residual de aprox. 8×10^{-9} mbar

4. Resultados y su análisis

En esta sección se presentan los resultados de la investigación concernientes al desarrollo y preparación de los substratos conductores y porosos a base de cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ y del estudio de los fotoelectrodos de hematita preparados sobre tales substratos.

La discusión y análisis de resultados se basó en los datos obtenidos a través de las técnicas de caracterización de microscopía e de barrido con electrones (SEM), análisis de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y voltametría cíclica realizada en condiciones de oscuridad y de iluminación (luz azul, solar real y simulador solar).

4.1. Substratos

Para el crecimiento de los fotoelectrodos de hematita, fueron obtenidos substratos preparados a partir de cerámicas de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ modificada con una serie de dopantes (Co, W, Mo y Cu.). Esto con el propósito de mejorar la dureza de la cerámica de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ utilizada para preparar los substratos en [26], sin cambios significativos en su porosidad, conductividad y tamaño de los granos. El dopaje fue realizado en la etapa de preparación de la cerámica mediante la mezcla de los óxidos básicos de SnO_2 y Sb_2O_5 con MoO_3 , WO_3 , Co_3O_4 y CuO . Los resultados del estudio de las cerámicas obtenidas se presentan a continuación. La dureza de los substratos fue estimada mediante la aplicación de un esfuerzo para romperlos. Todos los substratos presentaron un comportamiento eléctrico lineal, lo que es un requisito importante para materiales que funcionan como substratos. La metodología aplicada para la preparación de cerámicas se ha descrito en el capítulo 8.

4.1.1. Substrato cerámico de $\text{WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$

Para obtener los substratos cerámicos inicialmente fue obtenida y sinterizada la cerámica de $\text{WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ denominada aquí y adelante en el texto como **Sub 1**. Para esto, los polvos de WO_3 (1 % mol), Sb_2O_5 (1 mol%) y SnO_2 (98% mol) fueron mezclados y tratados en un horno a 1300 °C durante 1h como fue descrito en la metodología (capítulo 8, pp. 17-18). Las muestras obtenidas presentaron un color gris-azulado (figura 20).

Se observó que el substrato **Sub 1**, presentó una dureza mayor que las cerámicas sin modificar de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ (denominada como **Sub 0**).

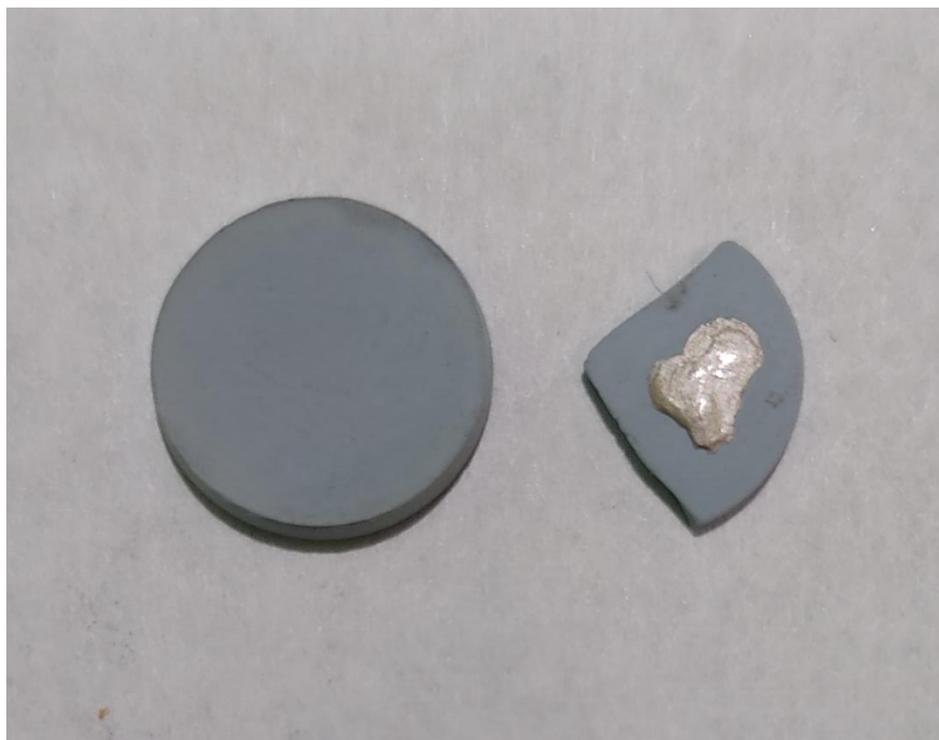


Figura 20. Substrato formado con cerámica de $WO_3 - Sb_2O_5 - SnO_2$. A la derecha se observa una muestra con el electrodo de plata.

En la figura 21 (a-b) se muestran los datos de microscopía de barrido con electrones, donde desde la escala es posible observar que el tamaño de grano de la cerámica de **Sub 1** es comparable y similar a la cerámica de **Sub 0**. Asimismo, en la figura 21 (c-d) es posible apreciar que la presencia del dopante de W no favorece el contacto y la aglomeración de granos. La densidad de la cerámica **Sub 1** resultó similar que la densidad de la cerámica **Sub 0**. Los valores correspondientes son 5.63 y 5.77 g/cm³ respectivamente.

La influencia del dopaje de wolframio en la densidad de la cerámica de **Sub 0** que fue observada en estos experimentos es consistente con lo que ha sido reportado en la literatura para SnO₂ [59-61].

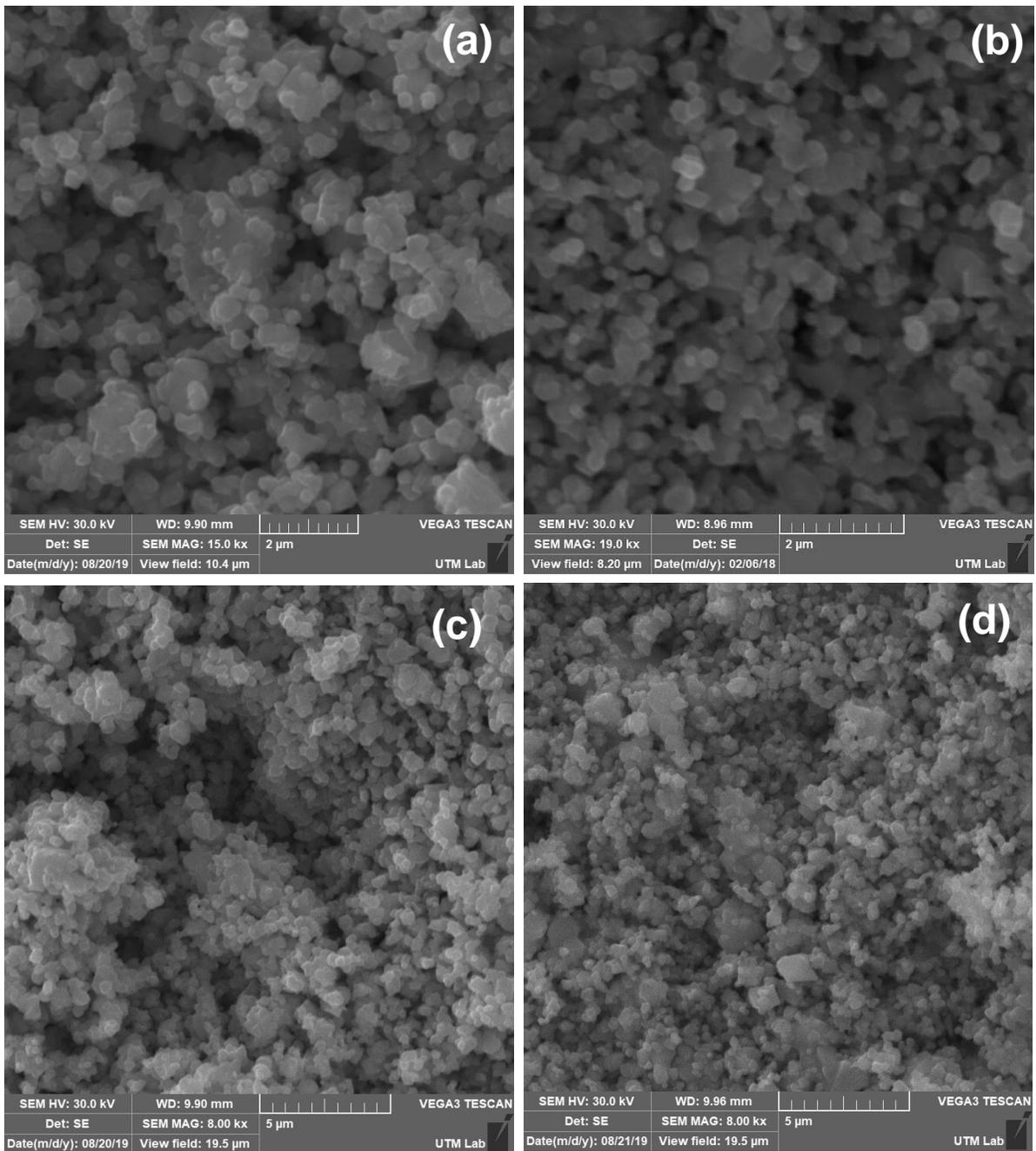


Figura 21. Micrografía de: (a-b) cerámica Sub 0 (izquierda) y cerámica Sub 1 (derecha) en alta magnificación para comparación en tamaño de grano, (c-d) mismas cerámicas a un menor aumento para apreciación de aglomeración de granos.

La dependencia de la densidad de corriente $J(E)$ vs. intensidad del campo eléctrico (E) en la cerámica **Sub 0** y en la cerámica **Sub 1** se muestra en la figura 22. Se observa que la dependencia $J(E)$ es lineal para ambas cerámicas, lo que es un requisito importante para un material que funge como sustrato. Sin embargo, la conductividad de la cerámica **Sub 1** es notablemente más baja que la cerámica **Sub 0** con valores de 65 Sm^{-1} y 198 Sm^{-1} respectivamente.

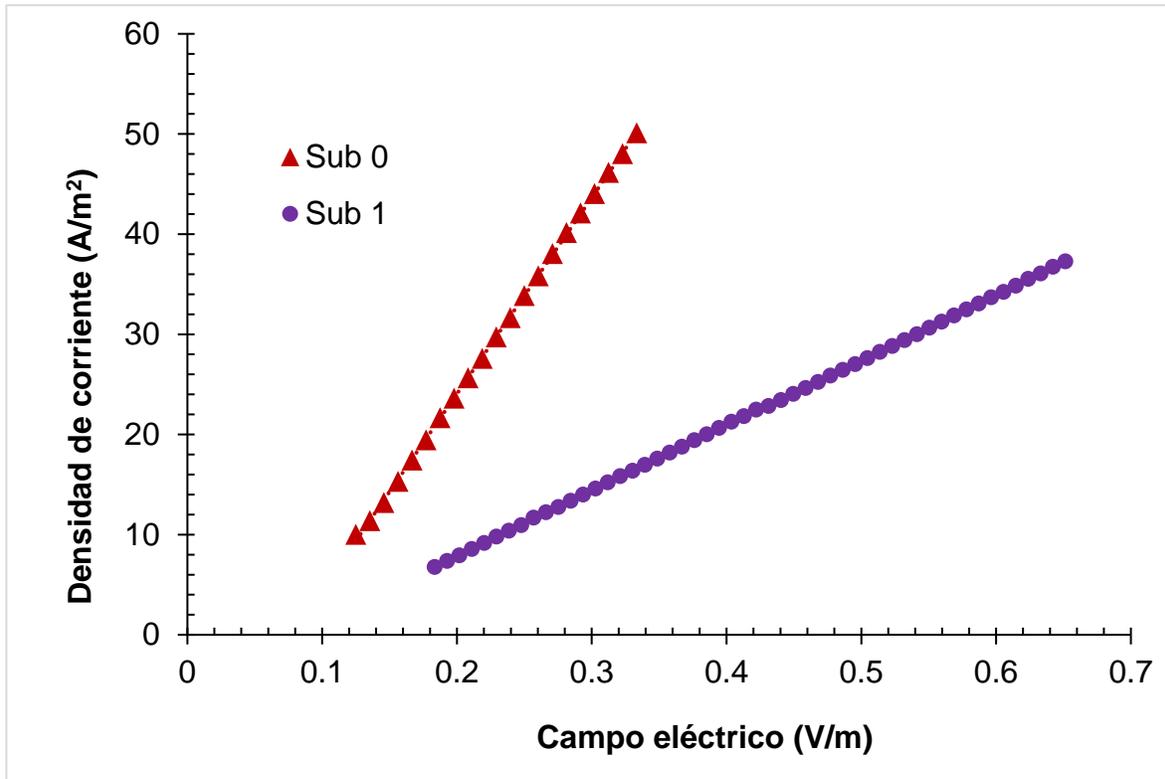


Figura 22. Densidad de corriente vs. campo eléctrico para sustrato preparado con cerámica Sub 0 y cerámica Sub 1 (1 % mol de WO_3).

Este resultado, la disminución de conductividad de la cerámica de SnO_2 después de su dopaje con wolframio, coincide con lo que fue reportado en la literatura para las películas de SnO_2 , donde la adición de W suele asociarse con el incremento de la resistencia eléctrica de estas películas [60-62].

Así, los datos obtenidos muestran que la cerámica **Sub 1** con 1 % mol. de WO_3 tiene una dependencia $J(E)$ lineal y que su porosidad y tamaños de granos son comparables con la cerámica **Sub 0**. Estas características de la cerámica **Sub 1** son favorables para usar este material como un sustrato para crecer recubrimientos de hematita. Sin embargo, el dopaje de la cerámica **Sub 0** con WO_3 produce ciertos efectos negativos: no cambia notablemente la dureza del sustrato y la conductividad del material disminuye a más de la mitad. Estos datos muestran que

el uso de este dopante es inapropiado para la modificación buscada de los substratos cerámicos de Sb_2O_5 - SnO_2 .

Tomando en cuenta que una cantidad menor del dopaje del wolframio no mejoraría la dureza de la cerámica y que una cantidad mayor disminuiría significativamente la conductividad del material, la obtención de cerámicas con otras cantidades de WO_3 se consideró innecesario.

4.1.2. Substrato cerámico de MoO_3 - Sb_2O_5 - SnO_2

La cerámica 1% Sb_2O_5 -99% SnO_2 modificada con 0.5% mol de MoO_3 fue sinterizado a 1300 °C durante de 1h desde la mezcla de polvos como es descrito en la metodología (capítulo 8, pp. 17-18). Aquí y adelante en el texto denominada como **Sub 2**.

Las muestras obtenidas presentaron una coloración azul-gris opaco como se muestra en la figura 23. Se observó que el substrato **Sub 2**, presentó una dureza similar que las cerámicas sin modificar **Sub 0**.

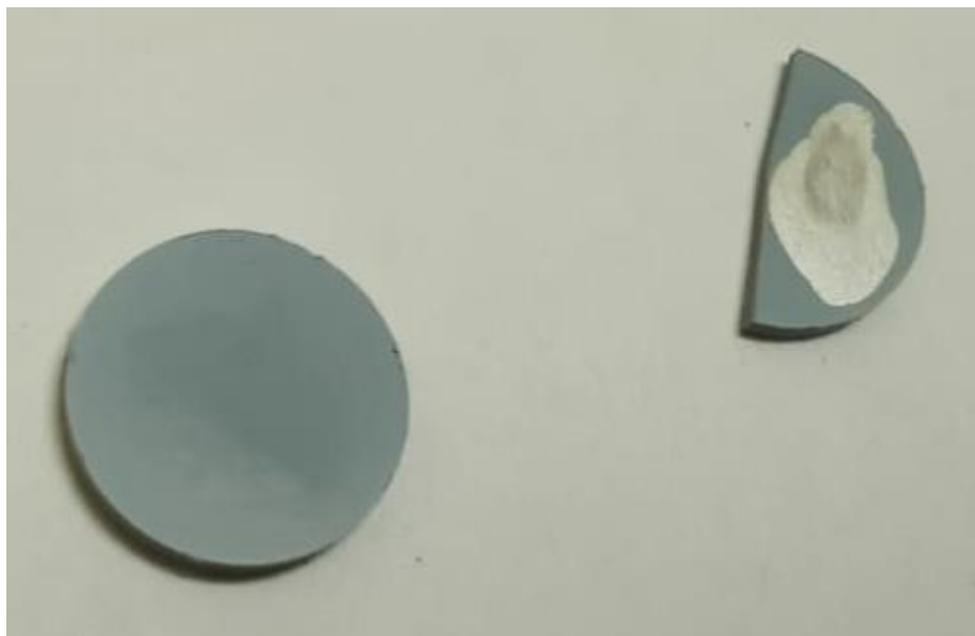


Figura 23. Substrato formado con cerámica de MoO_3 - Sb_2O_5 - SnO_2 . A la derecha se observa una muestra con el electrodo de plata.

La figura 24 muestra los datos de microscopía de barrido con electrones. Se observa desde la escala, que el tamaño de grano de la cerámica **Sub 2** es comparable y similar a la cerámica **Sub 0** (24a-b), lo que fue uno de los objetivos de esta investigación. Asimismo, es posible observar que la adición de Mo no mejora considerablemente la aglomeración de granos, aunque aparecen algunos granos poliédricos (24c-d). Similares efectos del dopaje con Mo fueron reportados en la literatura para películas de SnO₂ [63, 64]. La densidad de la cerámica dopada con Mo es de 6.55 g/cm³ que es mayor que la cerámica **Sub 2** con 5.77 g/cm³.

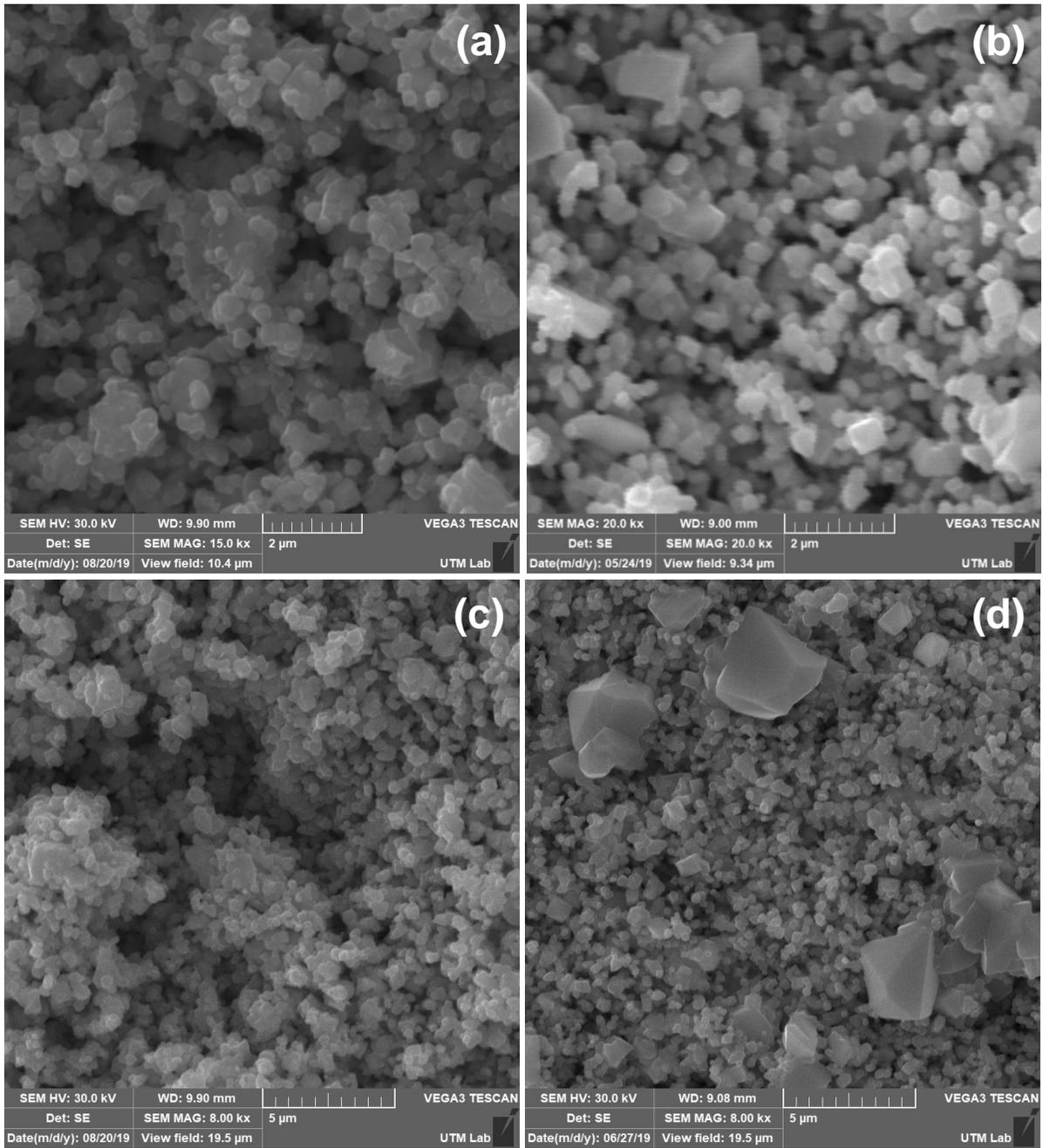


Figura 24. Micrografía de: (a-b) cerámica Sub 0 (izquierda) y cerámica Sub 2 (derecha) en alta magnificación donde se aprecia el tamaño de grano, (c-d) mismas cerámicas a un menor aumento donde se aprecia la aglomeración de granos.

La dependencia de la densidad de corriente $J(E)$ vs. intensidad del campo eléctrico (E) para la cerámica **Sub 0** y la cerámica **Sub 2** se muestra en la figura 25. Se observa que la dependencia $J(E)$ es lineal para ambas cerámicas. Además de esto, la conductividad de la cerámica **Sub 2** es más alta que la de **Sub 0** con valores de 568 S m^{-1} y 198 S m^{-1} respectivamente

El aumento de conductividad de la cerámica de SnO_2 después de su dopaje con molibdeno, coincide con lo que fue reportado en la literatura para las películas de SnO_2 , y puede ser explicado debido a la naturaleza donadora de Mo reemplazando los iones Sn^{+4} por iones Mo^{6+} en la cerámica o la mejora en la cristalinidad del material [64]. No obstante, también se han reportado casos en los que la adición de Mo aumenta la resistencia eléctrica del material cerámico [65] debido a que los átomos de Mo disminuyen el número de vacancias de oxígeno del SnO_2 resultando en la disminución de la concentración de electrones del material. Estos datos muestran que el efecto de dopaje con Mo puede ser diferente en los distintos materiales de SnO_2 .

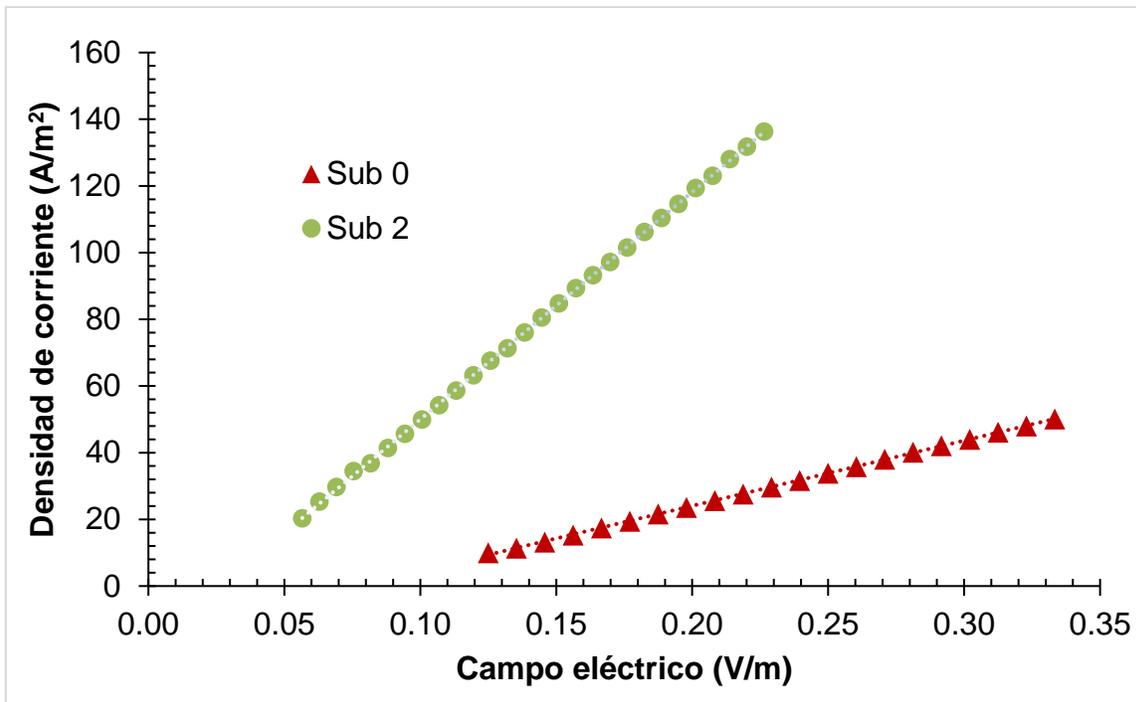


Figura 25. Densidad de corriente vs. campo eléctrico para sustrato preparado con cerámica Sub 0 y cerámica Sub 2 (0.5 % mol de MoO_3).

Así, los datos obtenidos muestran que la cerámica modificada **Sub 2** con 0.5 % mol. de MoO_3 tiene una dependencia $J(E)$ lineal y su conductividad es aproximadamente 2 veces más alta que cerámica **Sub 0**. La densidad del material cerámico **Sub 2**, su porosidad y tamaños de granos son comparables con la cerámica **Sub 0**. Estas características de la cerámica **Sub 2** son favorables para usar este material como un sustrato para crecer recubrimientos de hematita. Sin embargo, el dopaje de

cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ con MoO_3 no cambia notablemente la dureza del sustrato, aunque aumenta la conductividad.

Tomando en cuenta que el dopante con Mo no mejora la dureza de la cerámica y que una cantidad mayor posiblemente disminuiría significativamente la conductividad del material [64, 65], la obtención de cerámicas con otras cantidades de MoO_3 se consideró innecesario.

4.1.3. Substrato cerámico de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$

Los sustratos preparados desde la cerámica $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ denominados aquí y adelante como **Sub 3** fueron obtenidos desde la mezcla de óxidos con 0.3 % mol de Co_3O_4 , 1 %mol de Sb_2O_5 y 98.7% mol de SnO_2 de la manera descrita en metodología (capítulo 8 pp17-18) con un tratamiento térmico a 1300°C durante 1 h. Los sustratos preparados presentaron un color gris oscuro diferente al sustrato sin modificar y contienen grandes poros visibles en la superficie del sustrato (figura 26).

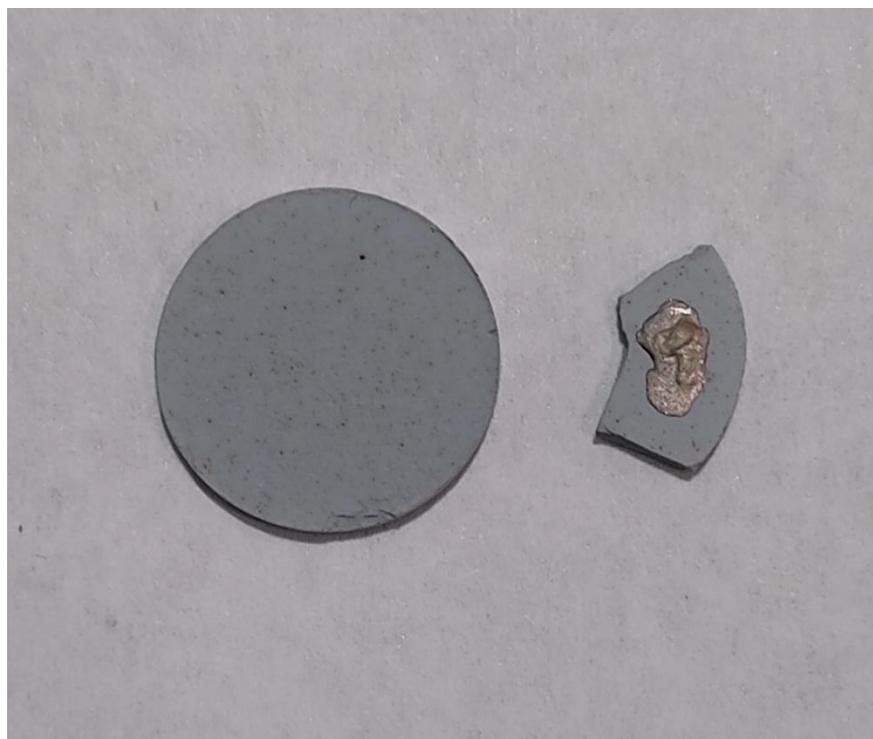


Figura 26. Substrato formado a partir de cerámica $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. A la derecha se observa una muestra con el electrodo de plata.

Se observó que el material $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ del sustrato **Sub 3**, es más duro que las cerámicas sin modificar **Sub 0**.

Los datos de microscopía de barrido con electrones presentados en la figura 27 muestran desde la escala que la cerámica de **Sub 3** presenta un tamaño de grano comparable con la cerámica **Sub 0** (figura 27a-b). Sin embargo, es posible apreciar que el dopaje con Co favorece la unión y el contacto entre los granos de la cerámica, lo que hace que la cerámica modificada sea menos porosa (figura 27c-d). La densidad de la cerámica dopada con Co fue superior que la cerámica **Sub 0**. Los valores correspondientes son 6.1 g/cm^3 y 5.77 g/cm^3 respectivamente.

Estos datos muestran que la dureza de la cerámica de **Sub 0** aumenta después de haber sido modificada con Co, así como su porosidad se ve disminuida. La influencia de Co en la cerámica de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ que fue observada en el experimento es consistente con lo que ha sido reportado en la literatura [66-69].

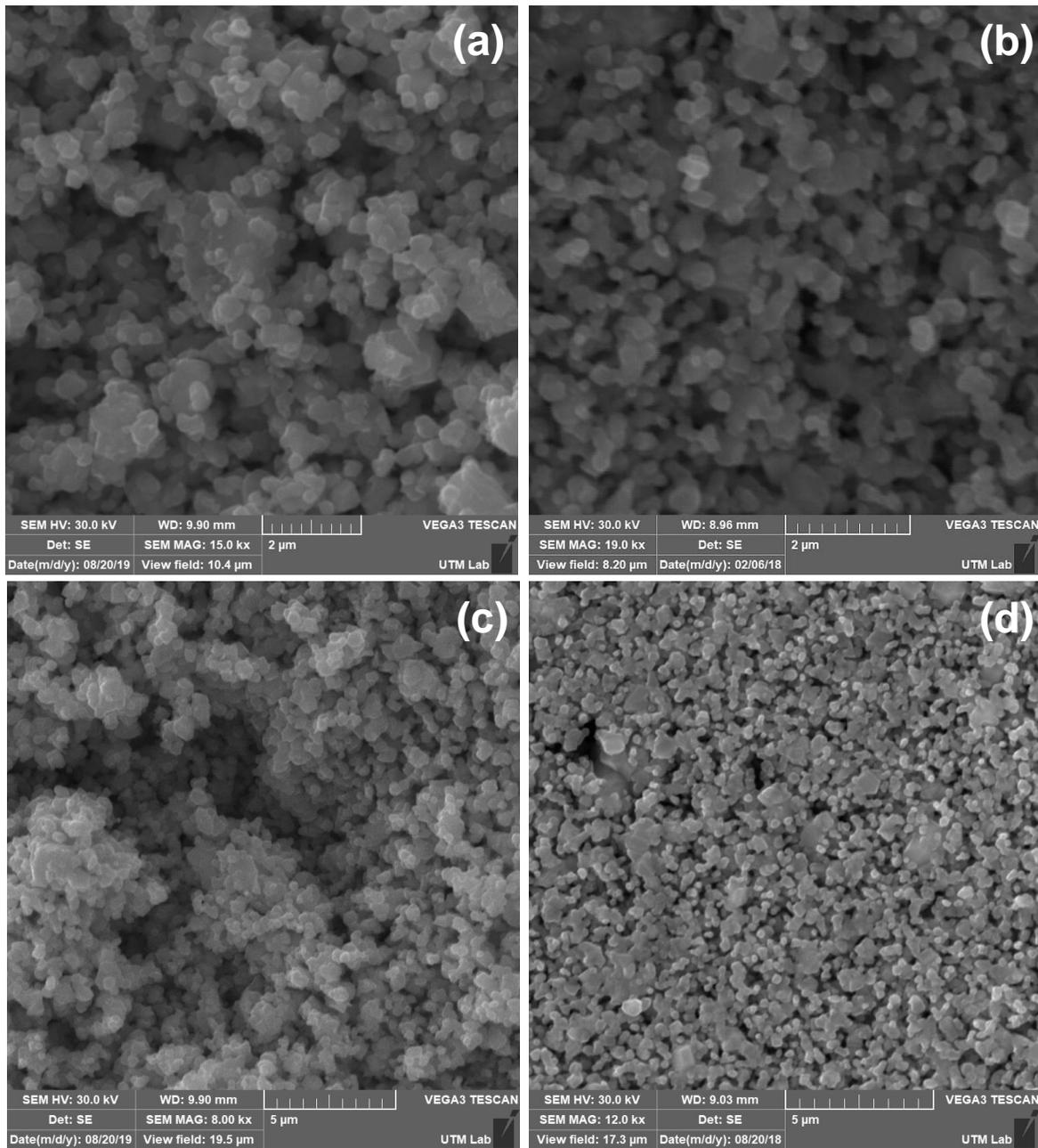


Figura 27. Micrografía de: (a-b) cerámica Sub 0 (izquierda) y cerámica Sub 3 (derecha) en alta magnificación donde se aprecia el tamaño de grano, (c-d) mismas cerámicas a un menor aumento donde se aprecia la aglomeración de granos.

La dependencia de la densidad de corriente $J(E)$ registrado respecto la intensidad del campo eléctrico E en la cerámica **Sub 0** y en la cerámica **Sub 3** se muestra en la figura 28.

Se observa que la dependencia $J(E)$ es lineal para ambas cerámicas. Sin embargo, la conductividad de la cerámica $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ es considerablemente más baja que la de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, con valores de 0.2 S m^{-1} y 198 S m^{-1} respectivamente.

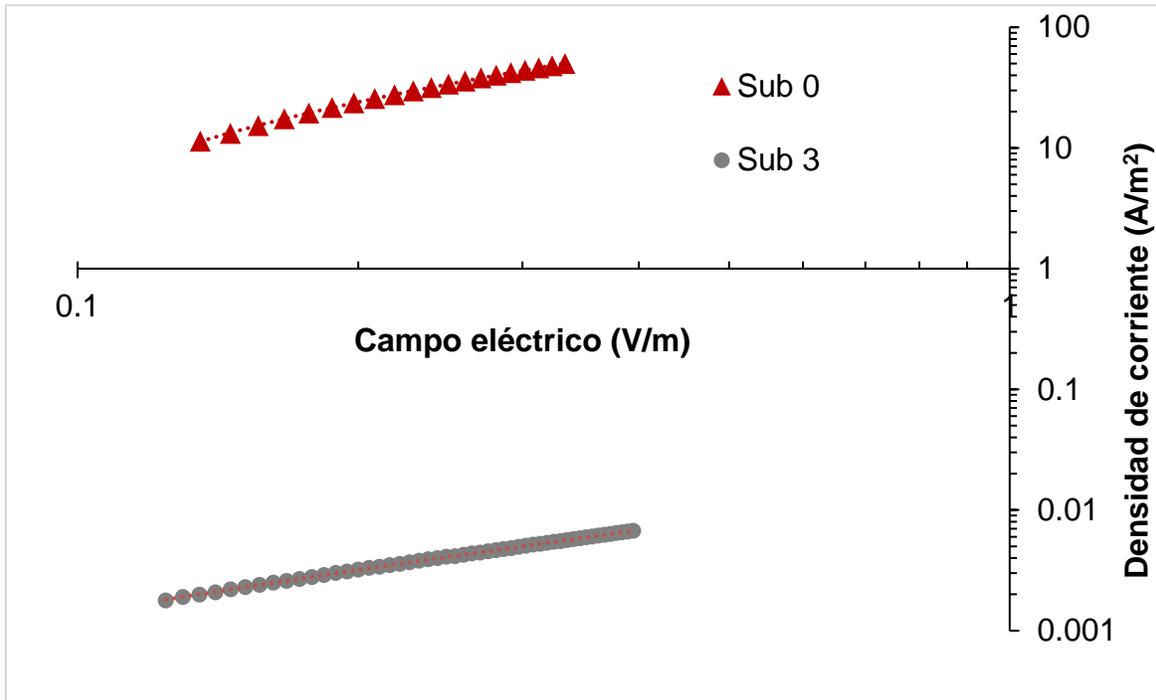


Figura 28. Densidad de corriente vs. Campo eléctrico en escala logarítmica para substratos Sub 0 y Sub 3 (0.3 % mol de Co_3O_4).

Estos resultados están en concordancia con la literatura y pueden ser atribuidos a la sustitución de los sitios de iones de Sn^{+4} por Co^{+2} que actúan como aceptores y provocan disturbios en la fase cristalina del material [70, 71].

Así, el dopaje de cerámica con Co presenta un comportamiento eléctrico lineal y aumenta eficazmente la dureza del material, y aunque la porosidad del material es menor que la cerámica original de $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ esta se mantiene lo suficientemente alta, sin presentar cambios significativos en el tamaño de los granos para la cantidad de dopaje utilizada. Sin embargo, el Co_3O_4 disminuye fuertemente la conductividad del material, lo que hace el uso de este óxido inapropiado para la modificación de los substratos.

Tomando en cuenta la pequeña cantidad de Co_3O_4 usada (0.3 %mol), la obtención de cerámica con otra cantidad de Co_3O_4 se consideró innecesario.

4.1.4. Substratos cerámicos de CuO- Sb₂O₅-SnO₂

La cerámica CuO–Sb₂O₅–SnO₂ obtenida para la elaboración de los substratos fue preparada a partir de la mezcla de óxidos de CuO (0.2 % mol), Sb₂O₅ (1 mol%) y SnO₂ (98.8% mol) y sinterizada a 1300 °C durante de 1h, como fue descrito en metodología (capitulo 8, pp. 17-18). Esta cerámica denominada aquí y en adelante como **Sub 4** presentó una coloración gris-azul semejante a los substratos sin dopante tal como se muestra en la figuraFigura 29.

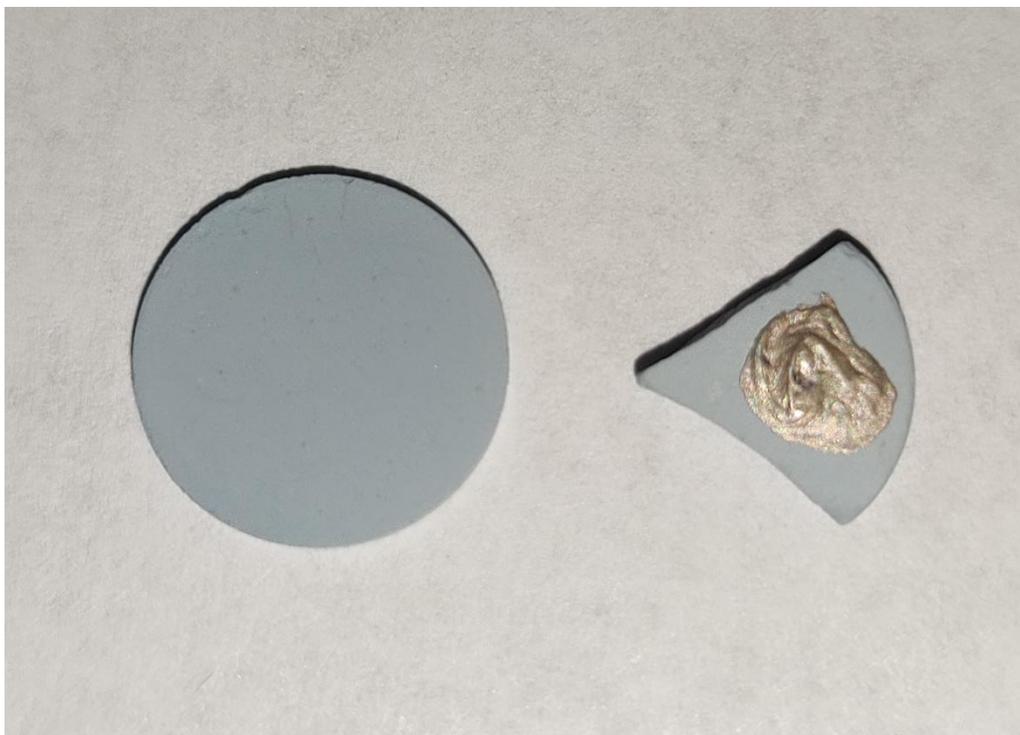


Figura 29. Substrato formado con cerámica de CuO -Sb₂O₅ -SnO₂. A la derecha se observa una muestra con el electrodo de plata.

Se observó que el substrato **Sub 4**, es más duro que las cerámicas sin modificar de **Sub 0**.

Los datos de microscopía de barrido con electrones presentados en la figuraFigura 30a-b muestran desde la escala que la cerámica de **Sub 4** tiene el tamaño de los granos mayor que la cerámica **Sub 0**. Asimismo, es posible apreciar que el dopaje con Cu favorece el contacto y aglomeración de granos, disminuyendo su porosidad (figura 30c-d). Los valores de densidad correspondientes son 5.11 g/cm³ y 5.77 g/cm³.

La influencia del Cu a la densidad de cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ que fue observada en estos experimentos es consistente con lo que ha sido reportado en la literatura [72-74].

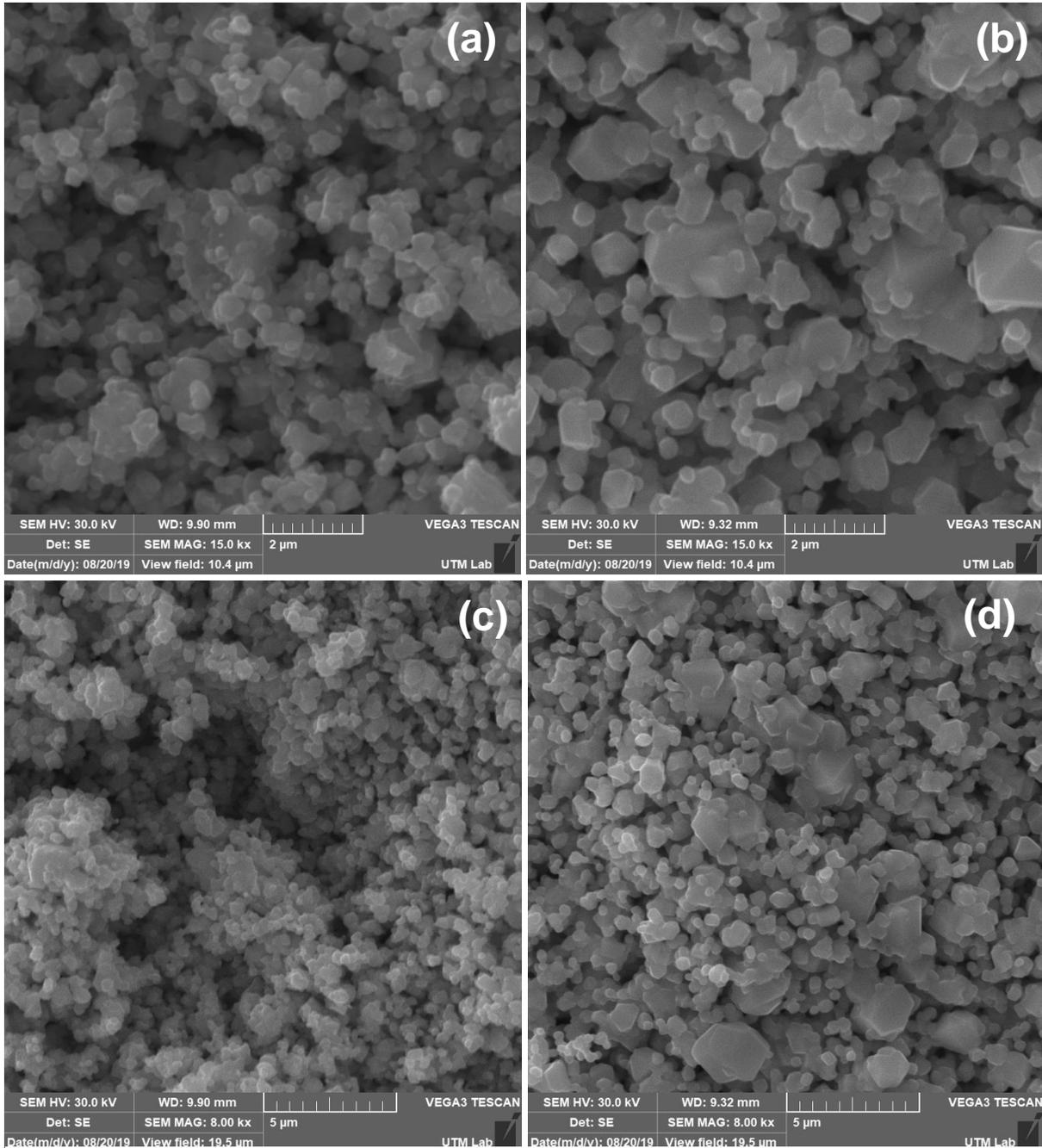


Figura 30. Micrografía de: (a-b) cerámica Sub 0 (izquierda) y cerámica Sub 4 (derecha) en alta magnificación donde se aprecia el tamaño de grano, (c-d) mismas cerámicas a un menor aumento donde se aprecia la aglomeración de granos.

La dependencia de la densidad de corriente $J(E)$ vs. campo eléctrico (E) en la cerámica **Sub 0** y en la cerámica **Sub 4** se muestra en la figura 31. Se observa que la dependencia $J(E)$ es lineal para ambas cerámicas. Los valores de conductividad correspondientes son 130 S m^{-1} y 198 S m^{-1} respectivamente.

La disminución en la conductividad eléctrica del SnO_2 puede ser atribuida a la sustitución de iones Sn^{+4} por iones Cu^{+2} [73]. No obstante, algunas investigaciones han reportado casos contrarios [74], lo que muestra que este dopante puede tener diferentes efectos dependiendo del tipo de material de SnO_2 y su composición.

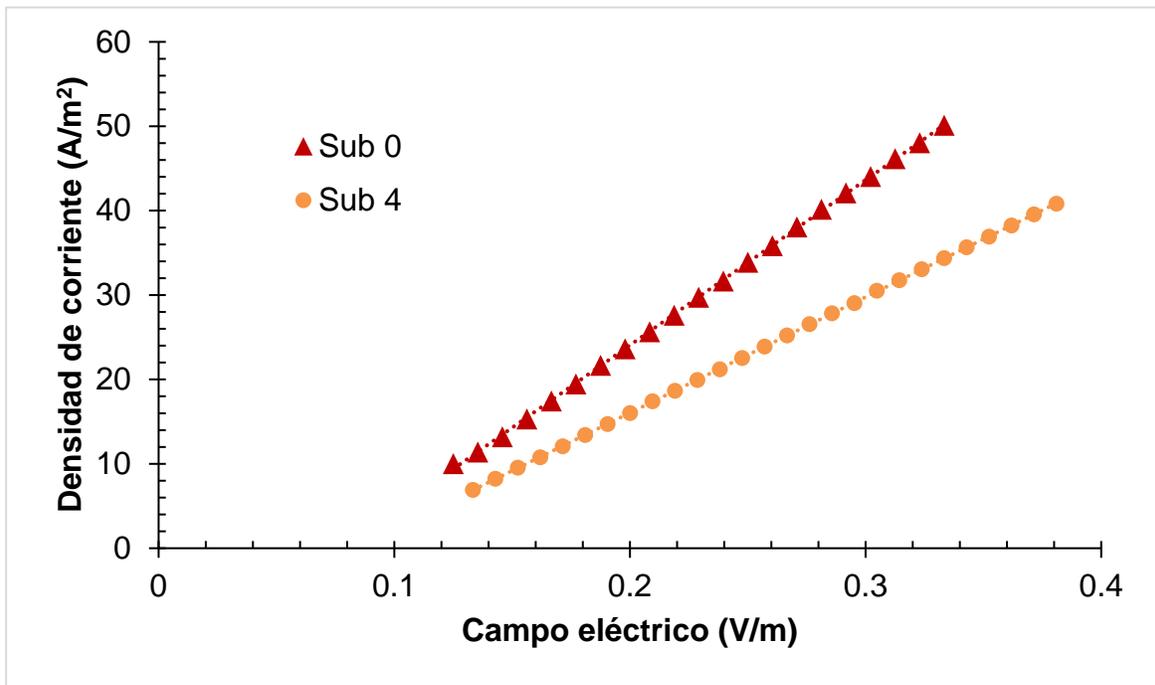


Figura 31. Densidad de corriente vs. campo eléctrico para substratos Sub 0 y Sub 4 con 0.2 % mol de CuO .

Así, el dopaje de cerámica con Cu (0.2 % mol de CuO) aumenta la dureza del material, disminuyendo, pero manteniendo una porosidad lo suficientemente alta y aumentando el tamaño de los granos. Asimismo, este dopaje disminuye la conductividad de la cerámica a base de SnO_2 , lo que es no deseable para su uso como sustrato. Sin embargo, esta disminución de la conductividad fue alrededor del 35% y es menor que en los casos del dopaje con Co o W . Por estos motivos, la cerámica **Sub 4** fue elegida para modificaciones posteriores y así formar los sustratos para el crecimiento de hematita.

Para disminuir el tamaño de granos y aumentar la porosidad de la cerámica **Sub 4**, mejorándola como huésped de la película de hematita, fue modificado el tiempo de sinterización del material a una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ comenzando el proceso de enfriamiento del horno a temperatura ambiente una vez que la temperatura de 1300

°C fue alcanzada, como se indica en metodología (capítulo 8, pp. 17-18). Esta cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ fue denominada como **Sub4A**. Como resultado de la aplicación de este tratamiento térmico (1300 °C durante 0 h), la conductividad de la cerámica aumentó, obteniendo un valor de 177 Sm^{-1} contra 130 Sm^{-1} observados para el material sinterizado durante de 1h a 1300 °C.

Micrografías de las cerámicas de **Sub4A** que fueron sinterizadas a 0 h (Fig.32a) y a 1h (Fig.32b) muestran desde la escala que, al disminuir el tiempo de sinterización de material, disminuye el número de granos de gran tamaño y las aglomeraciones de granos pequeños. La densidad de la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ obtenida a 1300 °C durante 0 y 1h es 6.27 g/cm^3 y 5.11 g/cm^3 respectivamente.

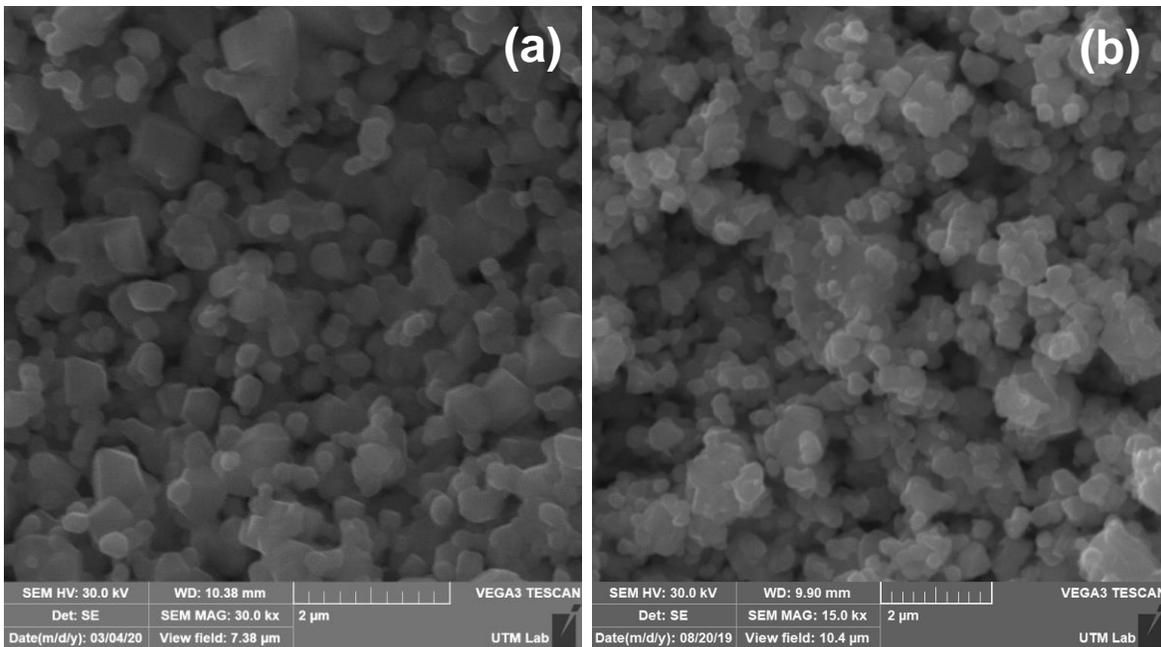


Figura 32. Micrografía de cerámica: (a) Sub4A y (b)Sub4. Es posible apreciar el tamaño de similar de los granos en ambas cerámicas.

El análisis de cerámica **Sub4A** obtenida a 1300 °C durante de 0 h con difracción de rayos X mostró solo la presencia de la fase tetragonal de SnO_2 en el material (figura 33). Las fases de Cu o Sb no fueron detectados debido a la pequeña cantidad de estos elementos en el material que se encuentra bajo del límite de sensibilidad del difractómetro.

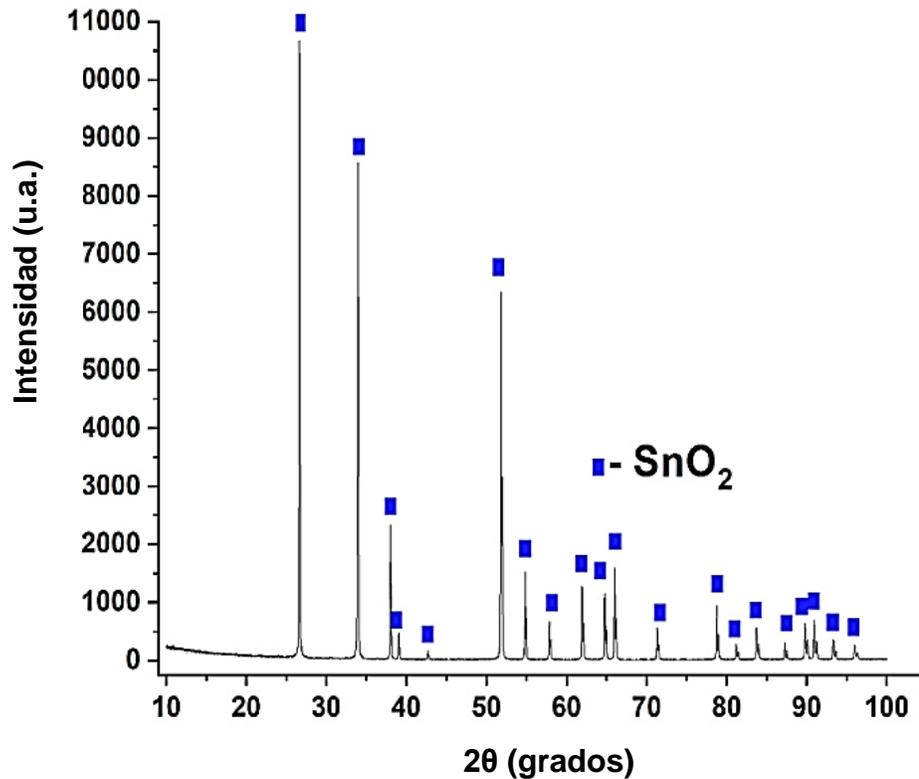


Figura 33. Los datos de análisis de cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante de 0 h con rayos X.

Así, se encontró que el dopaje de la cerámica **Sub 0** con 0.2 % mol de CuO aumenta la dureza del material, pero disminuye la conductividad del mismo. No obstante, la cerámica modificada **Sub4A** obtenida a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante de 0 h tiene una conductividad lo suficientemente alta (177 Sm^{-1}), de esta manera la dependencia lineal de corriente-voltaje, y su dureza es suficiente para la preparación de sustratos porosos para el crecimiento de hematita. Por eso, este material fue elegido para fabricar los sustratos cerámicos y crecer el recubrimiento de hematita descrito en los resultados posteriores.

En la continuación del presente capítulo se muestran los resultados de estudio de los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos preparados desde la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sinterizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante de 0 h.

4.2. Foelectrodos de hematita

En esta sección, se presentan y discuten los resultados del estudio de los fotoelectrodos de hematita, fabricados por medio de la técnica de depósito por vapores químicos metalorgánicos (MO-CVD) sobre substratos conductores, formados desde la cerámica 0.2%CuO-1%Sb₂O₅-98.8%SnO₂. Los fotoelectrodos de hematita fueron elaborados por la ruta tecnológica descrita en la metodología (Capítulo 8, pp. 18-19) variando el tiempo de depósito del precursor: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 min. Los resultados del estudio de sus propiedades fotoeléctricas, morfología y estructura, se presentan a continuación.

4.2.1. Propiedades fotoelectrónicas de los fotoelectrodos

Los fotoelectrodos de hematita formados sobre substratos cerámicos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ fueron colocados en una celda electroquímica e investigados con la técnica de voltametría cíclica. Fue encontrado que los fotoelectrodos de hematita preparados con la variación de tiempo de depósito del precursor (10-90 min) muestran diferentes valores de fotocorriente. La fotocorriente máxima de 4,79 mA/cm² a 1.23V vs. RHE se observa para los fotoelectrodos crecidos con un tiempo de depósito del precursor de 60 min (figura 34). Estas mediciones fueron realizadas bajo iluminación constante de LED azul (455 nm, 198 mW/cm²) Thorlabs M455L2. La figura 34 muestra valores de fotocorriente registrados a 1.23V vs. RHE en los fotoelectrodos preparados con diferente tiempo de depósito del precursor.

Como se observa en la figura 34, en un inicio, la fotocorriente crece conforme aumenta el tiempo de depósito desde 10 min hasta 60 min y después disminuye para intervalos de tiempo de depósito más largos de 70, 80 y 90 min. Tomando en cuenta que el tiempo de depósito determina la cantidad del precursor depositado sobre el substrato, es posible relacionar este comportamiento de fotocorriente (figura 34) con el diferente grosor de la película de hematita crecida sobre los granos individuales de la cerámica, como consecuencia de variar el tiempo de depósito. Como es sabido [75], la película fotocatalítica puede absorber completamente la radiación solar si su espesor es mayor o igual al espesor óptico. Por otro lado, si el grosor de la película fotocatalítica es significativa y supera la longitud de difusión de portadores de carga, la probabilidad de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados en volumen de este material, aumenta bruscamente. En este caso, solo una parte de los electrones y huecos logran llegar a la superficie de la película fotocatalítica para participar en las reacciones óxido-reducción del agua. Según datos de la literatura, el espesor óptico para la hematita pura es de 45 nm para una longitud de onda de 400 nm [75], y la longitud de difusión de carga es de alrededor de 2-4 nm [76] o incluso más corta, 0.5-1.5 nm [77].

Así, para los fotoelectrodos obtenidos (figura 34) un recubrimiento muy delgado sobre los granos de SnO₂, que fue obtenido a tiempos menores de 60 min de depósito, no asegura una buena absorción de luz. Por otro lado, un grosor mayor de hematita obtenido a tiempos de depósito mayores a 60 min, puede resultar en buena absorción de radiación luminosa, pero obstruye la difusión de electrones y huecos fotogenerados hasta la superficie. De esta manera, los fotoelectrodos crecido durante 60 min tienen la respuesta de fotocorriente más alta porque poseen un espesor del recubrimiento de hematita más favorable para la absorción de luz y la difusión de huecos, entre todos los demás fotoelectrodos obtenidos. Esta conclusión está confirmada por los datos de microscopía de barrido con electrones presentados en la sección siguiente 4.2.2.

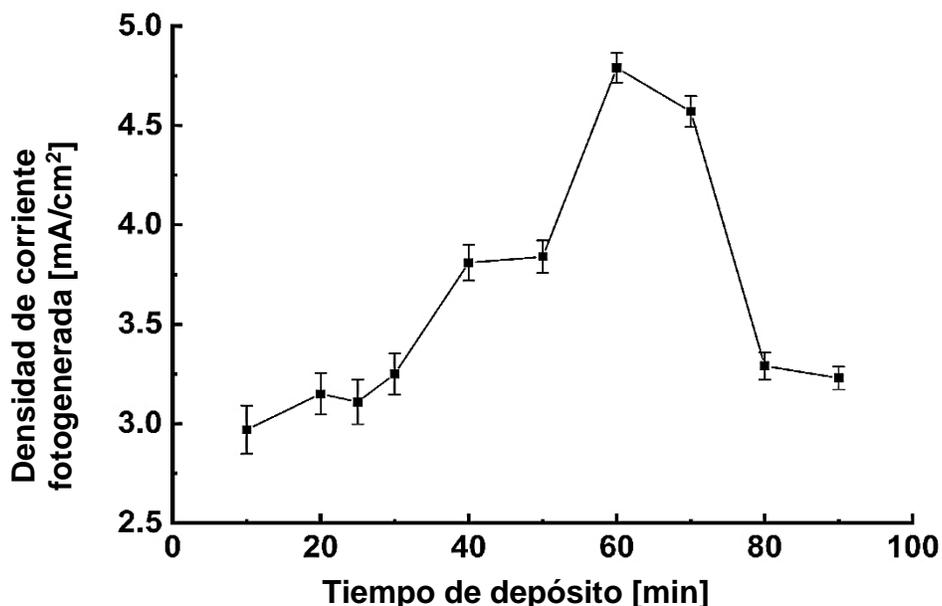


Figura 34. Densidad de fotocorriente a 1.23V vs. RHE bajo luz de LED azul en electrolito a 0.1 M de NaOH para fotoelectrodos de hematita elaborados a diferentes tiempos de depósito. Las barras muestran la desviación de los valores de densidad fotocorriente de los valores promedios obtenidos para los fotoelectrodos fabricados al mismo tiempo de depósito.

En la figura 35 se muestra el estudio de voltametría cíclica para el fotoelectrodo crecido durante 60 min de precursor, cuya fotocorriente fue la más alta (4.79 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE). A este valor de fotocorriente le corresponde una eficiencia de fotones incidentes a corriente (IPCE por siglas en inglés, *incident photon-to-current efficiency*) igual a 6.59% estimada a una longitud de onda de 455 nm. El gráfico insertado en la misma figura 35 es el estudio realizado para la cerámica CuO-Sb₂O₅-SnO₂ sin recubrimiento de hematita. De este gráfico, es posible ver que el substrato CuO-Sb₂O₅-SnO₂ tiene una fotocorriente de 18 μA/cm² a 1.23 V vs. RHE. Estos datos muestran que la corriente generada por el substrato cerámico sin recubrimiento de hematita, resulta despreciable en comparación con los valores de fotocorriente (4.79 mA/cm²) que muestra el fotoelectrodo. Esto permite concluir que

el desempeño fotocatalítico logrado por los fotoelectrodos se atribuye principalmente al recubrimiento de hematita.

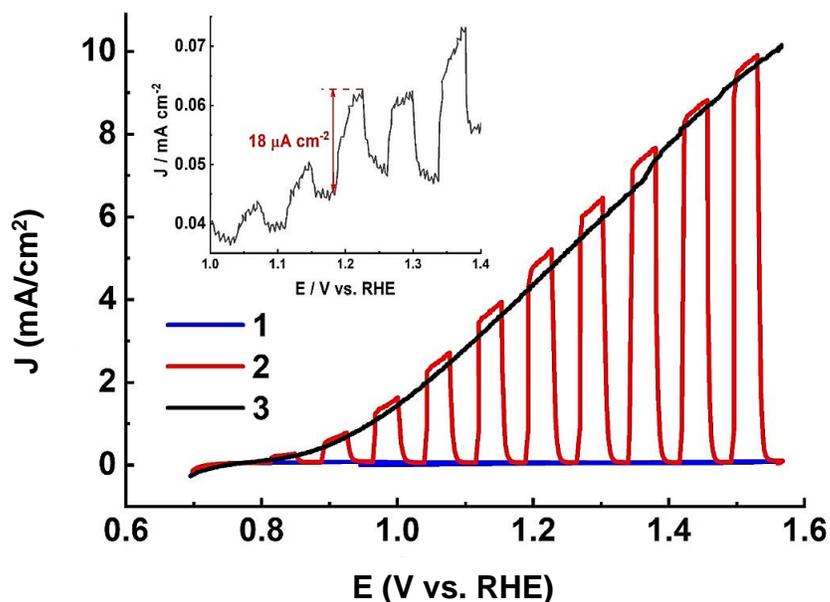


Figura 35. Gráfico de voltametría cíclica (tasa de escaneo 2.5 mV s^{-1} ; electrolito a 0.1 M NaOH) para el fotoelectrodo de hematita elaborado a 60 min de depósito del precursor. Curva 1: condiciones de oscuridad. Curva 2: luz intermitente de LED azul. Curva 3: luz azul permanentemente encendida. La imagen insertada corresponde al mismo estudio realizado en la cerámica sin recubrimiento bajo régimen de luz intermitente.

Asimismo, en la misma figura 35, se puede apreciar que los valores de fotocorriente registrados para el fotoelectrodo de hematita bajo luz azul intermitente, son un 7.9% más altos que cuando la luz esta encendida de manera constante (curva 2 y 3 respectivamente). Esto probablemente esté relacionado con los efectos de acumulación de huecos en la superficie del material.

La presencia del efecto de acumulación de carga en la superficie del fotoelectrodo se observa en la dependencia de fotocorriente en relación al tiempo registrada a voltaje fijo a 1.23 V vs. RHE (figura 36). Estas mediciones de fotocorriente fueron realizadas con el simulador solar PICO (AM1.5G, 79.1 mW/cm^2) y bajo luz solar real en dos experimentos consecutivos. El valor inicial de fotocorriente bajo simulador solar es de 0.38 mA/cm^2 y disminuye hasta un 82.3% después de 15 minutos de mediciones (figura 36a). Sin embargo, después de 14 minutos de descanso en oscuridad (durante los cuales la carga superficial fue parcialmente disipada), el fotoelectrodo recobró el 96.6% de su valor inicial (figura 36a). El valor de fotocorriente en condiciones de oscuridad fue de 0.0037 mA/cm^2 .

La fotocorriente presentada bajo iluminación solar real en México (12 am, 23 marzo de 2020, 17°48'14" N 97° 46'33" O) fue de 0.41 mA/cm² a 1.23 V vs. RHE (figura 36b). Su comportamiento bajo de luz solar y en oscuridad fue registrado durante 10 minutos.

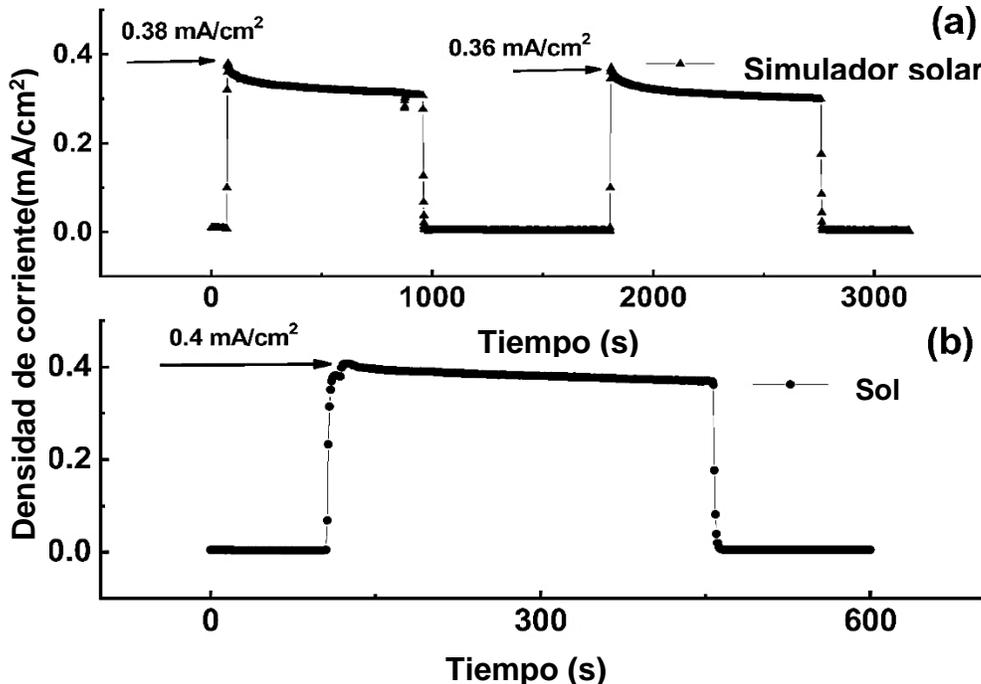


Figura 36. Dependencia de la densidad de fotocorriente registrada a 1.23V vs. RHE en relación al tiempo en solución electrolítica a 0.1 M de NaOH para el electrodo fabricado durante 60 min de depósito bajo: (a) AM1.5G (79.1 mW/cm²) y (b) radiación de solar en México.

Es importante resaltar que estos valores de fotocorriente (0.38 mA/cm² bajo de simulador solar AM1.5G y 0.41 mA/cm² bajo sol real a 1.23V vs. RHE) han sido mostrados por un fotoelectrodo de hematita no modificado con alguna clase de catalizador o dopante, y, aun así, su desempeño es comparable o superior que los fotoelectrodos de hematita sin modificar reportados en la literatura [78, 79]. Asimismo, los fotoelectrodos aquí presentados mejoran el desempeño de los fotoelectrodos reportados en [26]. Todo esto expone que los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre sustratos cerámicos CuO-Sb₂O₅-SnO₂ son estructuras prometedoras para desarrollos posteriores.

4.2.2. Morfología y estructura

Para entender las diferencias principales entre los fotoelectrodos de hematita preparados durante intervalos de tiempo de depósito corto (10 min), largo (90 min) y con el intervalo que asegura las mejores propiedades fotocatalíticas (60 min), fueron realizadas investigaciones concernientes a morfología y estructura de estos tres tipos de fotoánodos.

En un inicio fue realizado el análisis de la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin el recubrimiento de hematita (Figura 37a) con XRD. En esta fue detectada la fase tetraédrica de SnO_2 . Las fases con Cu o con Sb no fueron detectadas debido a la pequeña cantidad de estos dopantes (0.2 %mol y 1 %mol respectivamente) y esta concentración se encuentra por debajo de la sensibilidad del difractómetro. Los resultados del análisis de XRD de los fotoelectrodos (cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ cubierta con hematita) se presentan en las figuras 37b-37d. Para los fotoelectrodos formados con un tiempo de depósito de precursor de 10 minutos, ninguna fase de Fe_2O_3 fue detectada (figura 37b), aunque era evidente la visualización de una capa roja típica para la hematita en la superficie del sustrato (ver imagen del fotoelectrodo insertada en figura 37b). Solamente fue encontrada la fase tetraédrica de SnO_2 (figura 37b) que se origina en el sustrato cerámico de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. En el estudio adicional de esta muestra que fue realizado utilizando otra técnica, el modo de incidencia oblicua (the grazing incidence mode), de igual forma no encontró ninguna fase adicional. El motivo de este resultado se discute más adelante, junto con los datos de la microscopía de barrido con electrones. Por otro lado, en las muestras con los depósitos realizados durante 60 y 90 min, fue detectada la fase romboédrica del Fe_2O_3 y la fase tetraédrica de SnO_2 (ver figuras 37c y 37d).

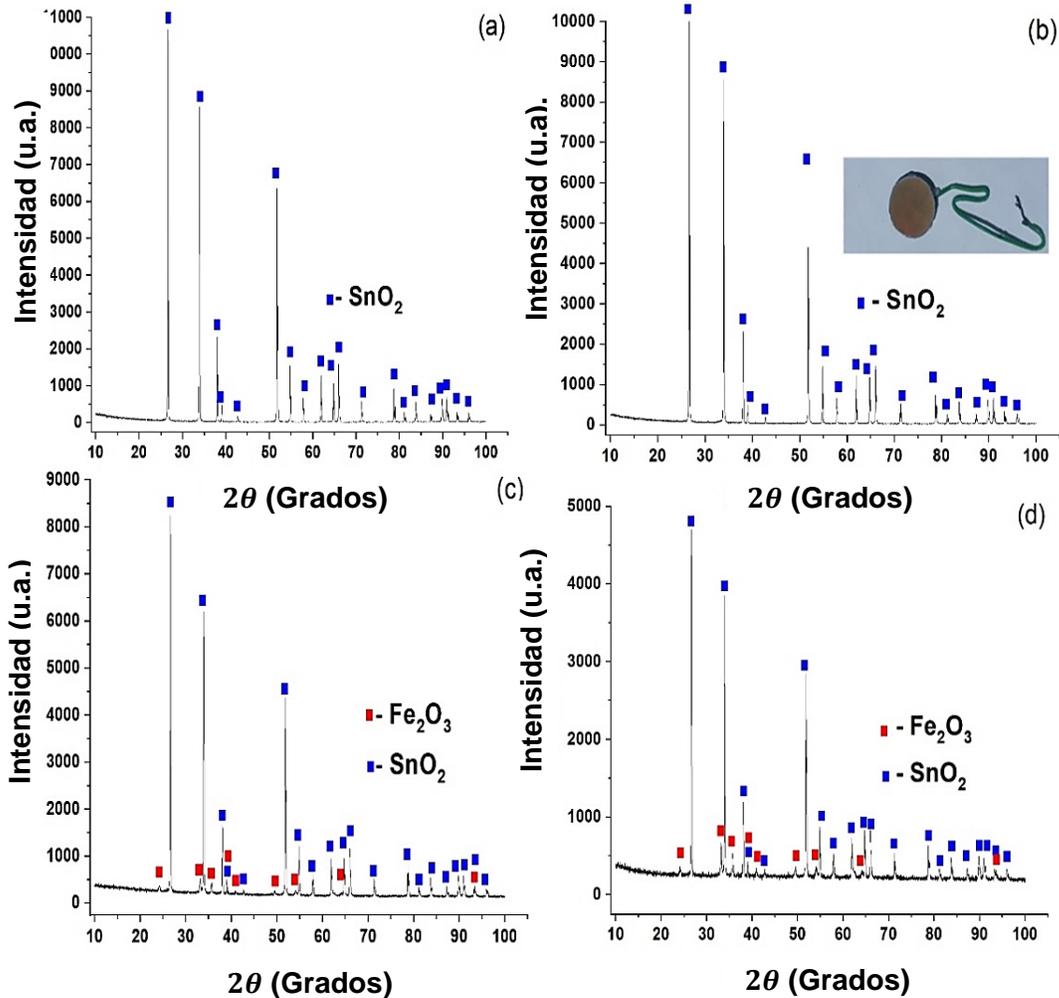


Figura 37. Patrón de difracción de rayos X de: (a) cerámica sin recubrimiento de $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ (b-d) cerámica con recubrimiento de Fe_2O_3 crecido durante: (b) 10 min, (c) 60 min (d) 90 min; la imagen insertada corresponde al fotoelectrodo crecido durante 10 min.

Las micrografías SEM de las superficies de los fotoelectrodos de hematita crecidos con un tiempo de depósito de 10, 60 y 90 min se presentan en las figuras 38. El tamaño de los granos cerámicos sin recubrimiento de hematita (figura 38a) y los que fueron observados en el fotoelectrodo crecido durante 10 min de depósito de precursor (figura 38b), son casi del mismo tamaño. Se deduce que el recubrimiento de hematita para estos fotoelectrodos es muy delgado, cerca de varios nanómetros (figura 38). De esta manera, se sigue que la cristalización de las fases de Fe_2O_3 puede ser impedida por el grosor tan delgado de la película y el óxido de hierro permanece en su estado amorfo. Datos reportados en [80] donde se muestra que el tamaño de la partícula determina la fase estable alcanzable para el Fe_2O_3 y donde fue hallado que, para partículas de algunos nm de grosor, el estado amorfo es el único posible, así como la naturaleza del método de depósito utilizado en esta

investigación, refuerzan esta suposición. Posiblemente por estas razones y la relativamente pequeña cantidad de precursor de Fe_2O_3 depositada durante de 10 min, el análisis de XRD no detectó fase alguna (figura 37b).

Por otro lado, los fotoelectrodos que fueron crecidos durante 90 min de depósito (figura 38d) poseen los granos visibles más grandes que la cerámica sin recubrimiento (figura 38a). En la superficie de estos fotoelectrodos los granos más pequeños tienen un tamaño de alrededor de 300 nm. Como el tamaño de grano más pequeño para la cerámica sin recubrimiento es alrededor de 200 nm (figura 38a), se deduce que el grosor de la película de hematita para cada grano individual es cerca de 50 nm.

Para el caso de 60 min este recubrimiento de hematita puede ser incluso más delgado (figura 38c). Sin embargo, estimar de manera más exacta el grosor del recubrimiento de hematita es complicado debido a que la superficie del fotoelectrodo no es plana y el grosor del recubrimiento de Fe_2O_3 puede ser diferente en los distintos puntos del mismo grano, como se muestra adelante en los datos del estudio EDS.

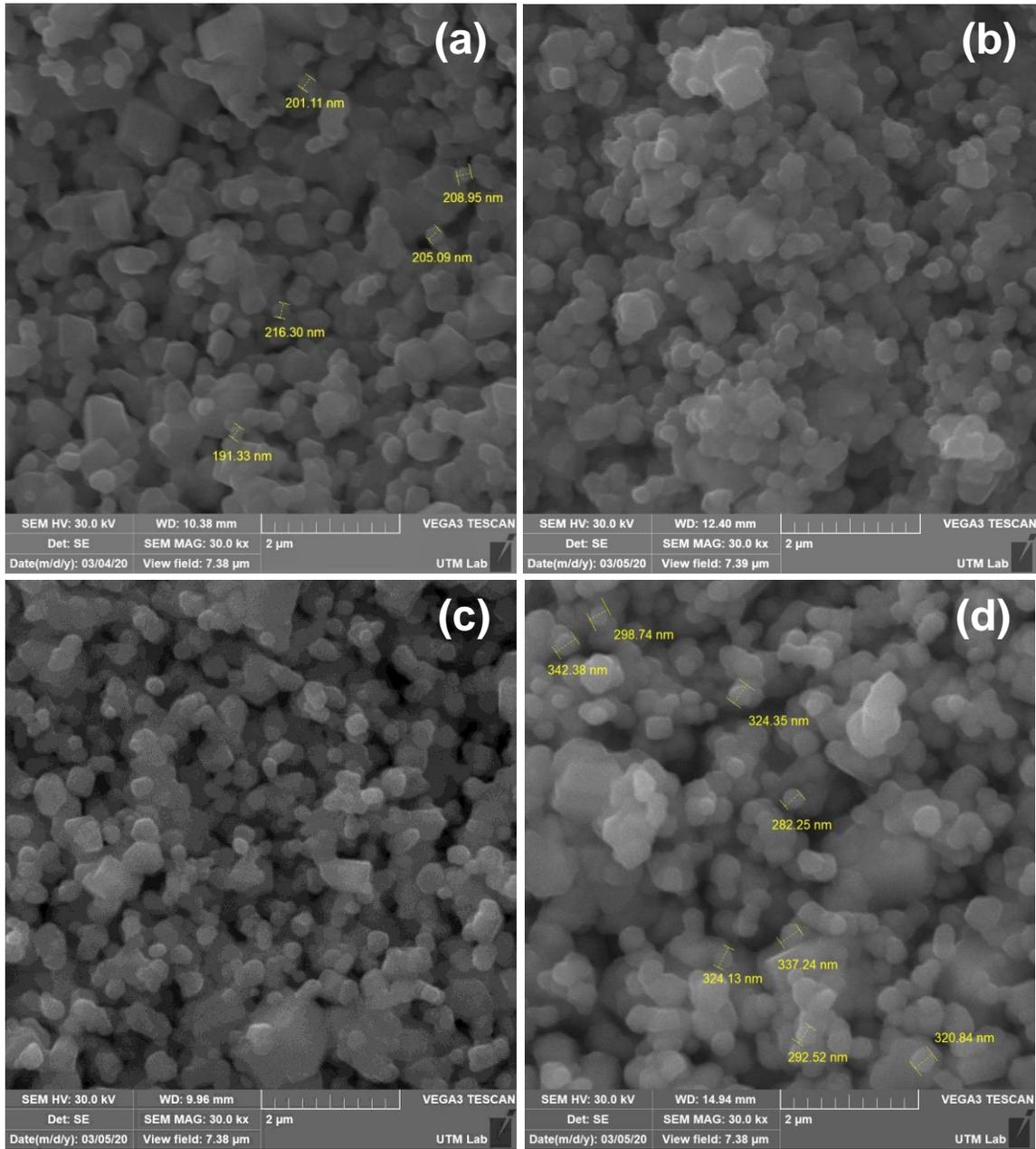


Figura 38. Micrografía para (a) cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ sin recubrimiento y (b-d) cerámica con recubrimiento de hematita crecido a diferentes tiempos de depósito: (b) 10 min, (c) 60 min y (d) 90 min.

Los datos del estudio EDS se presentan en las figuras 39-43. En la figura 39 se presentan los datos de estudio de la superficie del fotoelectrodo elaborado durante 60 min de depósito de precursor.

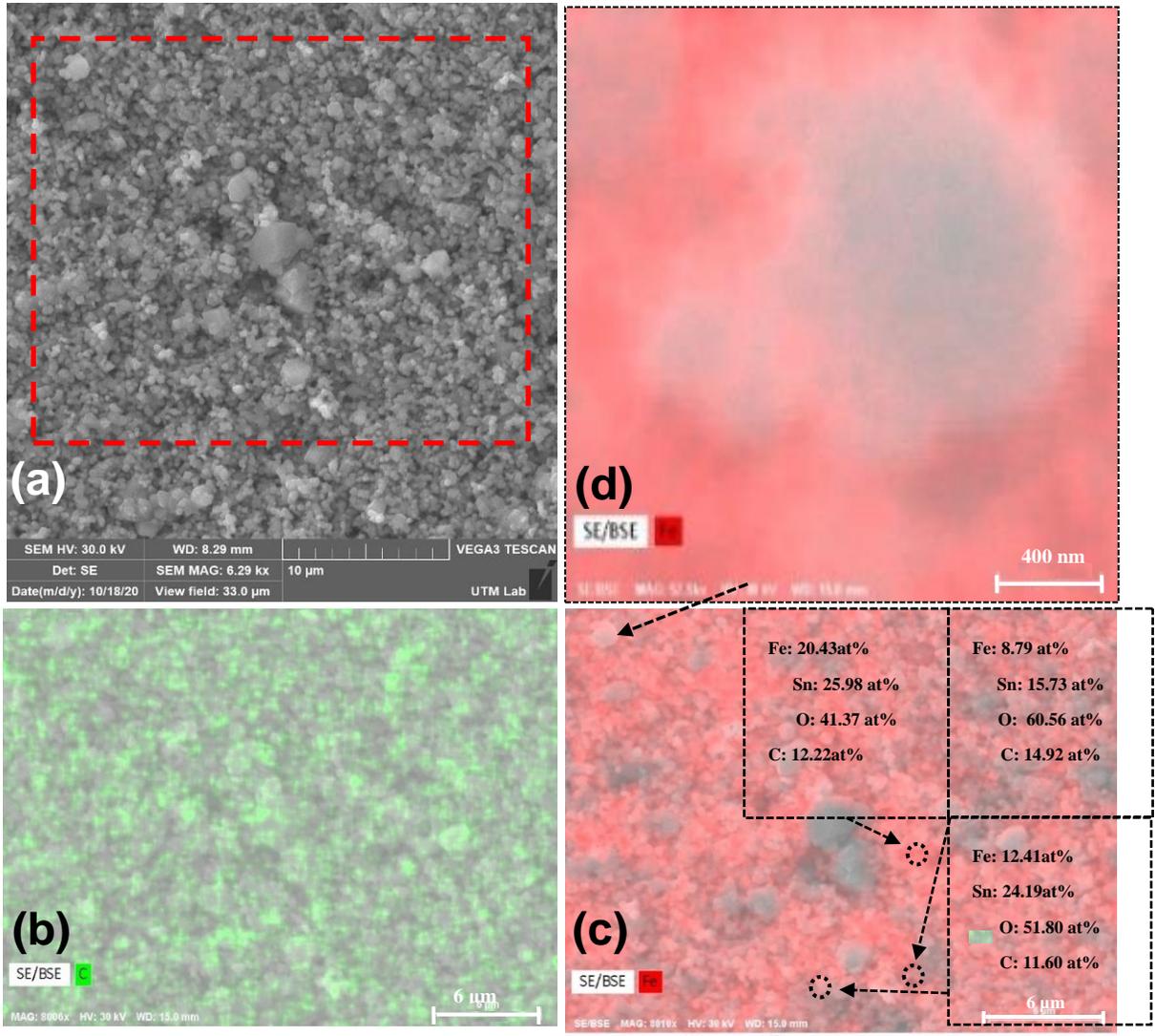


Figura 39. Datos EDS para el fotoelectrodo fabricado durante 60 min de depósito: (a) sección analizada de la superficie del fotoelectrodo mostrado en (b) y (c), (b) distribución de C en la superficie del fotoelectrodo, (c) análisis de la distribución de Fe: se muestra la composición de elementos para secciones distintas del mismo y (d) imagen aumentada de un grano individual.

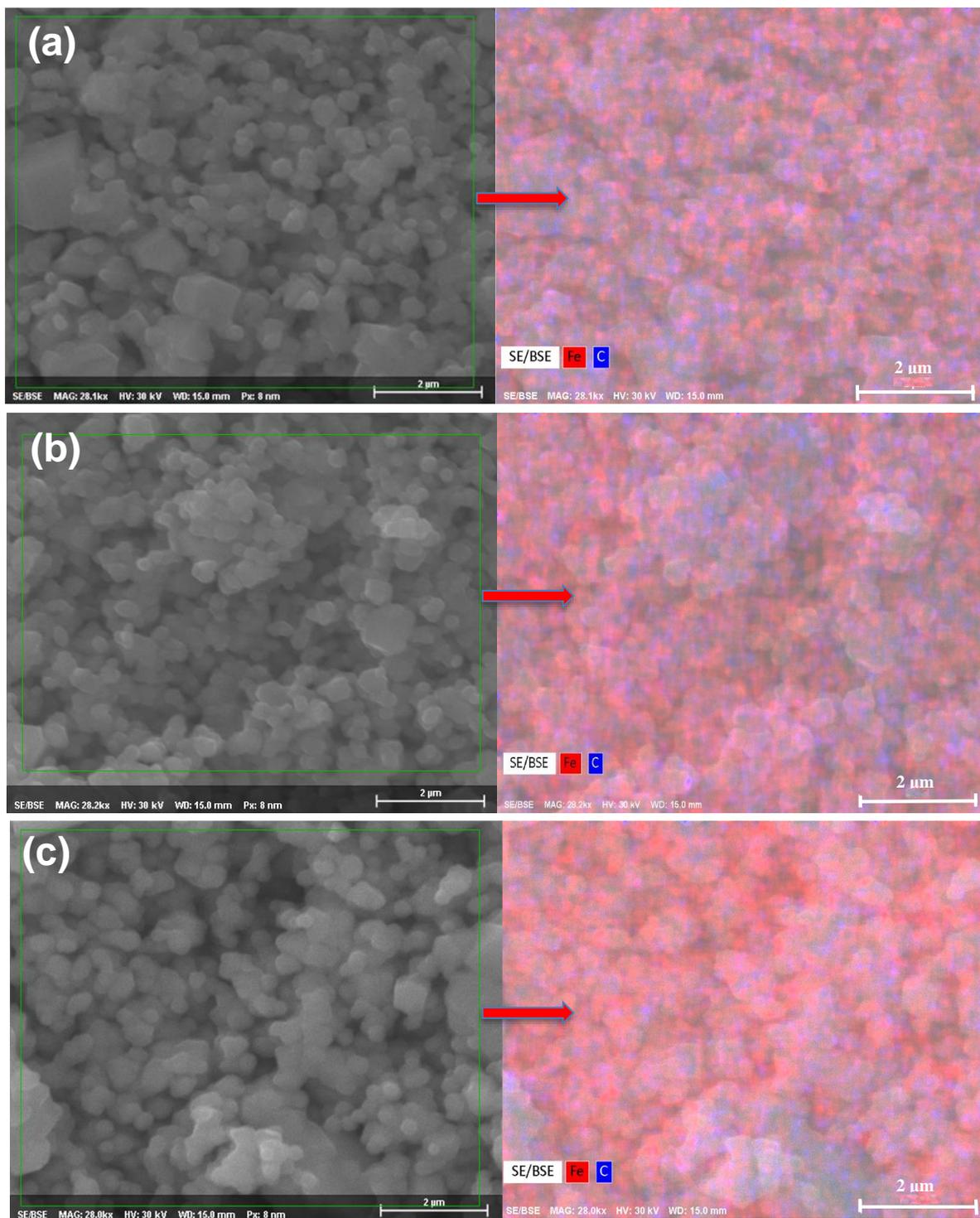


Figura 40. Análisis de EDS sobre la superficie de los fotoelectrodos que muestra la distribución de Fe y C en fotoelectrodo elaborado a (a) 10 min (b) 60 min (c) 90 min de depósito del precursor.

El mapa elemental de distribución de Fe y C en el fotoelectrodo fabricado durante 60 min de depósito, mostró la no uniformidad en el recubrimiento de hematita sobre la superficie del sustrato (figura 39). Esto se vio confirmado con la estimación de la concentración atómica de Fe realizada en diferentes localizaciones del área estudiada, presente en la figura 39c. También es posible observar que el recubrimiento de hematita no es uniforme en la superficie de un solo grano individual (figura 39d). Incluso, se puede notar que la concentración de carbono en la superficie del fotoelectrodo varía en diferentes puntos (figura 39b). La diferencia en el grosor de la hematita depositada sobre el sustrato cerámico está relacionada con la no uniformidad en el flujo y distribución del precursor sobre la superficie a depositar causado por la porosidad y el relieve 3-D del sustrato cerámico anfitrón.

Del mismo modo, el recubrimiento de hematita que fue observado para los fotoelectrodos elaborados durante 10 y 90 minutos de depósito del precursor (figuras 40a y 40c) es desigual. En la figura 40 se muestra de manera conjunta que para los fotoelectrodos formados a un tiempo de depósito del precursor durante 10, 60 y 90 min, la distribución de Fe y C no es uniforme.

Datos del estudio EDS realizados en la sección transversal del fotoelectrodo elaborado a un tiempo de depósito de 60 min, mostraron una alta concentración de carbono que fue encontrada principalmente en la superficie y en el volumen del sustrato cercano a esta, siendo casi nula en las profundidades del mismo (figura 41a). Esto indica que el precursor metalorgánico de hematita ($C_{15}H_{21}FeO_6$), es la principal fuente de carbono.

El grosor de la capa activa del fotoelectrodo (granos de SnO_2 cubiertos por hematita) fue estimada desde los datos del estudio EDS realizados en la sección transversal del mismo. Para el fotoelectrodo que fue elaborado con un tiempo de depósito de precursor de 60 min, la capa activa tiene un espesor aproximado de 5 μm (figura 41b). Un grosor semejante se observa en los electrodos crecidos durante 10 min y 90 min de depósito (figura 42a y figura 43b). Estas estimaciones fueron confirmadas también por otro estudio, por el cambio de intensidad de la señal Fe a lo largo de la línea que cruza la capa fotocatalítica del fotoelectrodo (Figura 41c y 42b).

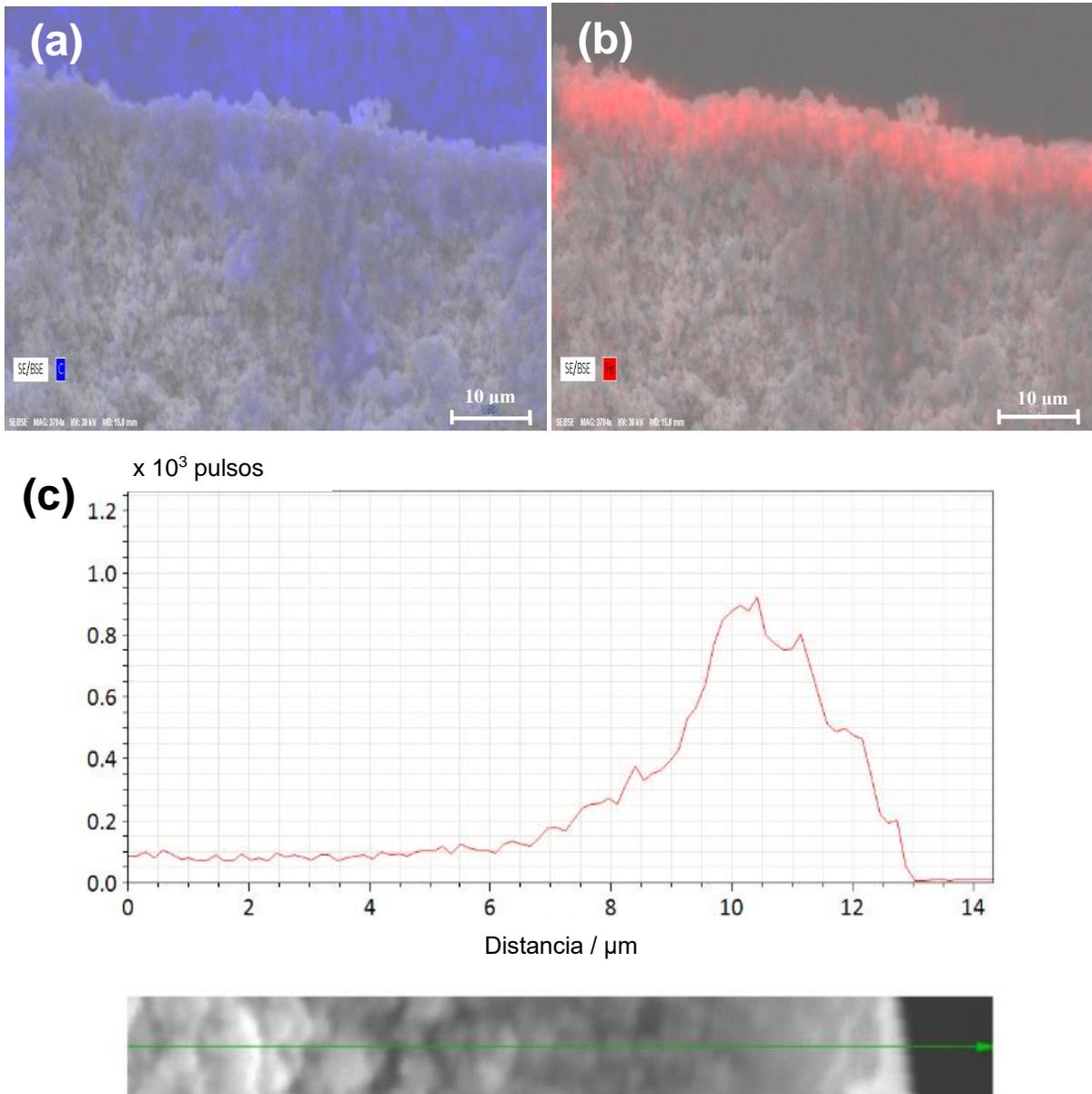


Figura 41. Análisis de EDS para la sección transversal del fotoelectrodo de hematita crecidos a 60 min de depósito. (a) Distribución de C, (b) Distribución de Fe (recubrimiento fotocatalítico), (c) Cambio en la señal de Fe a través la sección transversal.

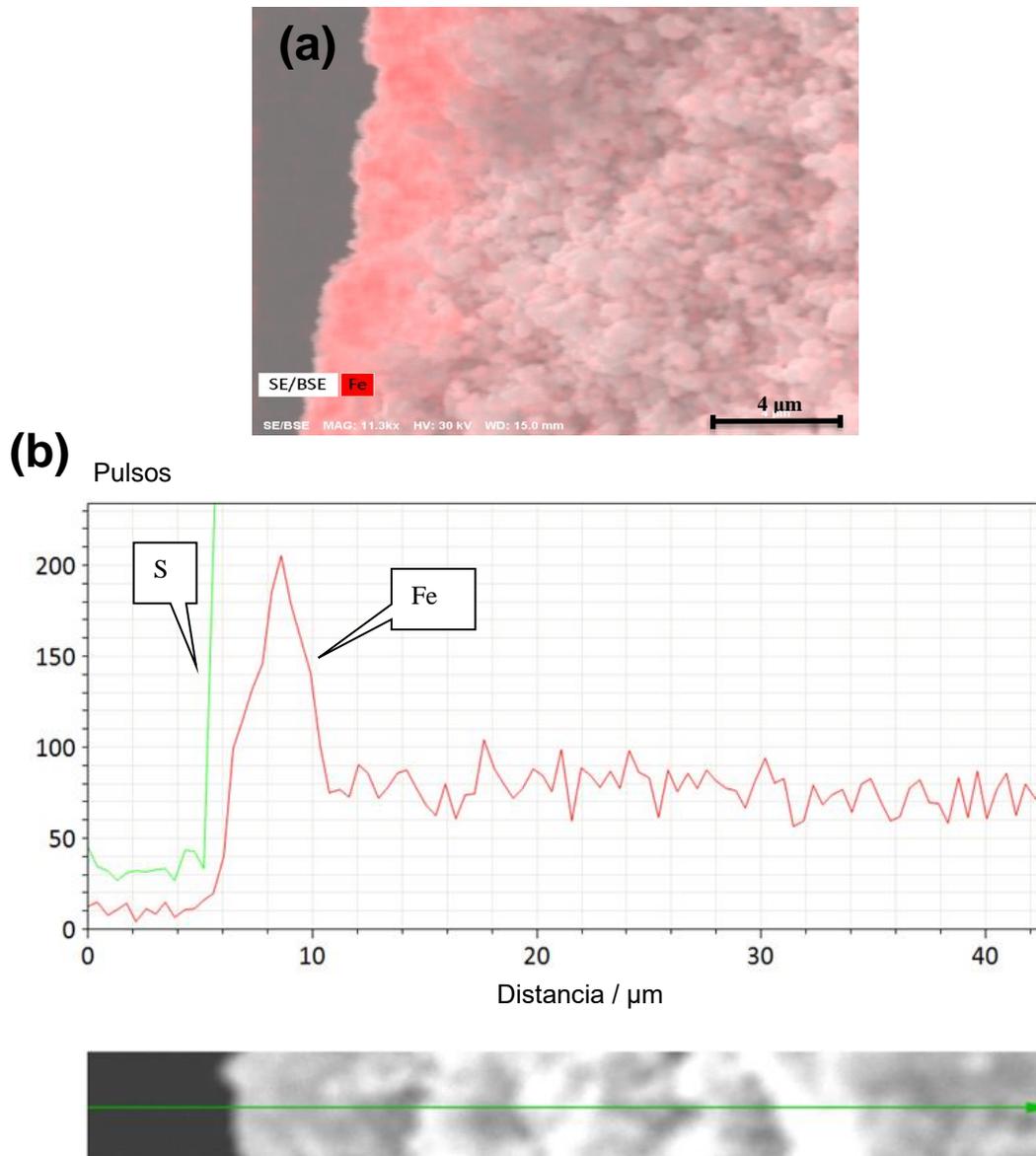


Figura 42. Análisis de EDS para la sección transversal del fotoelectrodo crecidos a 10 min de depósito: (a) distribución de Fe (recubrimiento fotocatalítico), (b) cambio en la señal de Fe a través la sección transversal.

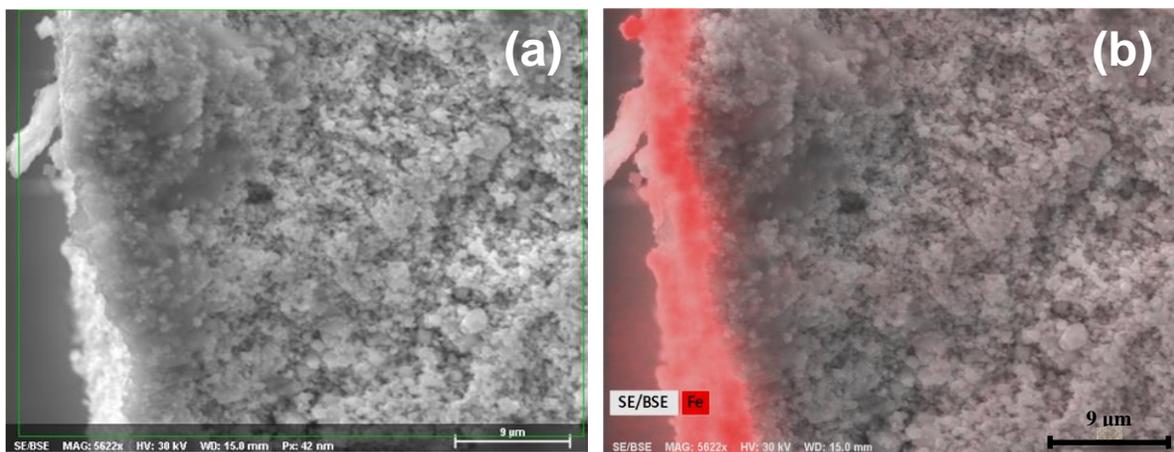


Figura 43. Análisis EDS para la sección transversal del electrodo elaborado a 90 min de depósito: a) Sección analizada y b) recubrimiento con Fe_2O_3 (Recubrimiento fotocatalítico).

Los grosores semejantes de la capa activa en los fotoelectrodos crecidos durante de diferentes tiempos del depósito permite concluir que la profundidad de penetración del precursor en el sustrato cerámico se determina principalmente por su porosidad.

Esta conclusión se ve reforzada al comparar el grosor de las capas activas de los fotoelectrodos fabricados sobre sustratos formados desde la cerámica **Sub 0** [26] y **Sub 4A**. El grosor de la capa activa en el sustrato $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ llega hasta $20\mu\text{m}$ debido a una mayor porosidad del material en comparación con la cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ (como se mostró en sección 10.1.4) usada en el presente trabajo.

4.2.3. Datos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Para explorar la superficie de los fotoelectrodos y detectar el posible dopaje de hematita con Sb o Sn desde los sustratos cerámicos, fue realizada espectroscopia fotoelectrónica con rayos X de las estructuras obtenidas. Fueron registradas las señales de Fe, Sn, Sb y O (figuras 44-50).

En la figura 44 se puede observar que las exploraciones de XPS tienen una forma semejante para los tres diferentes fotoelectrodos (10, 60 y 90 min). No obstante, es posible notar en la figura 45 que la intensidad de la señal de Fe para el fotoelectrodo crecido durante 60 y 90 min (curva 1 y 2 respectivamente) es mayor que para los fotoánodos elaborados durante 10 min (curva 3). Para el caso del fotoelectrodo crecido durante de 60 min la señal de Fe tiene los picos principales ($\text{Fe}2p_{3/2}$ y $\text{Fe}2p_{1/2}$) centrados en energías de enlace de aproximadamente 711 eV y 725 eV, respectivamente (figura 46). La señal $\text{Fe}2p_{3/2}$ está acompañada por un pico satélite en 719 eV. Estos son valores acordes a la literatura [81-84], donde el pico satélite es la evidencia de la presencia de estados de oxidación Fe^{3+} [82-85]. Por otro lado, a falta de un pico notable centrado en 716 eV para Fe^{2+} [82], se pone en manifiesto que la cantidad de Fe^{2+} en la superficie del fotoelectrodo resulta despreciable.

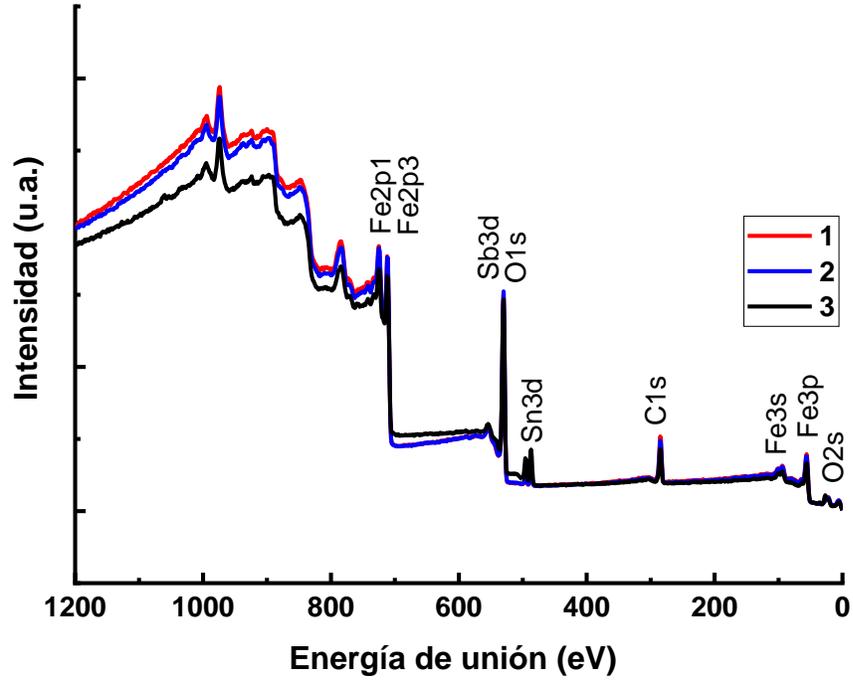


Figura 44. Espectro XPS del sondeo para los fotoelectrodos crecidos a 90 (curva 1), 60 (curva 2) y 10 (curva 3) min de depósito.

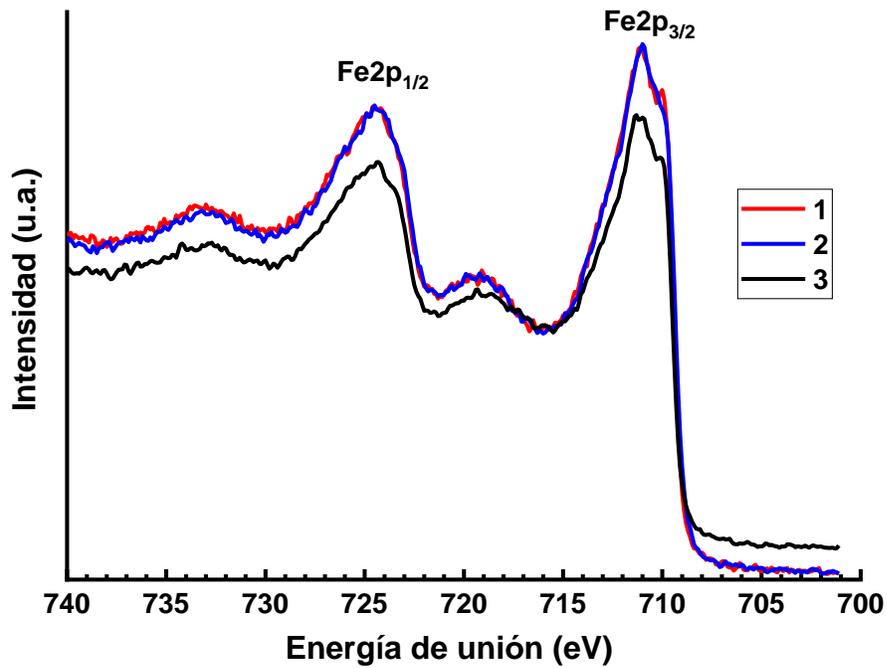


Figura 45. Espectro XPS de la señal de Fe2p de los fotoelectrodos elaborados a 10, 60 y 90 min de depósito: análisis de Fe2p en los tres fotoelectrodos.

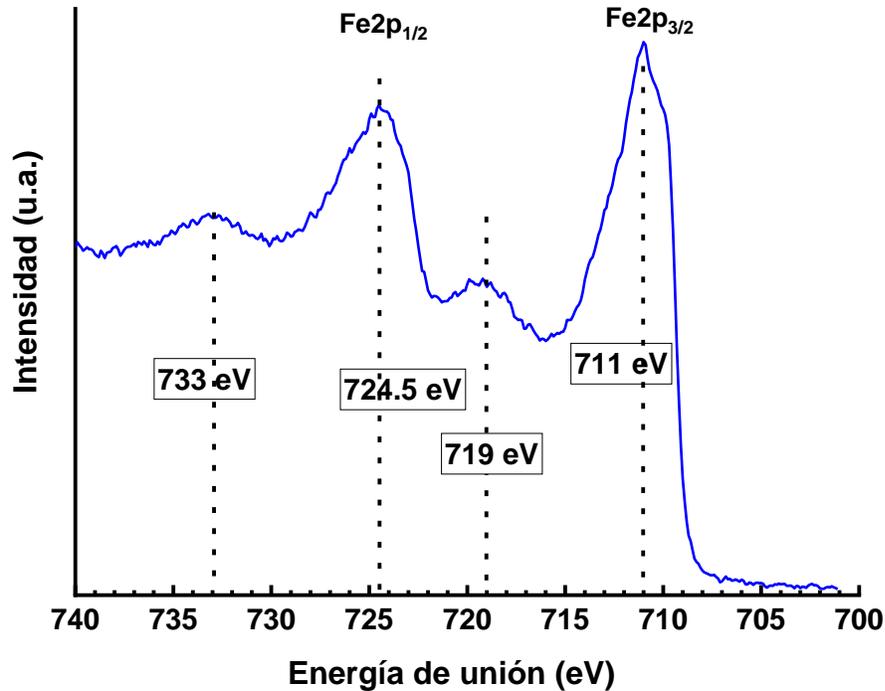


Figura 46. Espectro XPS de la señal de Fe2p de los fotoelectrodos elaborados a 60 min de depósito.

En la figura 47 (curvas 1, 2 y 3) es posible visualizar que la señal de Sn para los tres fotoelectrodos crecidos a 90, 60 y 10 min del depósito tiene los picos Sn3d_{3/2} y Sn3d_{5/2} en la misma posición, centrados en 495.2 eV y 487 eV respectivamente. Esto es más fácil observarlo en la figura 48 con el espectro correspondiente del fotoelectrodo formado durante de 60 min de depósito. La posición de los picos sugiere que el dopaje de Sn en el recubrimiento de hematita es despreciable, puesto que la literatura señala que, en caso contrario estos picos se centrarían en valores cercanos a 486 eV [83, 84]. La señal de Sn registrado para el fotoelectrodo crecido durante de 10 min tiene más alta intensidad que para los fotoelectrodos obtenidos durante de 60min y 90min (figura 47, curva 3). Probablemente, esto está relacionado con un recubrimiento más delgado de hematita sobre el sustrato cerámico, lo que hace que la señal de Sn desde cerámica SnO₂ sea más fuerte.

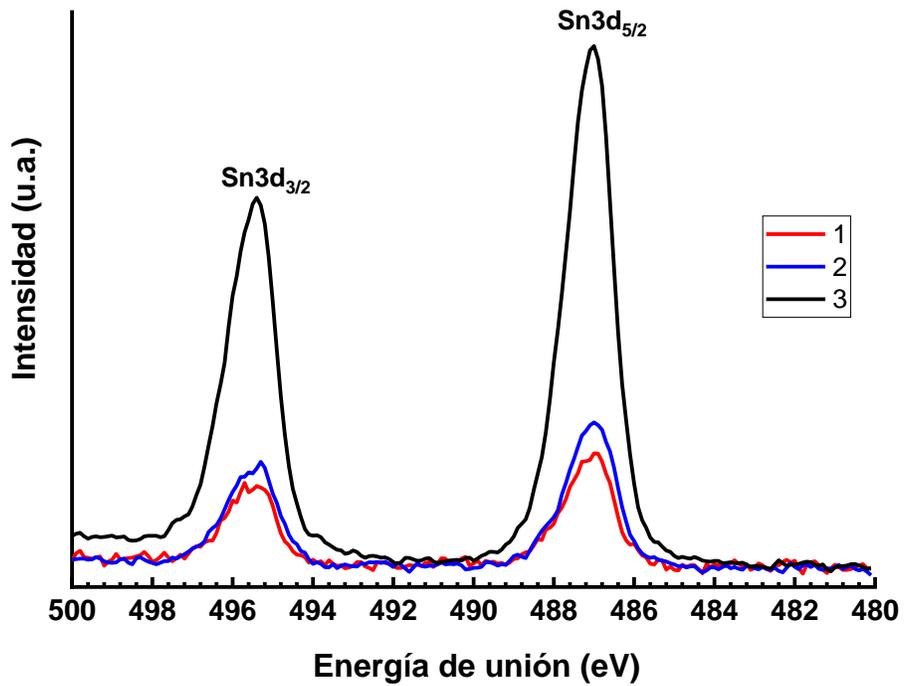


Figura 47. Espectro XPS de la señal de Sn3d para los fotoelectrodos crecidos durante 90 (curva 1), 60 (curva 2) y 10 min de depósito (curva 3).

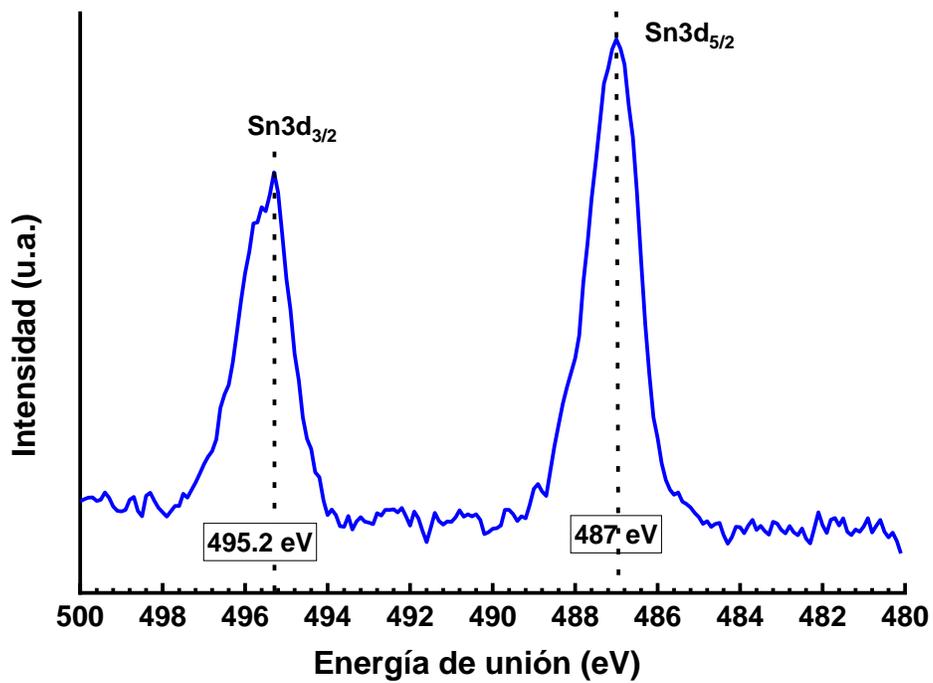


Figura 48. Espectro XPS de la señal de Sn3d para los fotoelectrodos crecidos durante 60min.

En la figura 49 se muestran las señales superpuestas de O y Sb que fueron registradas para estos mismos fotoelectrodos crecido durante 10, 60 y 90 min. Los espectros registrados para los fotoelectrodos formados durante 60 y 90 minutos de depósito resultan muy similares (curva 1 y 2). Sin embargo, difieren de los resultados obtenidos para el fotoelectrodo fabricado durante 10 minutos de depósito del precursor (curva 3 en la figura 49). Las discrepancias se observan a energías de enlace de aproximadamente 540 eV y 531 eV que están relacionados con la presencia de picos $Sb3d_{3/2}$ y $Sb3d_{5/2}$ en el espectro del fotoelectrodo crecido a 10 min de depósito. Dichos picos se centran en energías de enlace de aproximadamente 540.5 eV y 530,3 eV, respectivamente. Su origen probablemente esté relacionado con la cerámica de $CuO-Sb_2O_5-SnO_2$ que no está cubierta totalmente por el recubrimiento de hematita que fue depositado durante de 10 min y no con el dopaje de Sb en la hematita, puesto que estas señales no se registraron en los demás fotoelectrodos, cuyo grosor cubre mejor la cerámica receptora.

La deconvolución de la señal de O registrado para el fotoelectrodo crecido durante de 10 min se presenta en la figura 50 y muestra 3 picos centrados en 529,9, 531,2 y 532,3 eV. Estos picos corresponden a enlaces metal-oxígeno (529,9 eV), y a los grupos Oh terminales y de doble enlace (531,2 eV y 532,3 eV respectivamente), según fue reportado en [85], y son típicos de la hematita.

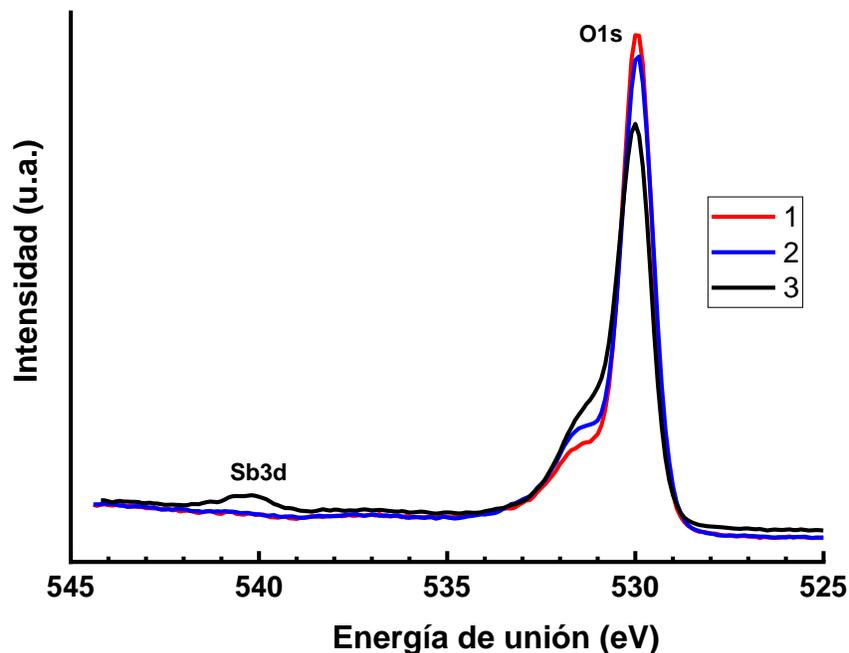


Figura 49. Señales superpuestas en el escaneo O1s realizado sobre los electrodos elaborados a 90 min (curva 1), 60 min (curva 2) y 10 min (curva 3).

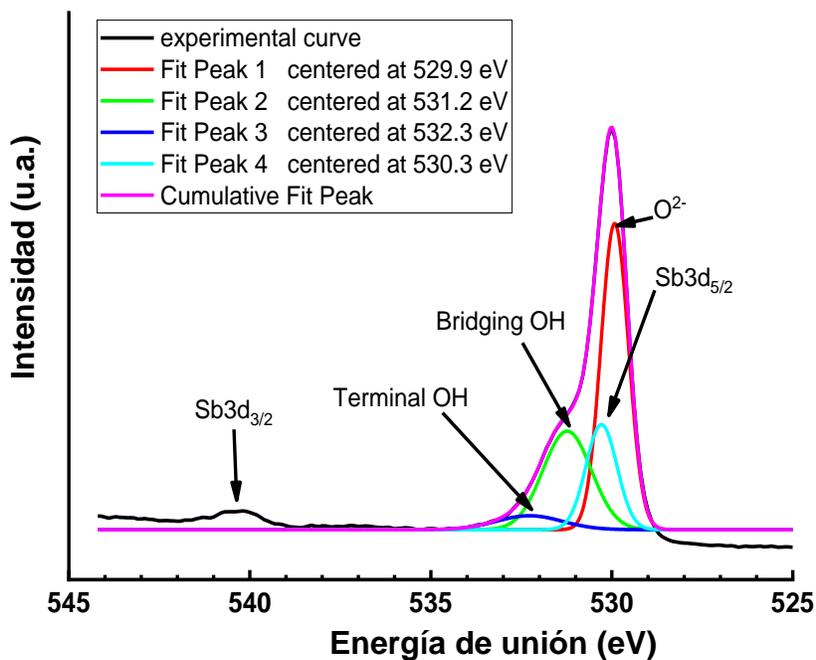


Figura 50. Deconvolución de las señales para el electrodo elaborado a 10 min de depósito del precursor.

Así el análisis de XPS no muestra la existencia de estados de oxidación Fe^{+2} o el dopaje de hematita con Sn o Sb en el recubrimiento de Fe_2O_3 , lo que permite considerar las estructuras obtenidas como los fotoelectrodos puros de hematita, no modificados con ningún dopaje.

5. Conclusiones

1. Para formar los fotoelectrodos de Fe_2O_3 fue elaborada la cerámica conductora y porosa $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ que fue utilizada como un substrato para el crecimiento del recubrimiento de hematita. La cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ tiene una porosidad, conductividad y tamaño de los granos comparables con los que posee la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ [26] pero la supera en dureza. Esta mejora fue lograda gracias a la adición de óxido de cobre que alcanza la fase líquida durante la sinterización de la cerámica, y que favorece la difusión de defectos.
2. Fue encontrado que las adiciones de WO_3 y Co_3O_4 disminuyen la conductividad de cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ lo que limita su aplicación en la ingeniería de substratos cerámicos conductores.
3. La adición de MoO_3 aumenta la conductividad de cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. La porosidad y el tamaño de los granos en la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ son comparables con los que posee la cerámica $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ reportada en literatura [26].
4. La variación del tiempo de depósito del precursor (10-90 min.) modifica el grosor del recubrimiento de hematita sobre los granos conductores de cerámica $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$. Sin embargo, la capa fotocatalítica en la superficie del fotoelectrodo (los granos cerámicos con el recubrimiento de hematita) no cambia notablemente para diferentes tiempos de depósito y tiene un grosor aproximado de $5\ \mu\text{m}$. El valor de fotocorriente más alto, se registra para los fotoelectrodos de hematita crecidos con el depósito del precursor durante de 60 min.
5. Los fotoelectrodos de hematita crecidos sobre los substratos cerámicos $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ por el método de depósito por vapores químicos metalorgánicos con un tiempo de depósito del precursor de 60 min muestran un valor de fotocorriente a un voltaje de 1.23V vs. RHE de $4.79\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bajo la luz de led azul ($455\ \text{nm} / 198\ \text{mW}/\text{cm}^2$); $0.41\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bajo la luz solar real en México, y $0.38\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bajo la iluminación de 1 sol estándar (AM1.5G). Los fotoelectrodos obtenidos superan en fotocorriente y eficiencia a los reportados en [26] en aproximadamente 171%.

6. El análisis con rayos X de los fotoelectrodos de Fe_2O_3 muestra la presencia de la fase tetraédrica de SnO_2 y la fase romboédrica del Fe_2O_3 (hematita). Las fases con Cu o con Sb no fueron detectadas debido a la pequeña cantidad de estos dopantes (0.2 %mol y 1 %mol respectivamente) que se encuentra por debajo de la sensibilidad del difractómetro.
7. El análisis de XPS de la superficie de los fotoelectrodos obtenidos no muestra la existencia de estados de oxidación Fe^{+2} o el dopaje de hematita con Sn o Sb, lo que permite considerar estas estructuras fotocatalíticas como no modificadas con ningún dopaje y esperar la posibilidad de lograr un mayor desempeño fotocatalítico de tales fotoelectrodos aplicando diferentes tratamientos térmicos, dopajes y catalizadores.

6. Trabajos a futuro

La investigación y desarrollo de fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substratos cerámicos conductores y porosos para la descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno usando luz solar, es una vía prometedora para la creación de fotoelectrodos de aplicación práctica que sean comercialmente viables y puedan contribuir a la solución de una parte de la problemática energética actual. Como trabajo a futuro se puede considerar las siguientes direcciones: alcanzar un recubrimiento más uniforme de granos con las películas de hematita por medio de la variación en el flujo de depósito; lograr el dopaje de Sn o Sb introduciendo fuentes de dopaje para la hematita directamente en la cerámica; seguir mejorando la ingeniería del substrato aumentando su conductividad, porosidad y variando el tamaño de granos; obtener fotoelectrodos de hematita crecidos sobre substrato preparado desde la cerámica $\text{MoO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$.

7. Referencias y bibliografía

- [1] G. d. México, «Demanda de energía, un factor clave en el desarrollo de México,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.gob.mx>.
- [2] B. Petroleum, «BP Statistical Review of World Energy,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.bp.com>.
- [3] Y. N. Skiba y D. Parra-Guevara, «Control of emission rates,» *Atmósfera*, vol. 26, nº 3, pp. 379-400, 2013.
- [4] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, R. Miller y E. Thompson, «Shaping the global oil peak: A review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates,» *Energy*, vol. 37, nº 1, pp. 709-724, 2012.
- [5] N. Belyakov, «Solar energy,» de *Sustainable Power Generation Current Status, Future Challenges, and Perspectives*, Primera edición ed., Academic Press, 2019.
- [6] Proméxico, «LA INDUSTRIA SOLAR FOTOVOLTAICA Y FOTOTÉRMICA EN MÉXICO,» Ciudad de México, 2017.
- [7] S. O. Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua y S. Bacha, «Overview of energy storage in renewable energy systems,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, nº 45, pp. 20914-20927, 2016.
- [8] J.O.Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja y O. M. Popoola, «Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, nº 29, pp. 15072-15086, 2019.
- [9] N. Muradov y T. N. Veziroglu, «From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, nº 3, pp. 225-237, 2005.
- [10] C. S. Tan, K. W. Kemp, M. Braun, A. C. Meng, W. Tan, C. E. D. Chidsey, W. Ma, F. Moghadam y P. C. McIntyre, «>10% solar-to-hydrogen efficiency unassisted water splitting on ALD-protected silicon heterojunction solar cells,» *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, nº 6, pp. 1-36, 2019.
- [11] Y. W. Phuan, W. J. Ong, M. N. Chong y J. D. Ocon, «Prospects of electrochemically synthesized hematite photoanodes for Photoelectrochemical water splitting: A review,» *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 33, pp. 54-82, 2017.

- [12] N. Fajrina y M. Tahir, «A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 2, pp. 540-577, 2019.
- [13] C. M. Suarez, S. Hernández y N. Russo, «BiVO 4 as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 158-159, 2015.
- [14] I. V. Bagal, N. R. Chodankar, M. A. Hassan, A. Waseem, M. A. Johar, D. H. Kim y S. W. Ryu, «Cu 2 O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 39, pp. 21351-21378, 2019.
- [15] B. S. Kalanoor, H. Seo y S. S. Kalanur, «Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO 3 /BiVO 4 heterojunction photoanode: A review,» *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 1, n° 1, pp. 49-62, 2018.
- [16] J. Kegel, I. M. Povey y M. E. Pemble, «Zinc oxide for solar water splitting: A brief review of the material's challenges and associated opportunities,» *Nano Energy*, vol. 54, pp. 409-428, 2018.
- [17] R. v. d. Krol, Y. Liang y J. Schoonman, «Photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes,» *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 2311-2320, 2018.
- [18] M. Mishra y D. Chun, « α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 126-141, 2015.
- [19] Z. V. L. M. L. B. T. F. J. y. S. F. K.X. Wang, «Nearly Total Solar Absorption in Ultrathin Nanostructured Iron Oxide for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting,» *ACS Photonics*, vol. 1, n° 3, pp. 235-240, 2014.
- [20] F. Francisco, P. Dias, D. Ivanou, F. Santos, J. Azevedo y A. Mendes, «Synthesis of Host-Guest Hematite Photoelectrodes for Solar Water Splitting,» *CHEMNANOMAT*, vol. 5, pp. 911-920, 2019.
- [21] Z. Wang, X. Lia, C. Tan, C. Qian, A. Grimsdale y A.Y.Tok, «Highly porous SnO₂ nanosheet arrays sandwiched within TiO₂ and CdS quantum dots for efficient photoelectrochemical water splitting,» *Applied Surface Science*, vol. 470, pp. 800-806, 2019.
- [22] A. Olaya, T. Omatsu, J. Hidalgo-Acosta, J. Riva, V. Bassetto, N. Gasilova y e. al, «A self-assembled organic/metal junction for water photo-oxidation,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, pp. 6765-6769, 2019.

- [23] I. Kondofersky, H. Dunn, A. Mueller, B. Mandlmeier, J. Feckl, D. Fattakhova-Rohlfing y e. al., «Electron collection in host-guest nanostructured hematite photoanodes for water splitting: the influence of scaffold doping density,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 4623-4630, 2015.
- [24] A. Mao, G. Y. Hana y J. H. Park, «Synthesis and photoelectrochemical cell properties of vertically grown α -Fe₂O₃ nanorod arrays on a gold nanorod substrate,» *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 2247-2250, 2010.
- [25] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, J. A. Aguilar-Martínez, S. A. Tomás, D. A. Gómez-Caiceros, A. Hernández-Méndez y F. Marken, «BiVO₄ Photoanode Grown on Porous and Conductive SnO₂ Ceramics for Water Splitting Driven by Solar Energy,» *Ceramics International*, vol. 46, nº 7, pp. 9040-9049, 2020.
- [26] A. N. Bondarchuk, I. Corrales-Mendoza, S. Tomas y F. Marken , «A hematite photoelectrode grown on porous and conductive SnO₂ ceramics for solar-driven water splitting,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, nº 36, pp. 19667-19675, 2019.
- [27] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su y B.-J. Hwang, «Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progresses and challenges,» *Nanoscale Horizons*, vol. 1, pp. 243-267, 2016.
- [28] K. R. Tolod, S. Hernández y N. Russo, «Recent Advances in the BiVO₄ Photocatalyst for Sun-Driven Water Oxidation: Top-Performing Photoanodes and Scale-Up Challenges,» *Catalysts*, vol. 7, nº 1, pp. 13-24, 2017.
- [29] Y. Qiu, W. Liu, W. Chen, W. Chen, G. Zhou, P. Hsu, R. Zhang, Z. Liang, S. Fan, Y. Zhang y Y. Cui, «Efficient solar-driven water splitting by nanocone BiVO₄-perovskite tandem cells,» *Sci. Adv.*, vol. 2, nº 6, pp. 2-8, 2016.
- [30] E. Arsenault, N. Soheilnia y G. A. Ozin, «Periodic macroporous nanocrystalline antimony-doped tin oxide electrode,» *ACS Nano*, vol. 5, nº 4, pp. 2984-2988, 2011.
- [31] E. B. Babatunde, *Solar Radiation*, Primera ed., Rijeka: InTech, 2012.
- [32] J. Twidell y T. Weir, *Renewable Energy Resources*, Tercera ed., New York: Taylor & Francis Group, 2005.
- [33] J. Kleperis y V. Linko, *Electrolysis*, primera, Ed., Croacia: Intech, 2012.
- [34] A. J. Hale, *The manufacture of chemicals by electrolysis, A treatise of electrochemistry*, primera ed., Londres: Constable and Company LTD, 1919.

- [35] R. Chang, Química, Décima ed., México: Mc Graw-Hill, 2010.
- [36] M. Mishra y D. M. Chun, « α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 468, pp. 126-141, 2015.
- [37] B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller y T. F. Jaramillo, «Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 7, pp. 1983-2002, 2013.
- [38] A. J. Nozik y R. Memming, «Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 31, pp. 13061-13078, 1996.
- [39] K. G. U. Wijayantha, «Photoelectrochemical cells for hydrogen generation,» *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, vol. 146, pp. 91-145, 2012.
- [40] M. Ahmed y I. Dincer, «A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 5, pp. 2474-2507, 2019.
- [41] Z. Chen, H. N. Dinh y E. Miller, Photoelectrochemical Water Splitting: standards, experimental methods and protocols, Washington DC: Springer, 2013.
- [42] O. Khaselev y J. A. Turner, «A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting,» *Science*, vol. 280, n° 425, pp. 425-427, 1998.
- [43] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno y H. Tributsch, «Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO₂-Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis,» *J. Phys. Chem.*, vol. 104, n° 38, pp. 8920-8924, 2000.
- [44] G. Peharz, F. Dimroth y U. Wittstadt, «Solar hydrogen production by water splitting with conversion efficiency of 18%,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3248-3252, 2007.
- [45] A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama y K. Fujii, «A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells,» *Applied Physics*, vol. 8, n° 10, p. 1701, 2015.
- [46] J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. D. Ng, T. Bilir, J. S. Harris y T. F. Jaramillo, «Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with

- a solar-to-hydrogen efficiency over 30%,» *Nature Communications*, vol. 7, n° 13237, pp. 1-30, 2016.
- [47] K. Sivula, F. L. Formal y M. Grätzel, «Solar Water Splitting: Progress Using Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Photoelectrodes,» *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 432-449, 2011.
- [48] J. Y. Kim, G. Magesh, D. H. Youn, J. W. Jang, J. Kubota, K. Domen y J. S. Lee, «Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting,» *nature (scientific reports)*, vol. 3, n° 2681, 2013.
- [49] K. Choy, «Chemical vapour deposition of coatings,» *Progress in Materials Science*, vol. 48, p. 57–170, 2013.
- [50] T. Nishinga, *Handbook of Crystal Growth Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques*, second ed., Elsevier, 2014.
- [51] I. L. Carrasco, «Desarrollo de un sistema de depósito y crecimiento de películas de hematita con la técnica de depósito por vapores químicos,» Huajuapán de León, 2019.
- [52] K. C. Aguilar-Mendoza, «Obtención de películas delgadas del compuesto SmFeOx mediante la técnica de depósito por vapores químicos a partir de fuentes metaloránicas para aplicaciones en superconductividad,» tesis de licenciatura, UTM, Huajuapán de León, Oaxaca, 2018.
- [53] D. A. Gómez-Caiceros, «Crecimiento de películas fotocatalíticas de hematita y vanadato de bismuto mediante la técnica de depósito por vapores químicos,» Huajuapán de León, 2018.
- [54] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott y D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Cuarta ed., New York: Springer, 2018.
- [55] TESCAN, «TESCAN vega 3».
- [56] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*, Primera ed., Apple Academic Press, 2016.
- [57] N. d. I. Santos-Álvarez y M. T. Fernández-Abedul, «Determination of ascorbic acid in dietary supplements by cyclic voltammetry,» de *Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis*, Elsevier, 2020, pp. 13-23.
- [58] J. F. Watts y W. John, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Segunda ed., Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

- [59] L. Perazolli, A. Z. Simoes, U. Coletto jr, F. Moura Filho, S. Gutierrez, C. Santos, J. Carrió, R. Marques y J. Varela, «Structural and microstructural behaviour of SnO₂ dense ceramics doped with ZnO and WO₃,» *Materials Letters*, vol. 59, nº 14 -15, pp. 1859 -1865, 2005.
- [60] A. S. Garde, «Electrical and Structural Properties of WO₃-SnO₂ Thick-Film resistors Prepared by Screen Printing Technique,» *Research Journal of Recent Sciences*, vol. 4, pp. 55-61, 2015.
- [61] A. L. W. Buonocore, R. Mouta, J. Castro Gomes, C. Costa Dos Santos, E. Moraes Diniz, M. Carvalho Castro Jr, J. H. Gomes Rangel, F. M. Rodrigues Borges, F. H. Silva Sales y M. Moizinho Oliveira, «Varistor behavior in a ternary system based on SnO₂ doped with a hexavalent donor: SnO₂-MnO₂-WO₃,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 811, 2019.
- [62] S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada y T. Hasegawa, «Fabrication of transparent conductive W-doped SnO₂ thin films on glass substrates using anatase TiO₂ seed layers,» *Physica Status Solidi*, vol. 8, nº 2, pp. 543-545, 2011.
- [63] S. Dalui, S. Rout, A. Silvestre, G. Lavareda, L. Pereira, P. Brogueira y O. Conde, «Structural, electrical and magnetic studies of Co:SnO₂ and (Co,Mo):SnO₂ films prepared by pulsed laser deposition,» *Applied Surface Science*, vol. 278, pp. 127-131, 2013.
- [64] G. Turgut y E. Sönmez, «Synthesis and characterization of Mo doped SnO₂ thin films with spray pyrolysis,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 69, pp. 175-186, 2014.
- [65] S. Muranaka y Y. Bando, «Reactive Deposition of W-, Mo- and V-doped SnO₂ Films,» *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, vol. 70, nº 4, pp. 430-434, 1992.
- [66] J. Varela, J. Cerri, E. Leite, E. Longo, M. Shamsuzzoha y R. Bradt, «Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics,» *Ceramics International*, vol. 25, nº 3, pp. 253-256, 1999.
- [67] M.-M. Bagheri-Mohagheghi y M. Shokooh-Saremi, «The electrical, optical, structural and thermoelectrical characterization of n- and p-type cobalt-doped SnO₂ transparent semiconducting films prepared by spray pyrolysis technique,» *Physica B*, vol. 405, nº 19, pp. 4205-4210, 2010.
- [68] L. Soussi, T. Garmim, O. Karzazi, A. Rmili, A. El Bachiri, A. Louardi y H. Erguig, «Effect of (Co, Fe, Ni) doping on structural, optical and electrical properties of sprayed SnO₂ thin film,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 19, 2020.

- [69] S. Tominc, A. Rečnik, S. Bernik, . M. Mazaj, M. Spreitzer y N. Daneu, «Microstructure development in (Co,Ta)-doped SnO₂-based ceramics with promising varistor and dielectric properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, nº 15, pp. 5518-5522, 2020.
- [70] M.-M. Bagheri-Mohagheghi y M. Shokooh-Saremi, «The electrical, optical, structural and thermoelectrical characterization of n- and p-type cobalt-doped SnO₂ transparent semiconducting films prepared by spray pyrolysis technique,» *Physica B*, vol. 405, nº 19, pp. 4205-4210, 2010.
- [71] S. Tominc, A. Rečnik, S. Bernik, M. Mazaj y M. Spreitzer, «Microstructure development in (Co,Ta)-doped SnO₂-based ceramics with promising varistor and dielectric properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, nº 15, pp. 5518-5522, 2020.
- [72] T. Zhang, . L. Kong, X. Song, . Z. Du, W. Xu y S. Li, «Densification behaviour and sintering mechanisms of Cu- or Co-doped SnO₂: A comparative study,» *Acta materialia*, vol. 62, pp. 81-88, 2014.
- [73] S. Gürakar y T. Serin, «Comprehensive structural analysis and electrical properties of (Cu, Al and In)-doped SnO₂ thin films,» *Materials Science and Engineering: B*, vol. 251, 2019.
- [74] S. S. Roy y J. Podder, «STUDIES ON TIN OXIDE (SnO₂) AND CU DOPED SnO₂ THIN FILMS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE FOR WINDOW MATERIALS IN SOLAR CELLS,» de *Proceedings of the International Conference on Mechanical Engineering*, Bangladesh, 2009.
- [75] L. A. Marusak, R. Messier y W. B. White, «OPTICAL ABSORPTION SPECTRUM OF HEMATITE, aFe₂O₃ NEAR IR TO UV,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 41, nº 9, pp. 981-984, 1980.
- [76] J. H. Kennedy y K. W. Frese Jr, «Photooxidation of Water at α - Fe₂O₃ Electrodes,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 125, nº 5, pp. 709-714, 1978.
- [77] F. L. Formal, . K. Sivula y M. Grätzel, «The Transient Photocurrent and Photovoltage Behavior of a Hematite Photoanode under Working Conditions and the Influence of Surface Treatments,» *American Chemical Society*, vol. 116, nº 51, p. 26707–26720, 2012.
- [78] F. Francisco, P. Dias, D. Ivanou, F. Santos, J. Azevedo y A. Mendes, «Synthesis of Host-Guest Hematite Photoelectrodes for Solar Water Splitting,» *CHEMNANOMAT*, vol. 5, nº 7, pp. 911-920, 2019.

- [79] C. V. Reddy, I. N. Reddy, B. Akkinapally, K. R. Reddy y J. Shim, «Synthesis and photoelectrochemical water oxidation of (Y, Cu) codoped α -Fe₂O₃ nanostructure photoanode,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 814, 2020.
- [80] S. Sakurai, H. Kazuhito y O. Shin-ichi, «First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase),» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, nº 51, pp. 18299-18303, 2009.
- [81] S. K. Sarma, R. Mohan y A. Shukla, «Opto-electronic and photoelectrochemical properties of tin doped hematite nanoparticles for water splitting,» *Materials Science in semiconductor Processing*, vol. 108, nº 104873, 2020.
- [82] Y. Ling, G. Wang, J. Z. Zhang y Y. Li, «The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires,» *A Journal of the German Chemical Society*, vol. 51, nº 17, pp. 4074-4079, 2012.
- [83] A. Subramanian, E. Gracia-Espino, A. Annamalai, H. H. Lee, S. H. Choi y J. Jang, «Effect of tetravalent dopants on hematite nanostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting,» *Applied Surface Science*, vol. 427, pp. 1203-1212, 2018.
- [84] L. xi, S. Y. Chiam, W. F. Mak, P. D. Tran, J. Barber, S. C. J. Loo y L. H. Wong, «A novel strategy for surface treatment on hematite photoanode for efficient water oxidation,» *Chem. Sci.*, vol. 4, nº 1, pp. 164-169, 2013.
- [85] A. Annamalai, R. Sandström, E. Gracia-Espino, N. Boulanger, J.-F. Boily, I. Muehlbacher, A. Shchukarev y T. Wagberg, «Influence of Sb⁵⁺ as Double Donor on Hematite (Fe³⁺) Photoanodes for Surface Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation,» *Applied Material and Interfaces*, vol. 10, nº 19, p. 16467–16473, 2018.
- [86] M. Stefik, M. Cornuz, N. Mathews, T. Hisatomi, S. Mhaisalkar y M. Grätzel, «Transparent conduction Nb:SnO₂ for host-guest photoelectrochemistry,» *Nano Lett*, vol. 12, pp. 5432-5434, 2012.

8. Anexos

PDF's

Date: 3/6/2020 Time: 12:44:52 PM

File: HighScore Plus - 1A

User: Us

Name and formula

Reference code: 01-076-4579

Mineral name: Hematite, syn
Compound name: Iron Oxide
Common name: Diiron(III) oxide, α -Fe₂O₃
PDF index name: Iron Oxide

Empirical formula: Fe₂O₃
Chemical formula: Fe₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167

a (Å): 5.0259
b (Å): 5.0259
c (Å): 13.7350
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 300.46
Z: 6.00

RIR: 2.77

Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Forensic
ICSD Pattern
Inorganic
Mineral
Pharmaceutical
Quality: Star (S)

Comments

ANX: A2X3
ICSD collection code: 415251
Creation Date: 9/1/2009
Modification Date: 9/1/2011
Cross-References: ICSD:415251
ANX: A2X3
Analysis: Fe₂O₃
Formula from original source: Fe₂O₃
ICSD Collection Code: 415251
Wyckoff Sequence: e c (R3-CH)
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Date: 3/6/2020 Time: 12:44:52 PM

File: HighScore Plus - 1A

User: User

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Structure: Kelm, K., Mader, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **631**, 2383, (2005)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta[deg]	I (%)
1	0	1	2	3.67636	24.188	32.9
2	1	0	4	2.69584	33.204	100.0
3	1	1	0	2.51295	35.698	69.1
4	0	0	6	2.28917	39.325	1.3
5	1	1	3	2.20293	40.932	22.9
6	2	0	2	2.07460	43.589	1.5
7	0	2	4	1.83818	49.547	31.8
8	1	1	6	1.69228	54.150	37.6
9	2	1	1	1.63344	56.270	0.6
10	1	2	2	1.59985	57.560	2.2
11	0	1	8	1.59712	57.668	6.3
12	2	1	4	1.48363	62.553	20.2
13	3	0	0	1.45085	64.132	21.5
14	1	2	5	1.41137	66.151	0.3
15	2	0	8	1.34792	69.701	1.6
16	1	0	10	1.30983	72.038	6.0
17	1	1	9	1.30441	72.385	2.1
18	2	1	7	1.26065	75.323	0.2
19	2	2	0	1.25647	75.617	3.0
20	0	3	6	1.22545	77.886	0.6
21	2	2	3	1.21167	78.943	1.1
22	1	3	1	1.20255	79.660	0.1
23	1	2	8	1.18783	80.850	2.0
24	3	1	2	1.18783	80.850	2.0
25	0	2	10	1.16152	83.080	2.1
26	0	0	12	1.14458	84.591	0.2
27	1	3	4	1.13885	85.117	3.1
28	3	1	5	1.10517	88.366	0.1
29	2	2	6	1.10146	88.742	3.6
30	0	4	2	1.07473	91.564	0.4
31	2	1	10	1.05434	93.865	2.8
32	1	1	12	1.04163	95.372	0.4
33	4	0	4	1.03730	95.899	0.7
34	1	3	7	1.02817	97.033	0.1
35	3	2	1	0.99592	101.322	0.1
36	1	2	11	0.99460	101.508	0.1
37	3	1	8	0.98751	102.520	1.1
38	2	3	2	0.98751	102.520	1.1
39	2	2	9	0.97001	105.134	0.4
40	3	2	4	0.95882	106.898	2.3
41	0	1	14	0.95706	107.183	1.0
42	4	1	0	0.94981	108.379	1.2
43	2	3	5	0.93847	110.321	0.1
44	4	1	3	0.93000	111.833	0.6
45	0	4	8	0.91909	113.871	0.5
46	1	3	10	0.90674	116.309	1.9
47	3	0	12	0.89861	117.997	0.4
48	2	0	14	0.89439	118.903	0.9
49	3	2	7	0.88993	119.883	0.1
50	2	1	13	0.88899	120.093	0.1
51	1	4	6	0.87729	122.801	2.3

2 Of 3

Date: 3/6/2020 Time: 12:44:52 PM

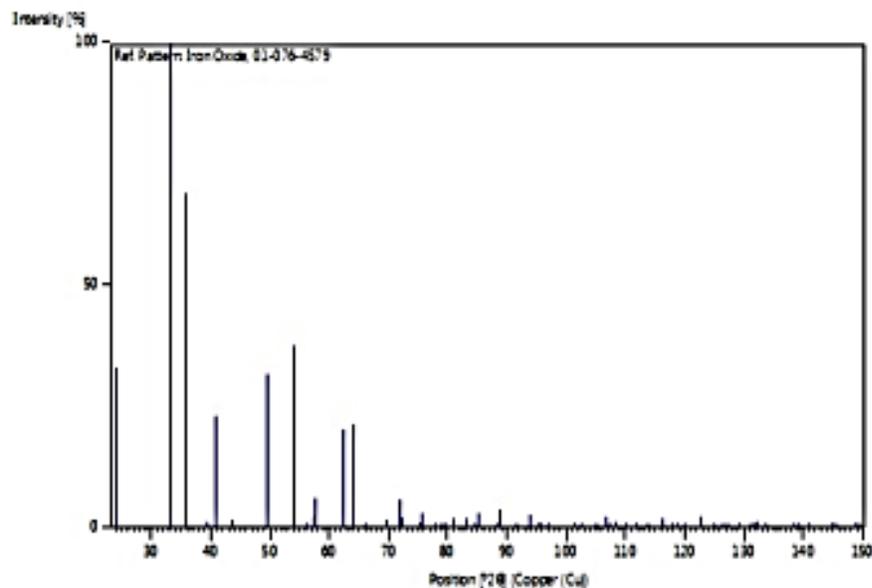
File: HighScore Plus - 1A

User: User

52	3	1	11	0.86789	125.120	0.1
53	2	3	8	0.86317	126.340	0.2
54	5	0	2	0.86317	126.340	0.2
55	1	1	15	0.86033	127.092	0.4
56	4	0	10	0.85291	129.132	0.9
57	2	2	12	0.84614	131.096	0.2
58	0	5	4	0.84382	131.795	0.8
59	1	0	16	0.84261	132.162	1.3
60	1	2	14	0.84261	132.162	1.3
61	3	3	0	0.83765	133.717	1.2
62	3	3	3	0.82397	138.392	0.1
63	2	4	1	0.82108	139.466	0.1
64	4	2	2	0.81672	141.159	0.1
65	3	2	10	0.80766	144.986	0.5
66	1	4	9	0.80638	145.565	0.5
67	2	4	4	0.79993	148.689	0.7
68	0	2	16	0.79856	149.397	0.2

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.30590	0.00000	0.25000	0.4974	1.0000	18e
2	FE1	Fe	0.00000	0.00000	0.35530	2.5266	1.0000	12c

Stick Pattern

Date: 3/6/2020 Time: 12:44:40 PM

File: HighScore Plus - 1A

User: User

Name and formula

Reference code: 01-075-2893

Mineral name: Cassiterite, syn
 Compound name: Tin Oxide
 PDF index name: Tin Oxide

Empirical formula: O_2Sn
 Chemical formula: SnO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: $P4_2/mnm$
 Space group number: 136

a (Å): 4.7331
 b (Å): 4.7331
 c (Å): 3.1815
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 71.27
 Z: 2.00

RIR: 9.81

Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Forensic
 ICSD Pattern
 Inorganic
 Mineral

Quality: Star (S)

Comments

ANX: AX2
 ICSD collection code: 154960
 Creation Date: 9/1/2008
 Modification Date: 9/1/2011
 Cross-References: ICSD:154960
 ANX: AX2
 Analysis: O2 Sn1
 Formula from original source: Sn O2
 ICSD Collection Code: 154960
 Wyckoff Sequence: f a($P4_2/MNM$)
 Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

1 Of 3

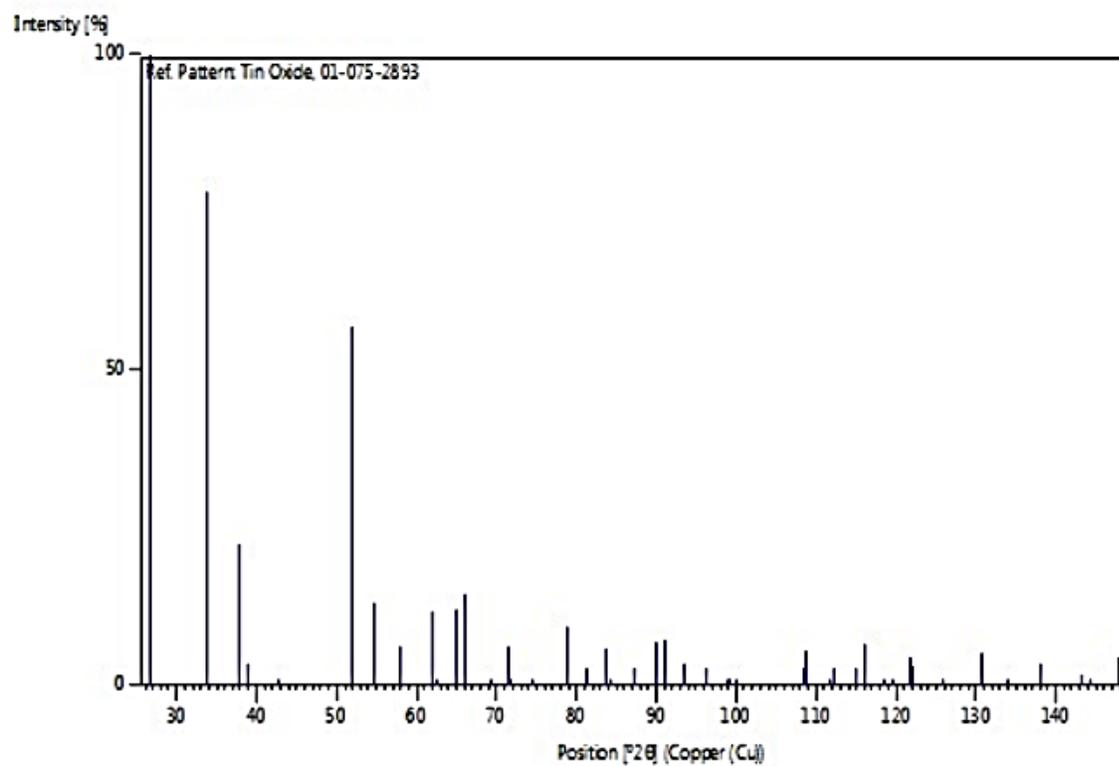
Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++
 Structure: Grzeta, B., Tkalec, E., Goebbert, C., Takeda, M., Takahashi, M., Nomura, K., Jaksic, M., J. Phys. Chem. Solids, **63**, 765, (2002)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.34681	26.611	100.0
2	1	0	1	2.64043	33.921	78.3
3	2	0	0	2.36655	37.989	22.2
4	1	1	1	2.30589	39.028	3.4
5	2	1	0	2.11671	42.679	1.1
6	2	1	1	1.76230	51.834	56.8
7	2	2	0	1.67340	54.812	13.1
8	0	0	2	1.59075	57.921	6.2
9	3	1	0	1.49674	61.944	11.9
10	2	2	1	1.48103	62.675	0.1
11	1	1	2	1.43672	64.839	11.9
12	3	0	1	1.41345	66.042	14.5
13	3	1	1	1.35435	69.322	0.1
14	2	0	2	1.32021	71.384	6.0
15	3	2	0	1.31273	71.854	0.1
16	2	1	2	1.27167	74.558	0.2
17	3	2	1	1.21349	78.801	9.1
18	4	0	0	1.18327	81.227	2.7
19	2	2	2	1.15294	83.837	5.6
20	4	1	0	1.14795	84.285	0.2
21	3	3	0	1.11560	87.329	2.6
22	3	1	2	1.09007	89.919	6.8
23	4	1	1	1.07981	91.011	7.2
24	4	2	0	1.05835	93.402	3.3
25	1	0	3	1.03484	96.201	2.9
26	3	2	2	1.01249	99.060	0.1
27	1	1	3	1.01096	99.264	0.1
28	4	2	1	1.00425	100.169	0.1
29	4	0	2	0.94942	108.444	2.9
30	2	1	3	0.94815	108.656	5.4
31	4	1	2	0.93087	111.675	0.1
32	5	1	0	0.92824	112.156	2.6
33	3	3	2	0.91338	114.981	2.8
34	4	3	1	0.90731	116.193	6.4
35	2	2	3	0.89577	118.606	0.1
36	5	1	1	0.89109	119.628	0.1
37	4	2	2	0.88115	121.887	4.5
38	3	0	3	0.88014	122.124	3.0
39	3	1	3	0.86531	125.783	0.1
40	5	2	1	0.84718	130.788	5.0
41	4	4	0	0.83670	134.022	1.0
42	3	2	3	0.82494	138.040	3.5
43	5	3	0	0.81172	143.213	1.7
44	4	4	1	0.80919	144.308	0.1
45	5	1	2	0.80173	147.784	4.4

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.30660	0.30660	0.00000	1.4300	1.0000	4f
2	SN1	Sn	0.00000	0.00000	0.00000	0.5300	1.0000	2a

Stick Pattern

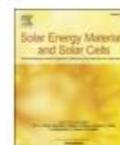
Congreso y artículo de publicación producto de esta investigación

Solar Energy Materials & Solar Cells 221 (2021) 110886



Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy Materials and Solar Cells

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/solmat>Hematite photoelectrodes grown on porous CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramics for photoelectrochemical water splitting

Alexander N. Bondarchuk^{a,*}, Iván Corrales-Mendoza^b, Frank Marken^c,
Luis Á. Arellanes-Mendoza^a, Josué A. Aguilar-Martínez^b, L.G. Silva-Vidaurre^d,
Gonzalo Curiel-Olivares^a, F. Montejo-Alvaro^a

^a Universidad Tecnológica de La Mixteca, Huajuapam, 69000, Oaxaca, Mexico

^b Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Carretera a Salinas Victoria Km. 2.3, C.P. 66600 Apodaca, Nuevo León, Mexico

^c Department of Chemistry, University of Bath, Downhanger, Bath BA2 7AY, UK

^d Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Unidad Monterrey Parque PBT, Nueva Carretera Al Aeropuerto Km 10 CP. 66600, Apodaca, N.L., Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Hematite
Tin-dioxide ceramics
Photoanode
Water splitting
Solar energy

ABSTRACT

Photoelectrodes capable of cost-effective hydrogen production on a large scale, via photoelectrochemical water splitting under solar light, could offer an elegant solution to many current problems of humankind caused by over-reliance on fossil fuels and the resulting environmental pollution. The search and design of low-cost photoelectrode materials and substrates for practical applications are required. In this work, unmodified hematite photoanodes grown by metal-organic chemical vapor deposition (MO-CVD) onto CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramic substrates are reported. The deposition time of hematite precursor varied between 10 min, 60 min, and 90 min. The photoanode grown for 60 min exhibits the highest photocurrent density recorded at 1.23 V vs RHE (reversible hydrogen electrode): 4.79 mA/cm² under blue light of Thorlabs LED M455L2 (455 nm), 0.41 mA/cm² under the radiation of the real sun in Mexico, and 0.38 mA/cm² under AM1.5G solar simulator conditions. The high porosity of CuO–Sb₂O₅–SnO₂ ceramics permits the permeation of the hematite precursor into the substrate bulk, which results in 3D-growth of a thin Fe₂O₃-coating (50 nm or less) on conductive SnO₂-grains in the ceramics to a depth of ca. 5 μm. The thick photocatalytic layer (SnO₂-grains coated by hematite) of several micrometers assures a good light harvesting by the photoelectrode, while the nano-sized Fe₂O₃-films on conductive SnO₂-grains is favorable for charge diffusion. This architecture of the photoelectrode results in good photoelectrochemical characteristics and is promising for further development.

1. Introduction

The depletion of fossil fuels, global warming, and environmental pollution make the shift away from fossil-based energy sources towards environmentally friendly and renewable ones inevitable. In this context, the development of solar energy technologies is a very attractive path to resolve the current problems of humankind and to satisfy future energy needs [1–7].

The direct harvesting of solar energy, its conversion, and storage in the form of hydrogen fuel can be realized via photoelectrochemical (PEC) water splitting. During this process, water molecules on the surface of photo-active materials under solar light dissociate into oxygen (at the photoanode) and hydrogen (at the photocathode), the latter of

which can be used as high-energy and environmentally friendly fuel. However, to date, the practical application of this technology to produce hydrogen is hindered for a number of reasons mentioned hereafter. To achieve high performance in PEC water splitting, the active photoelectrode material should meet a number of special requirements, such as high stability in an aqueous environment, strong light absorption in the visible region of the spectrum of solar radiation, a suitable band edge position for reduction/oxidation of water, and a solar-to-hydrogen (STH) efficiency of 10% or higher [1–3,8–11]. In addition, the photoelectrode cost should be relatively low for large-scale production. This means the restriction in using noble metal catalysts (like platinum, gold or iridium), as well as a limitation in the application of complicated production technologies that need expensive equipment. To date,

* Corresponding author.

E-mail address: alexbondua@yahoo.com (A.N. Bondarchuk).

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110886>

Received 3 July 2020; Received in revised form 4 November 2020; Accepted 15 November 2020
0927-0248/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

photoelectrodes meeting all these requirements and having a low cost for large scale manufacturing for example on low cost ceramic substrates, have not been developed to the best of our knowledge.

According to the literature [1–21], hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is one of the most promising photocatalytic materials for photo-anode applications. Particularly pioneering contributions by Grätzel and coworkers have progressed this field [22–24]. For the hematite photoelectrode, the theoretical maximum photocurrent density is ca. 12 mA cm^{-2} (for nano-structured interfaces) at 1.23 V versus RHE, which corresponds to the STH efficiency of 15% under AM 1.5 solar spectral illumination [25]. However, the highest photocurrent density which has been reported to date for hematite photoelectrodes was only 4.68 mA cm^{-2} at 1.23 V vs. RHE under the standard AM1.5G solar light illumination [26]. This photoelectrode was synthesized via the electrochemical method and modified with Ag nanoparticles and Co–Pi cocatalyst. For the unmodified photo-anode of pristine hematite, the photocurrent registered at 1.23 V vs. RHE does not usually exceed 1 mA cm^{-2} under one sun illumination [27–34]. This suggests that the potential of this material has not been exploited fully at the present time, and the higher PEC performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoelectrode can be achieved.

One of the approaches to improve the PEC performance of photoelectrodes can be the engineering of the conductive substrate and/or its optimization under certain photoactive material [18–20]. For example, the photoelectrodes fabricated according to the so-called “host-guest” strategy [35–41] involve the engineering of the conductive substrate aiming to increase their active surface area and to improve electron collection. This is usually reached by forming the hierarchical structure of electrodes when one layer or multilayers of photocatalytic material (“guest”) are deposited on the substrate (“host”) with a high surface area. In this case, the photoactive material can be deposited on the surface by thin layers that are favorable for hole diffusion, while a good light harvesting and the electron collection are assured by 3D relief of conductive substrate and by multilayers of the photocatalytic coating. To date, such substrates have been obtained, for example, as: thin mesoporous SiO_2 host template coated with a conductive thin layer of TiO_2 to support the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ film [36]; highly porous SnO_2 nanosheet arrays sandwiched within TiO_2 and CdS quantum dots [37]; 3D porous niobium doped tin oxide electrodes fabricated by atomic layer deposition [38]; self-assembled 6 nm nanocrystalline Sb-doped SnO_2 spheres onto glass during a multi-step coating procedure [39]. The approach of “host-guest” strategy was implemented, for example, in the fabrication of gold nanorod substrate which was grown inside the aluminum oxide membrane to provide a conductive and nanostructured surface acting as the current collector [41]. The hematite photoelectrode grown on this Au-substrate showed a record high value of photocurrent, about 8 mA cm^{-2} (at 0.6 V vs. Ag/AgCl) under 1 sun illumination. However, such technologies to form 3D-structured substrate involved relatively complicated fabrication procedures and/or the utilization of expensive materials, such as Pt or Au. This hinders the application of such substrates in large-scale production of photoelectrodes which requires more simple and low-cost technologies.

Recently, we reported conductive and porous $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics as a promising candidate to be used as substrates (“host”) for photocatalytic coating of hematite [42] and bismuth vanadate [43]. It is worth mentioning here that tin dioxide is widely used to prepare different optoelectronic devices and composite materials, for example, perovskite solar cells [44–47], varistors [48–50], gas sensors [51–53]. For the photoelectrodes prepared in Ref. [42], the hematite coating was grown by the aerosol-assisted chemical vapor deposition (AA-CVD). $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics applied as a substrate have been sintered at relatively high temperature (1300 °C), which assures good electric contacts between grains and opens a possibility of additional heat treatment of photoelectrode at high temperature. The porosity of ceramics permits the growth of the photoactive layer (SnO_2 -grains covered by photocatalytic material), not only at surface of the substrate, but also within it at depth. The conductive nano- and macro-grains form an

electrical path for electrons through the ceramic substrate that assures their collection. Tin dioxide is transparent for visible solar light (360–740 nm) due to its wide bandgap (about 3.6 eV [34]). This suggests that the near-surface layer of the SnO_2 substrate can be transparent for visible radiation. In this case, the photocatalytic coating formed in the substrate volume is active and makes its contribution to the photocurrent. The unmodified hematite and bismuth vanadate photoelectrodes grown on these substrates exhibit a relatively high photocurrent, 2.8 and 1.1 mA cm^{-2} respectively at 1.23 V vs. RHE under blue light of Thorlabs M455L2 LED [42,43].

In the present work, the improved hematite photoelectrodes grown by the MO-CVD-technique on porous and conductive $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ceramics modified by CuO are reported. The addition of CuO to the substrate was observed to improve performance and is not studied in any detail here. This report examines the hematite coatings as photo-active component. The photocurrent density of obtained photoelectrodes reaches about 4.79 mA cm^{-2} at 1.23 V vs. RHE under blue light of Thorlabs M455L2 LED (455 nm, 198 mW cm^{-2}) or 0.38 mA cm^{-2} under the AM1.5G solar simulator conditions. The incident photon-to-current efficiency is 6.59% at the wavelength of 455 nm. The reported results are discussed based on the data of scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and photoelectrochemical measurements under the AM1.5G- and the sun-radiation.

2. Material and methods

Ceramic substrates to host hematite coating had a form of circular discs (9 mm in diameter and 3 mm in thickness) and were prepared from $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ceramics sintered in the furnace CTF 17/300 in air by heating up to 1300 °C followed by cooling down to room temperature. The rate of heating and cooling was 5°/min. The initial oxides — SnO_2 (99 mol %), Sb_2O_5 (1 mol %), and CuO (0.2 mol %) — had purity not less than 99.5% and were purchased from Sigma-Aldrich. These oxides were mixed, dried and pressed into discs before sintering in the furnace as described in Ref. [39,40]. The density of sintered material was estimated by the Archimedes method [42].

The hematite coatings were grown on SnO_2 ceramics substrates by the metal-organic chemical vapor deposition technique at 380 °C [54]. The deposition time was varied for different samples and was in the range of 10–90 min. The metalorganic precursor source was Iron (III) 2, 4-pentanedionate purchased from Sigma-Aldrich. The crucible-container was tuned at the temperature of 159 °C. The vaporized precursor was transferred into a horizontal cold-wall CVD chamber by employing air as carrier gas at flow rate 1.3 l/min. The basal pressure inside the chamber was kept at 17 torrs. Subsequently, the resulting samples were annealed in a Thermolyne furnace in air at 550 °C for 1 h. The rate of heating and cooling was 5 °C/min. The geometric surface area of the prepared hematite photoanode was 1.13 cm^2 . The Ag-electrodes to connect the photoelectrode to the external electrical circuit were formed on samples as described in Ref. [42,43].

Electrochemical measurements were performed with an Autolab PGSTAT204 potentiostat coupled with the FRA32M module which was controlled by software Nova 2.1.4. The standard three-electrode configuration (the hematite photoanode as the working electrode, a Pt-wire as the counter electrode, and a Radiometer REF201 reference electrode with a saturated KCl reference system) was used. The electrolyte solution (pH = 12.65) was 0.1 M NaOH in demineralized water. Potentials versus standard hydrogen electrode (SHE) and reversible hydrogen electrode (RHE) were recalculated from equation (1) given in the user manual for REF201 and from the Nernst equation (2):

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.199\text{ V} \quad (1)$$

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.0591 \times \text{pH} + 0.1976\text{ V} \quad (2)$$

The blue LED (455 nm, Thorlabs M455L2) with the light chopping

frequency of 0.03 Hz was used as a source of light. Its emitting radiation (198 mW/cm^2 at the wavelength of 455 nm) was estimated by the laser-power meter OPHIR with a PD200W-SH head. In addition, the photoelectrodes were tested under the radiation of the solar simulator PICO G2V (AM1.5G) with a spectral bandwidth of 350 nm–1100 nm (79.1 mW/cm^2) and of the Sun in Mexico ($17^\circ 48' 14'' \text{N}$ $97^\circ 46' 33'' \text{O}$) at 12 am., March 23rd, 2020. The incident photon-to-current efficiency (IPCE) was calculated from the following equation [55]:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{J_{ph}(\text{mA/cm}^2) \times 1239.8 (V \times \text{nm})}{[P_{light}(\text{mW/cm}^2) \times \lambda(\text{nm})]}, \quad (3)$$

where J_{ph} is the photocurrent density registered under radiation with the wavelength λ and the intensity P_{light} .

Electrochemical impedance spectra (EIS) were registered by the Autolab unit in the frequency range from 0.01 Hz to 1 kHz using the ac signal with an amplitude of 10 mV at the fixed DC voltage of 1 V vs. RHE. In this experiment, the photoelectrode was irradiated by the blue light of the LED Thorlabs M455L2. Impedance data analysis was performed with Zview software (Scribner, US) with an equivalent circuit based on a Bisquert#3 transition line element with a resistor in series.

To evaluate the morphology of the materials, scanning electron microscopy (SEM, TESCAN Vega 3) coupled with the Bruker detector for energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used. The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded by a PANalytical Empyrean diffractometer (CuK α radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operated at 45 kV and 40 mA with a Pixel detector in Bragg-Brentano geometry. The scans

were performed in the 2θ range from 10 to 100° with a scan step of 0.016° and 10 s per step in continuous mode. In addition, the XRD pattern for the photoelectrode grown for 10 min was recorded as well for the second time using the grazing incidence mode at an angle of incidence 0.1° , in the range of 2θ from 20 to 90° with a scan step of 0.02° and 1 s per step. The identification of the crystalline phases was performed by applying the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Surface chemical analysis of the materials was performed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using an Escalab 250Xi Thermo Scientific K-Alpha system equipped with a monochromated AlK α X-ray source. All signals were calibrated using the C1s peak at 284.8 eV identified with the adventitious hydrocarbon present on the sample surface. For these measurements, an energy step size of 0.1 eV, a pass energy of 20 eV, and a spot size of 650 μm were used. Prior to the XPS analysis, the samples were introduced into the load lock and degassed to pressures close to 1×10^{-8} mbar for 12 h. Subsequently, the materials were inserted into the analysis chamber where measurements were taken at a residual pressure of ca. 8×10^{-9} mbar.

3. Results and discussion

3.1. Morphology and structure

The XRD patterns for bare CuO-Sb $_2$ O $_5$ -SnO $_2$ ceramics applied as a substrate to grow the hematite photoelectrodes are shown in Fig. 1a. In this material, the presence of the tetragonal SnO $_2$ phase is detected only

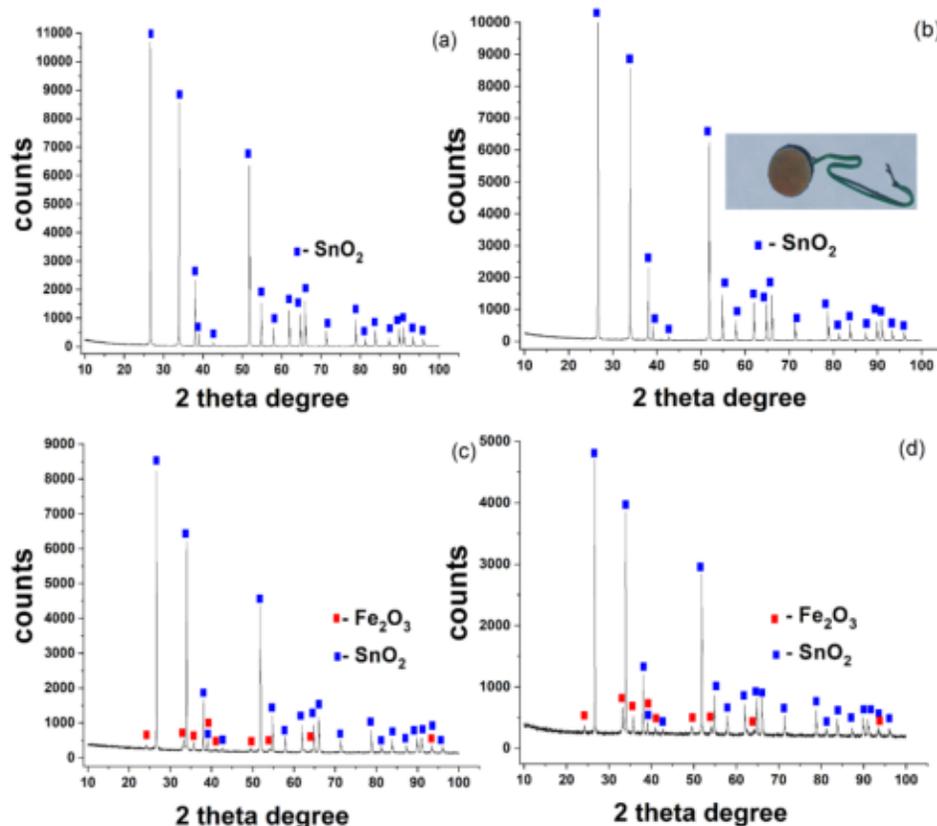


Fig. 1. XRD patterns for the Fe $_2$ O $_3$ photoelectrodes grown on CuO-Sb $_2$ O $_5$ -SnO $_2$ ceramic substrate at different deposition time of precursor: (a) bare substrate; (b) 10 min; (c) 60 min; (d) 90 min. The inset presents the image of the front side of photoelectrode grown for 10-min.

(Fig. 1a). The Cu- and Sb-phases have not been found because of low concentrations of CuO- and Sb_2O_3 -additions (0.2 mol% and 1 mol% correspondently), which are below the detection limit of the diffractometer.

The XRD analysis of ceramics with photocatalytic coating grown at 10 min precursor deposition does not reveal any Fe-phases, despite the clear visual observation of a bright red layer typical for hematite on a ceramic substrate (inset in Fig. 1b). For this photoelectrode, only the tetragonal SnO_2 phase relating to the substrate is detected. A repeat study in the grazing incidence mode has not discovered any additional phases in this photoelectrode as well (Fig. 1b). The probable reason for this will be discussed below. However, for the photoelectrodes grown at 60 min and 90 min precursor deposition, Fe_2O_3 in the rhombohedral

phase and SnO_2 in the tetragonal phase are found (Fig. 1c and d).

The SEM micrographs of bare $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ceramics are presented in Fig. 2a. The bare $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ceramics have a density of 6.27 g/cm^3 , possess small grains with sizes in the range 200–900 nm, and are highly porous. The average pore size is about 100 nm but in some places can reach almost $1 \mu\text{m}$. The SEM micrographs of surfaces of the hematite photoelectrodes grown at different deposition time are shown in Fig. 2b–d. For the photoelectrodes grown at precursor deposition for 10 min (Fig. 2b), the grains with hematite coating have almost the same sizes as in bare ceramics (Fig. 2a). This suggests that the thickness of hematite coating on individual grains is very thin, about several nanometers.

For the thin film of hematite precursor, a few nm in thickness, the

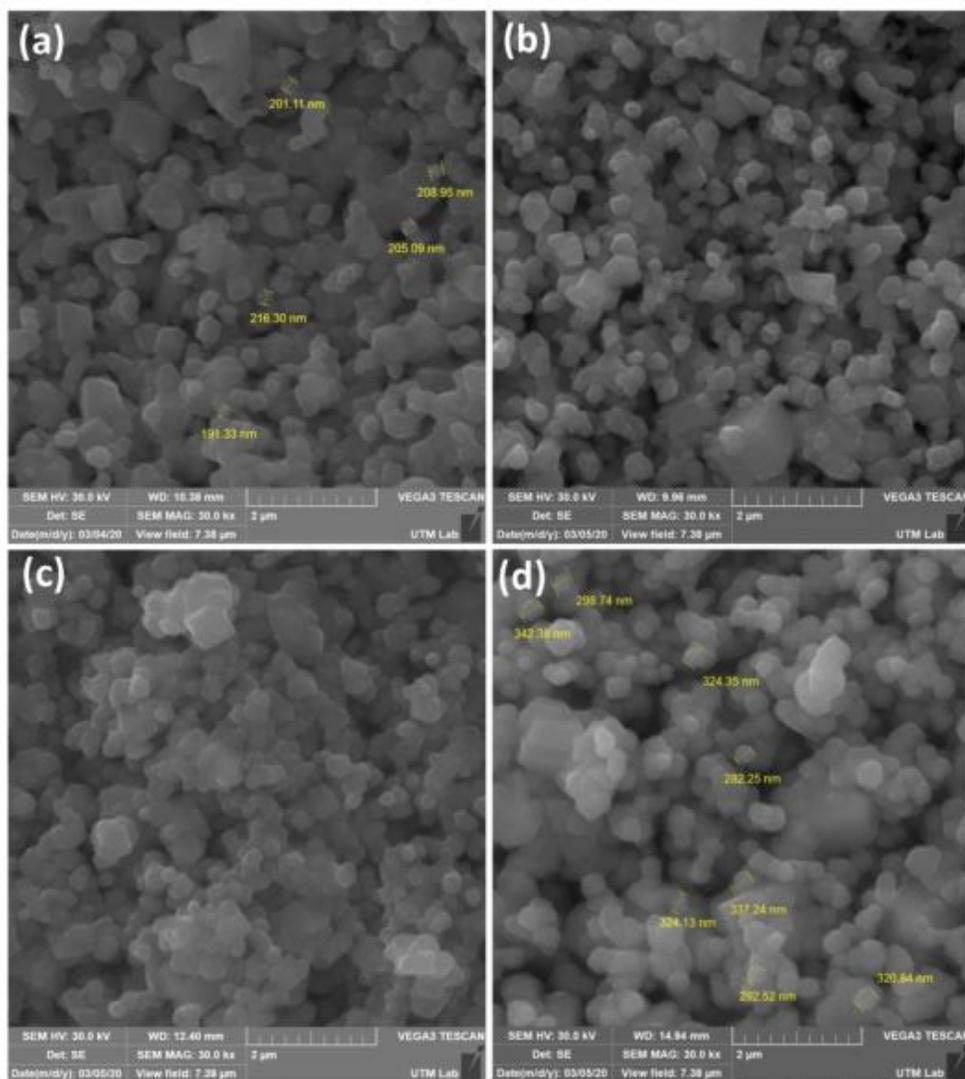


Fig. 2. SEM micrographs for (a) bare $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ceramics and (b–d) ceramics with hematite coating grown at different deposition time: (b) 10min, (c) 60min, and (d) 90min.

crystallization of Fe-phases can be hindered and so some part of iron oxide can remain in the amorphous state. This reason and a low quantity of Fe_2O_3 can be responsible for why Fe_2O_3 phases have not been detected by XRD-analysis of the photoelectrode grown for 10 min (Fig. 1b) despite this photoelectrode has the red-color coating, which is clearly visible on the substrate surface (inset in Fig. 1b) and is typical for hematite.

For photoelectrodes grown at larger deposition time (60 min or 90 min), the difference in sizes between grains of bare ceramics (Fig. 2a) and ones covered by hematite (Fig. 2c or Fig. 2d) is more notable. For the hematite photoelectrode grown for 90 min, the smallest grains have a size of about 300 nm (Fig. 2d), while ones in bare ceramics are only about 200 nm (Fig. 2a). This leads to the conclusion that the thickness of hematite film on individual SnO_2 grain can be near 50 nm for this photoelectrode. For the case of the hematite photoelectrode grown for 60 min (Fig. 2c), the Fe_2O_3 layer on individual grain can be ever thinner.

The EDS data for hematite photoelectrode grown at 60 min precursor

deposition are presented in Fig. 3. The elemental map of Fe- and C-distribution shows non-uniformity of hematite coating on the photoelectrode surface (Fig. 3b). This can be seen as well from the estimation of Fe-atomic concentration made for different locations in the studied area (Fig. 3b). Moreover, as can be seen in the increased image of the individual grain in Fig. 3b, hematite coating can be non-uniform on surfaces of the individual SnO_2 grain as well. In addition, there are surface areas on some individual grains which are covered by carbon more strongly than by hematite (Fig. 3a). This suggests that the thickness of the hematite coating differs in the distinct points of the same photoelectrode. These photoelectrode features probably result from 3D-relief and porosity of ceramic substrate leading to non-uniform precursor flow and distribution above its surface.

The EDS elemental map of photoelectrode cross-section (Fig. 3c) shows that the active photocatalytic layer (SnO_2 grains covered by hematite) has a thickness of about 5 μm for the photoanode grown at 60 min precursor deposition. This estimation is confirmed by the data

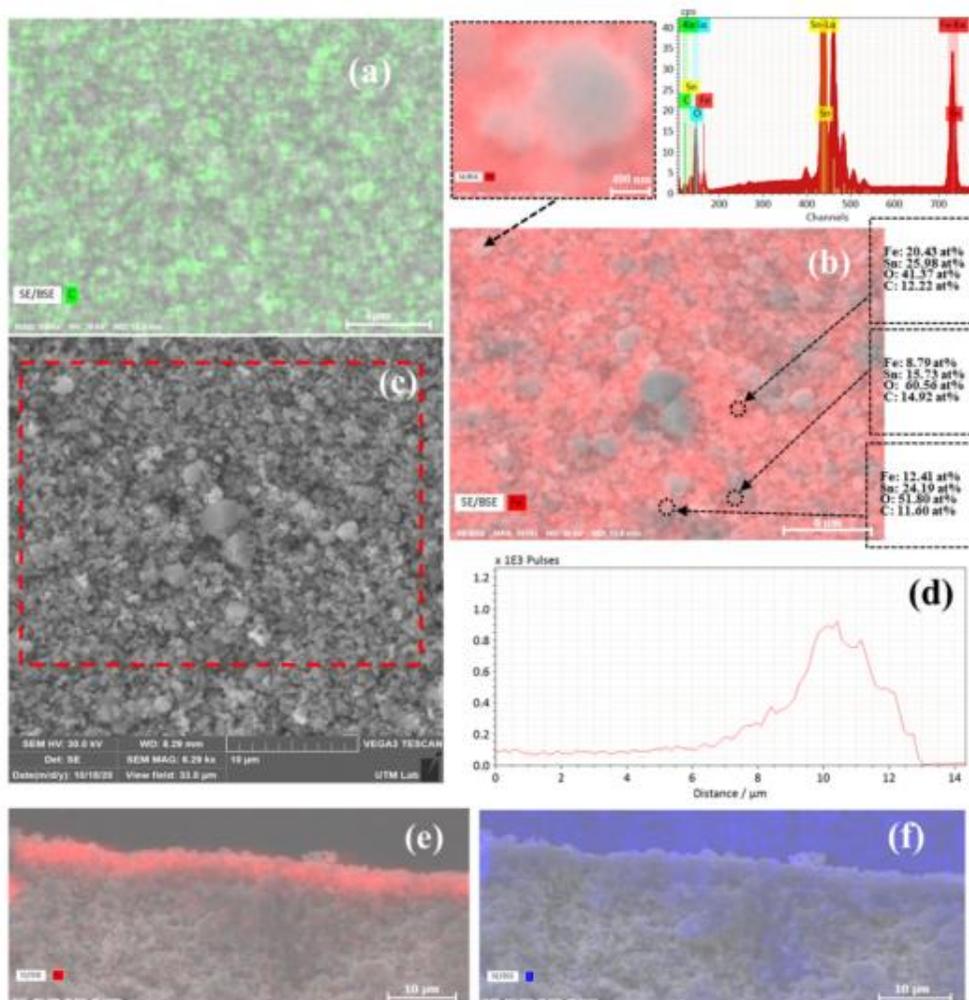


Fig. 3. EDS data for the hematite photoelectrode grown for 60min: (a),(b) the front side in the area shown in (c); (d), (e),(f) — in cross-section where (d) is the intensity change of Fe-signal along a line crossing the photocatalytic layer.

showing the intensity change of Fe signal along a line crossing the photocatalytic layer of the photoelectrode (Fig. 3d). However, the high porosity of ceramics and the presence of large micropores lead to deeper penetration of hematite precursor into ceramics in some places of the substrate (Fig. 3e). This is clearly seen as well in Fig. 3f, showing the C distribution in a cross-section of photoelectrode. The high concentration of carbon is observed mainly on the surface and in a near-surface volume of photoelectrode, while it is negligible deep in the substrate. This shows that the metalorganic precursor of hematite is the main source of carbon detected in the photoelectrode.

The EDS mapping of all photoelectrodes grown onto CuO-Sb₂O₅-SnO₂ ceramics shows that the thickness of the photocatalytic layer is not changed substantially if the deposition time of the hematite precursor is in the range from 10 to 90 min and is close to 5 μ m. For the hematite photoelectrodes which were grown onto the Sb₂O₅-SnO₂ ceramic substrates [42], the thickness of the photocatalytic layer was larger, reaching up to 20 μ m in some places. However, the Sb₂O₅-SnO₂ ceramic substrate was more porous than the CuO-Sb₂O₅-SnO₂. These data suggest that the depth of precursor penetration into the ceramic substrate is mainly determined by its morphology (porosity and grain size). The CuO-addition results in that CuO-Sb₂O₅-SnO₂ ceramics having higher mechanical strength and density than Sb₂O₅-SnO₂ ceramics, 6.27 g/cm³ and 5.77 g/cm³, respectively. However, the electrical conductivity of the CuO-Sb₂O₅-SnO₂ substrate is lower than that of the

Sb₂O₅-SnO₂ one, 0.012 and 0.017 S m⁻¹, respectively.

X-ray photoelectron spectroscopy analysis was carried out to analyze the surface chemistry of the hematite photoanodes grown for 90, 60, and 10 min on antimony-doped SnO₂ substrates. The corresponding survey spectra and the comparative Fe2p-, Sn3d-, and O1s-scans recorded for these photoanodes are shown in Fig. 4S (Supplementary Materials). The Fe2p-scans for the photoelectrodes grown for 90, 60, and 10 min have a similar shape shown in Fig. 4a. However, the relative intensity of the Fe-signal for the photoelectrodes grown for 10 min is lower than that of those grown for 60 and 90min (Fig. 4S b). This can be explained by the lower hematite content deposited on the photoelectrode surface for 10 min compared to those deposited for 60 and 90min. The Fe-signal for the photoelectrode grown for 60 min contains the Fe2p_{3/2} and Fe2p_{1/2} as main peaks centered at binding energies of about 711 eV and 725 eV, respectively (Fig. 4a), which is in accordance with the literature data [56–59]. The Fe2p_{3/2} - signal is accompanied by a satellite peak centered at 719 eV (Fig. 4a). This shakeup satellite most likely exists due to the presence of a Fe³⁺ species [57–60]. However, the recorded scan in Fig. 4a does not contain evidence of the presence of Fe²⁺, which should appear as the rise of Fe-signal at 716eV [57]. These data suggest that the concentration of Fe²⁺ species is negligible on the photoelectrode surface.

The Sn-signal for the photoelectrode grown for 60 min contains the Sn 3d_{3/2} and Sn 3d_{5/2} peaks which are centered at 495.2eV and 487 eV,

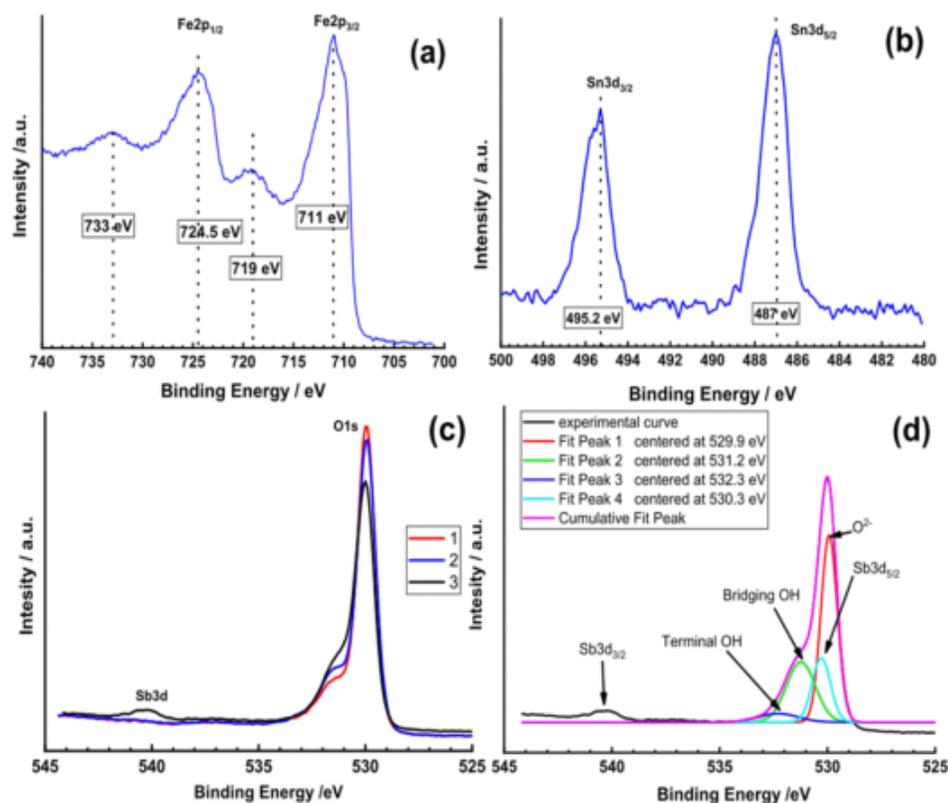


Fig. 4. XPS spectra of (a) Fe2p-, (b) Sn3d-, and (c),(d) O1s-scans rerecorded on surface of the hematite photoelectrodes. The signals in (a), (b), and the fitted O1s-signal in (d) were obtained for the photoelectrode grown for 60min. The O1s-scans showed in (c) were recorded for the photoelectrodes grown for 90 min (curve 1), 60 min (curve 2), and 10 min (curve 3).

respectively (Fig. 4b). The position of $\text{Sn}3d_{5/2}$ peak at 487 eV suggests that the Sn-doping on hematite coating is negligible. Otherwise, this peak should be observed close to 486eV [59,60].

The O1s and Sb3d signals recorded for the hematite photoelectrodes grown on SnO_2 ceramics doped by Sb are overlapped (Fig. 4c). Both these spectra recorded for the photoelectrodes grown for 60 and 90 min look very similar (curves 1 and 2 in Fig. 4c). However, they differ from the spectrum obtained for the photoelectrode grown for 10 min (curve 3 in Fig. 4c). The difference is observed at binding energies of about 540 eV and 531 eV (Fig. 4c) and, as can be seen in Fig. 4d, is related to the presence of the $\text{Sb}3d_{3/2}$ and $\text{Sb}3d_{5/2}$ – peaks in the spectrum of the photoelectrode grown for 10 min. The $\text{Sb}3d_{3/2}$ and $\text{Sb}3d_{5/2}$ peaks are centered at binding energies of about 540.5eV and 530.3eV, respectively (Fig. 4d). These peaks cannot be considered as a sign of Sb-doping on hematite coating, because they are not observed for the photoelectrodes grown for 60 and 90 min (Fig. 4c, curves 1 and 2). Therefore, their origin probably belongs to the ceramic substrate which was not covered totally by hematite for 10 min-deposition.

The deconvolution of the O1s-signal is presented in Fig. 4d and three peaks centered at 529.9, 531.2, and 532.3 eV are shown. According to Ref. [60], the peak at 529.9 eV is caused by the metal-oxygen bonds, while the 531.2eV and 532.3 eV peaks correspond to the superficial bridging and terminal OH-groups respectively.

3.2. Photoelectrochemical characteristics

The values of photocurrent density showed by the hematite photoelectrodes at 1.23 V vs RHE under blue LED light (455 nm, 198 mW/cm²) in 0.1 M NaOH electrolyte are presented in Fig. 5 as a function of deposition time. The herein reported values of photocurrent density were taken from plots recorded under the permanent LED illumination. The maximum photocurrent (4.79 mA/cm²) is observed for photoelectrodes grown at the deposition of hematite precursor for 60 min. The correspondent incident photon-to-current efficiency estimated for this photoelectrode at the wavelength of 455 nm is 6.59%. For photoelectrodes prepared at the same condition but with shorter or larger deposition time (10–90 min), the photocurrent density is lower (Fig. 5). Taking note of almost the same thickness of the photocatalytic layer in all photoelectrodes grown at precursor deposition for 10–90 min, the distinct photocurrent values can result from different thicknesses of hematite coating on individual grains. According to literature data, an optical thickness for pure hematite is 45 nm at a wavelength of 400 nm

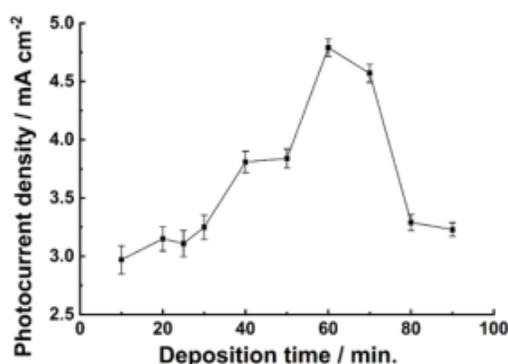


Fig. 5. The photocurrent density registered at 1.23V vs. RHE under blue LED's light in 0.1 M NaOH electrolyte for hematite photoelectrodes grown at different deposition time of precursor. The bars show the deviation of photocurrent values from their average values obtained for photoelectrodes grown at the same deposition time.

[61], and a diffusion length is around 2–4 nm [62] or even shorter (0.5–1.5 nm [63]). Consequently, the very thin hematite coating on SnO_2 grains which was obtained at a short deposition time (<60 min) is not assured a good light absorption. In turn, the thick hematite films which were grown at large deposition time (>60 min) hamper the hole diffusion to the photoelectrode surface.

The photoelectrodes grown for 60 min have the highest photocurrent response because they possess the most favorable thickness of hematite coating for light absorption and hole diffusion among all obtained photoelectrodes. Their hematite coating on individual grains reaches the thickness (~50 nm) comparable with an optical thickness reported for hematite and, at the same time, is thinner than coatings of other photoelectrodes grown at larger deposition time (>60 min). This combination assures their good PEC-performance.

The data of linear sweep voltammetry typical for the hematite photoelectrode grown for 60 min and exposing the highest photocurrent (4.79 mA/cm² at 1.23 V vs. RHE) are presented in Fig. 6 (curves 1–3). The inset in Fig. 6 shows the photocurrent recorded for the bare substrate (the ceramic substrate not covered by hematite) under chopped blue LED's light. As seen, the photocurrent for the bare substrate is about 18 $\mu\text{A cm}^{-2}$ at 1.23 V vs RHE that is negligible in comparison with the photocurrent showed by the hematite photoelectrode. This shows that the PEC performances of the reported herein photoelectrodes are related mainly to their hematite coating.

Under chopped blue light (curve 2 in Fig. 6) the photoelectrode shows higher photocurrent (5.2 mA/cm² at 1.23 V vs. RHE) than in the case when blue light is kept permanently turned on (curve 3 in Fig. 6). The observed difference in photocurrent values is probably related mostly to the effects of hole accumulation on the hematite surface. This supposition follows from the behavior of photocurrent-time dependency recorded at a fixed potential of 1.23 V vs. RHE under the radiation of the AM1.5G solar simulator (Fig. 7a). As seen in Fig. 7a, the photocurrent under the solar radiation is 0.38 mA/cm² at the beginning of the record and then decreases with time for 15 min up to 82.3% of its initial value. However, after this, the photocurrent recovers up to 96.6% of its initial value after the rest under dark conditions for 14 min during which the accumulated charge has been partially dissipated (Fig. 7a). The dark current in the hematite photoelectrode is about 0.0037 mA/cm² (Fig. 7a). Under the real sun the photocurrent is 0.41 mA/cm² at 1.23 V

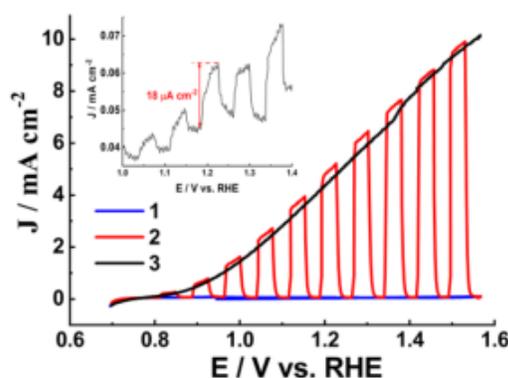


Fig. 6. Cyclic voltammetry (scan rate 2.5 mV s⁻¹; 0.1 M NaOH electrolyte) for a hematite photoelectrode grown for 60min. Curves were recorded at the increase of potential under dark condition (curve 1), under chopped blue LED's light (curve 2), and when blue light is kept permanently turned on (curve 3). The inset shows the photocurrent for bare ceramic substrate recorded at the increase of potential under chopped blue LED's light. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

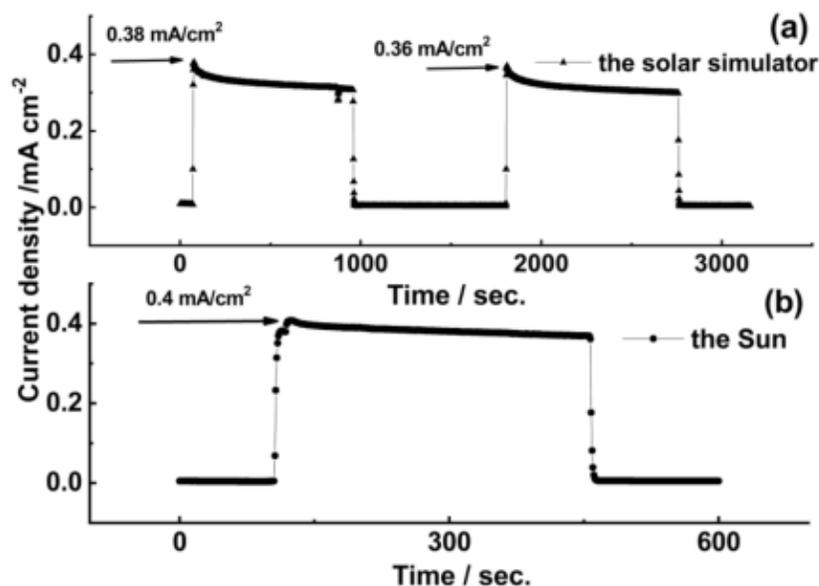


Fig. 7. Photocurrent-time dependency recorded at 1.23V vs RHE in 0.1 M NaOH electrolyte for the photoelectrode grown for 60 min under (a) the AM1.5G- and (b) the Sun-radiation alternating with dark condition.

vs RHE (Fig. 7b). In this regard, it is important to point out that these PEC-parameters have been shown by unmodified hematite photoelectrode without any catalyst, and they are nevertheless comparable or higher than one reported for some modified hematite electrodes [37, 64].

3.3. Electrochemical impedance measurements

The porous ceramic substrate without hematite film was immersed into 0.1 M NaOH and impedance data recorded from 1000 Hz to 0.01 Hz with amplitude 10 mV at 1.0 V vs. RHE. The porous nature of the

ceramics is revealed in a relatively high capacitance. The data conforms approximately to a simple RC equivalent circuit but is modelled here with a transmission line model to allow comparison to the hematite coated electrodes. The transmission line model uses the Bisquert#3 element [65] with a resistor R2 in series to represent contributions from solution resistance. The transmission line (see Fig. 8a) has a set of elements R1 (resistivity in the ceramic substrate), a set of elements R3 (interfacial electron transfer resistance), and a set of capacitors (lumped to C_{total} to represent total interfacial capacitance). The key parameters for the bare electrode are $R2 = 11.2 \Omega$ and $C_{total} = 23.9 \text{ mF}$. The resulting time constant for charging of the interface can be calculated as

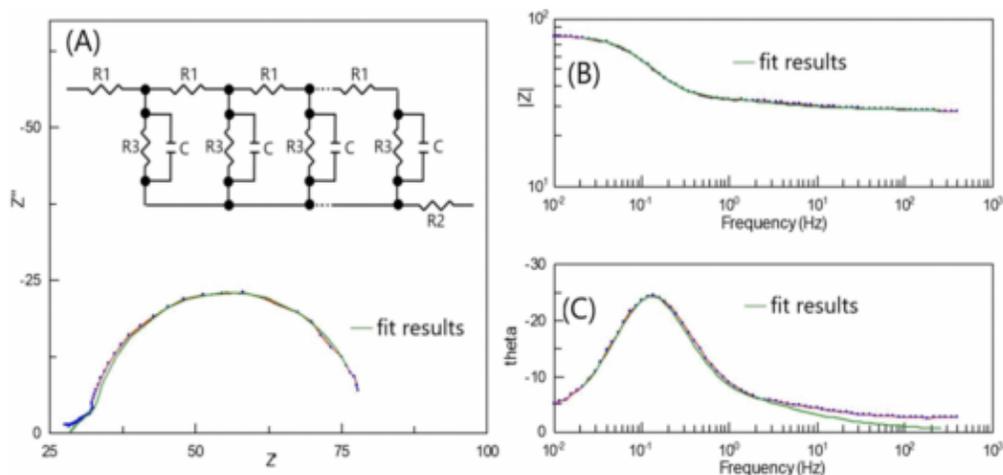


Fig. 8. Photoelectrochemical impedance data recorded at 1.23V vs RHE in 0.1 M NaOH electrolyte for the photoelectrode grown for 60 min under LED illumination. (A) Nyquist plot and equivalent circuit (transmission line based on model Bisquert#3); (B, C) Bode plots. The experimental data are presented by blue dots with a red line and fitting results—by a green line. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

$\tau = R2 \times C_{total} = 0.27$ s. As a result, high frequency information for the hematite films cannot be obtained, but nevertheless clear impedance data for illuminated hematite samples are obtained.

Fig. 8a shows the impedance data represented as Nyquist plot recorded for the hematite photoelectrodes grown at 60 min time of precursor deposition (in 0.1 M NaOH, 10 mV amplitude, LED illuminated at $\lambda = 455$ nm, applied potential 1.0 V vs. RHE). These data represent experimental data (black) and their fitting (green) to the equivalent circuit model shown in Fig. 8a. There are three frequency regions: (I) in the high frequency region only the series resistor R2 is detected; (II) in the middle frequency range the porous ceramic is charged up which leads to transmission line behavior represented by R1 and C; (III) in the low frequency range the hematite photoactivity is detected as a semi-circle with R3 representing charge transfer and C representing the total interfacial capacitance (ceramic and hematite together) [66–69]. Water oxidation is the photo-reaction taking place at the interface of the hematite coating and electrolyte. As seen in Table 1 with the fitting results, all three photoelectrodes grown at 10 min, 60 min, and at 90 min have increases R2 resistors compared to the R2 value for the bare ceramic. This may be linked to hematite reducing the pore size and therefore increasing the impedance between the ceramic and the surrounding solution. Data for the hematite coatings in the transition line model compare well with the data for bare ceramic substrate. Values for R1 show a slight decrease whereas C_{total} shows an increase linked to the higher active surface area with illuminated hematite. The charge transfer resistor R3 is very high for bare ceramic, but then decreases with hematite deposition, which is associated with improved oxygen evolution.

The estimation of the flat band potential for the hematite photoanode grown at 60 min deposition were attempted from the Mott-Schottky analysis (without illumination using 10 Hz frequency). The flat band potential is obtained as -0.68 V vs SHE or -0.32 V vs RHE, which agrees with the literature data, which is generally cited in the range from -0.77 V to -0.43 V vs SHE for undoped hematite [69–73]. However, due to the time constant for interfacial charging this value may predominantly reflect the flat band potential for the SnO_2 ceramic substrate [74,75]. Due to these complexities in the presence of the porous substrate combined with porous hematite deposit, calculation of donor concentration data was not attempted.

4. Conclusion

Hematite photoanodes grown by the MO-CVD technique onto $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ceramics acting as high-porous and conductive substrate are reported. The presence of hematite in rhombohedral phase is confirmed by XRD analysis. The XPS analysis shows the presence of Fe^{3+} species on the photoelectrode surface and the absence of the Sn-doping on hematite coating. The PEC-performance of the photoelectrodes strongly depends on deposition time of hematite precursor. The highest photocurrent (in 0.1 M NaOH; 4.79 mA/cm² at 1.23 V vs RHE under blue light of Thorlabs LED M455L2) is observed in the photoanode grown for 60 min. Under radiation of real sunlight and the solar simulator (AM1.5G, 79.1 mW/cm²), the photoelectrodes exhibits 0.41 and 0.38 mA/cm² at 1.23 V vs RHE, respectively.

The thickness of the photocatalytic layer (SnO_2 -grains covered by hematite) does not notably change in the photoelectrodes grown at deposition time varying from 10 to 90 min and remains close to 5 μm . Therefore, it can be concluded that (i) the depth of precursor penetration into the ceramic substrate is mainly determined by ceramics morphology (porosity and grain size); (ii) an alteration in the PEC-performance of the photoelectrodes grown at different deposition time of precursor is related to the different thickness of hematite coating on individual grains. For the photoelectrodes showing the highest photocurrent, this thickness is less than 50 nm.

The good PEC-performance of obtained photoanodes results from their specific architecture: thin Fe_2O_3 -coating with the thickness of 50

Table 1

The fitting results of EIS data for the hematite photoelectrodes (in 0.1 M NaOH, 10 mV amplitude, LED illuminated at $\lambda = 455$ nm, applied potential 1.0 V vs. RHE, in brackets fitting error in %).

Photoelectrode	R1/Ohm	R2/Ohm	R3/Ohm	C_{total}/mF
#0 (bare ceramic)	26.6 (4%)	11.2 (1%)	8180 (30%)	23.9 (1%)
#1 (10 min)	27 (3%)	29.8 (1%)	94.7 (1%)	39.1 (1%)
#2 (60 min)	14.6 (4%)	28.2 (1%)	45.8 (1%)	41.4 (2%)
#3 (90 min)	15.9 (3%)	25.2 (1%)	47.4 (1%)	37.2 (1%)

nm or less is deposited on conductive SnO_2 -grains forming the active photoactive layer into the ceramic substrate up to 5 μm depth, while connected SnO_2 -grains are forming a conductive path for electrons. This architecture assures favorable conditions for hole diffusion in hematite to the electrolyte and good light harvesting at the same time. The further engineering of ceramic substrates can improve the PEC-performance of such hematite photoelectrodes, the development of which is a promising path to make large-area photoelectrodes for practical application.

CRediT authorship contribution statement

Alexander N. Bondarchuk: Conceptualization, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Funding acquisition. **Iván Corrales-Mendoza:** Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Frank Marken:** Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Luis Á. Arellanes-Mendoza:** Investigation, Writing - review & editing. **Josué A. Aguilar-Martínez:** Investigation, Writing - review & editing. **L.G. Silva-Vidaurre:** Investigation, Writing - review & editing. **Gonzalo Curiel-Olivares:** Investigation, Writing - review & editing. **F. Montejo-Alvaro:** Investigation, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors thank Prof. L. Peter for his help and useful discussion of the EIS-data. This work was supported by the National Science and Technology Council of Mexico (CONACYT), grant # A1-S-20353. FMA acknowledges PRODEP for his Postdoctoral Fellowship to conduct this research.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110886>.

References

- [1] L.M. Peter, Photoelectrochemical water splitting, *A Status Assessment*, *Electroanalysis* 27 (2015) 864–871.
- [2] Y.A. Shaban, Electrochemical water splitting, in: R. Boddula Inamuddin, A.M. Asiri (Eds.), *Methods for Electrochemicals*, Springer International Publishing, 2020, pp. 353–374.
- [3] T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for water splitting: recent advances and future prospects, *ACS Energy Lett* 4 (2019) 542–547.
- [4] Y. He, T. Hamann, D. Wang, Thin film photoelectrodes for solar water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2182–2215.
- [5] D.K. Lee, D. Lee, M.A. Lumley, K.S. Choi, Progress on ternary oxide-based photoanodes for use in photoelectrochemical cells for solar water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2126–2157.
- [6] F.F. Dias, D. Ivanov, F. Santos, J. Azevedo, A. Mendes, Synthesis of host-guest hematite photoelectrodes for solar water splitting, *ChemNanoMat* 5 (2019) 911–920.

PHOTOELECTROCHEMICAL WATER SPLITTING BY PHOTOELECTRODES GROWN ON SnO_2 CERAMICS

Alexander N. Bondarchuk^a, Iván Corrales-Mendoza^a, Sergio A. Tomás^b
Luis Á. Arellanes-Mendoza^a, Frank Marken^c

^aUniversidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán 69000, Oaxaca, México,
alexbondua@yahoo.com

^bDepartamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., A.P.
14-740, Ciudad de México, 07360, México

^cDepartment of Chemistry, University of Bath, Claverton Down, Bath BA2 7AY, UK

The observed trends in today's world clearly show that humanity stands at the threshold of an energy revolution that will initiate the domination of renewable sources of energy in everyday life. The depletion of petroleum and gas fields, a grave deterioration of the environment and the resulting global warming make this an inevitable reality.

Photoelectrochemical (PEC) water splitting using solar energy is a highly promising technology to produce hydrogen as an environmentally friendly and renewable fuel with high-energy density (120-142 MJ/kg). During this process, the decomposition of H_2O molecules into H_2 and O_2 occurs on the photocatalytic structures of photoelectrode under solar light. Hydrogen generation by this method was successfully tested in many labs. However, PEC water splitting on an industrial level requires the development of photoelectrodes which are relatively cheap in their large-scale production, environment-friendly and have a solar-to-hydrogen efficiency 10% or higher. To the best of our knowledge, this target has not been reached yet and is an ongoing challenge for many researchers.

In this work, we report about low-cost hematite (Fe_2O_3) and bismuth vanadate (BiVO_4) photoelectrodes with a relatively high PEC performance grown on conductive and high-porous SnO_2 -ceramics acting as a substrate to host photocatalytic coating. The Fe_2O_3 -electrodes, ceramic substrate and the Ag-contact electrodes were prepared as was described in [1]. The BiVO_4 -coating on the ceramic substrate was formed by the deposition of the BiVO_4 -precursor delivered to the substrate in air-flow as a nebulized aerosol at room temperature and subsequent heat treatment in air at 700°C for 1 h. The preparation of BiVO_4 -precursor was reported in [2].

The novelty of our approach consists in using easy-to-fabricate, conductive, and porous volume ceramics as substrate to host the Fe_2O_3 or BiVO_4 -coating that results in the high PEC performance of such photoelectrodes (Fig.1). For the hematite photoelectrode reported here the photocurrent density of 2.8 mA cm^{-2} is achieved, and 1.1 mA cm^{-2} for the BiVO_4 photoanode at 1.23 V vs. RHE (reversible hydrogen electrode) in aqueous 0.1 M NaOH electrolyte under LED illumination (Thorlabs M455L2, $\lambda = 455 \text{ nm}$). These photocurrents are observed for unmodified photoelectrodes without adding a surface catalyst. The obtained results suggest that the relatively high PEC performance of reported photoelectrode is a result of using conductive and porous ceramic substrates to host photocatalytic coating.

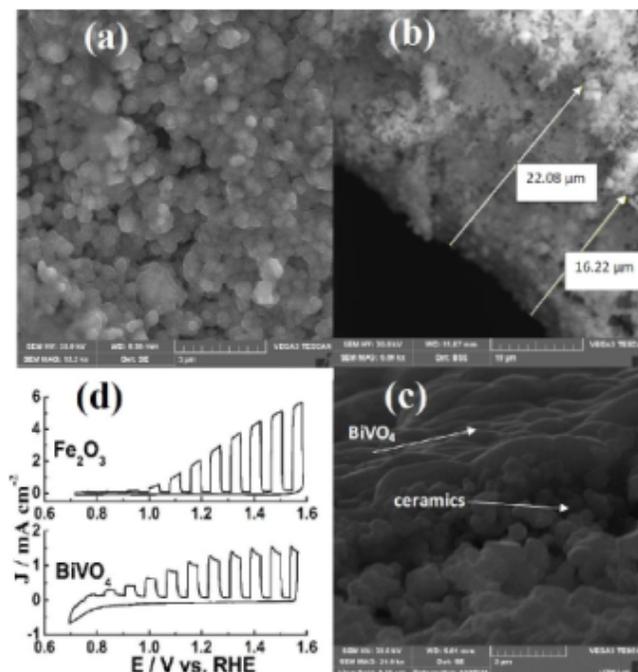


Fig.1. SEM micrographs of the Fe_2O_3 - and BiVO_4 -photoelectrodes: a) front view and (b) the cross-section of Fe_2O_3 -coating; (c) the cross-section of BiVO_4 -coating; (d) Cyclic voltammety under chopped blue light ($\lambda=455$ nm, 0.03 Hz) at increase potential and in the dark at decrease potential.

The porosity of the used SnO_2 -based ceramics allows some permeation of the precursors into substrate and 3D-growth of the photoactive layer (SnO_2 -grains covered by BiVO_4 or Fe_2O_3) to a depth of several micrometers (Fig.1b). At the same time, the thickness of the photocatalytic coating on individual grains is sufficiently thin (about 100-200 nm), which is favorable for charge diffusion to a material surface. In addition, the small size of ceramic grains (200-500 nm) is comparable to wavelengths of visible solar radiation (360-740 nm) and therefore, such 3D relief of a photoelectrode surface creates a good condition for a strong harvesting of light. The conductive bulk ceramics of substrate formed by the connecting SnO_2 -grains create favorable conditions for charge separation and electron transport to an external electric circuit. This architecture of the photoactive layer assures a good light absorption and electron harvesting, which results in a good PEC performance of the bulk ceramic photoanode.

Acknowledgements. This study was supported by the CONACYT-Mexico (project #A1-S-20353).

[1] Bondarchuk A.N, Corrales-Mendoza I, Tomas S.A., Marken F. A hematite photoelectrode grown on porous and conductive SnO_2 ceramics for solar-driven water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*. Vol.44. (2019). P. 19667-19675.

[2] Bondarchuk A.N, Marken F., Peter L.M., Rymansai Z., Irvani P. Preparation of the BiVO_4 film photoelectrode by a printer. VII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors. Book of Abstracts. (Dnipro, Ukraine, 26-30 September 2016). P. 265-266.

IV Всеукраїнська науково-практична конференція
 «ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ СУЧАСНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ, ІНФОРМАЦІЙНИХ ТА
 КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ» MEICS-2019
 27-29 листопада 2019 р., Дніпро, Україна