



**DESARROLLO DE FOTOELECTRODOS DE DELAFOSITA (CuFeO₂) PARA LA
FOTOELECTRÓLISIS DEL AGUA.**

Michael Edwin Valencia Garcia

Trabajo de grado para obtención del título de ingeniero de materiales

Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, PhD

Franky Bedoya Lora

Centro de investigación, innovación y desarrollo de materiales

CIDEMAT

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería

Departamento de Ingeniería de Materiales

Ingeniería de materiales

Medellín

2023

Cita	Valencia Garcia
Referencia Estilo IEEE (2020)	M. E. Valencia Garcia, “Desarrollo de fotoelectrodos de delafosita para la fotoelectrólisis del agua”. Trabajo de grado, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín , 2023.



Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria y Agradecimientos

Durante esta maravillosa experiencia y tiempo en la universidad, me he encontrado con personas que me inspiran, apoyan, transforman, motivan y me dieron la confianza, quiero dedicar y agradecer a todas las personas que me tope durante esta etapa.

A mi ángel, mi madre, gracias por ser mi mayor inspiración para continuar, dar lo mejor de mí y amar lo que hago, estoy seguro de que el amor trasciende. A mi padre por darme el valor y coraje de enfrentarme a los problemas, a mi hermano que me ha enseñado a luchar por mis sueños.

Al PhD. Franky Bedoya Lora por brindarme las herramientas y tener la paciencia de guiarme durante el proyecto, gracias por dedicar el tiempo, conocimientos e indicaciones que me ayudaron a crecer profesional y personalmente.

Gracias al PhD. Jorge Andrés Calderón por darme la oportunidad y confiar en mí, por su acompañamiento y apoyo durante el proyecto, además, por ser mi mentor durante tantos años en el grupo CIDEMAT.

Al grupo CIDEMAT por brindarme un espacio de calidad y de desarrollo profesional, a mis compañeros Nathaly Arias, Manuel Zapata, Marllory Isaza, Santiago Cartagena y Yineth Galíndez, que hicieron de mi estadía muy gratificante y cargado de aprendizajes.

A mis compañeros Juan Diego Arias, Mariana Ramírez, Mariana Giraldo, Carolina Jiménez, Juan David Gómez, Yesenia Gómez, Santiago Soto y a todos mis compañeros que me encontraba constantemente en los pasillos y aulas, hicieron que esta etapa fuera muy enriquecedora y cargada de felicidad.

Finalmente, al programa SÉNECA por la financiación y soporte para el desarrollo de proyectos que impulsan el desarrollo del país.

CONTENIDO

RESUMEN	13
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUCCIÓN.....	17
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	21
3. OBJETIVOS	23
3.1. Objetivo general	23
3.2. Objetivos específicos.....	23
4. MARCO TEÓRICO	24
4.1. Espray pirólisis.....	26
4.1.1. Sustrato	27
4.1.2. Precursores, solventes y aditivos	28
4.1.3. Crecimiento de capa en el proceso de espray pirólisis	30
4.2. Delafosita (CuFeO_2).....	31
4.2.1. Problemas al trabajar con delafosita (CuFeO_2).....	32
4.2.2. Alternativas para mejorar las propiedades de la delafosita (CuFeO_2)	33
4.3. Eficiencia de transferencia de carga.....	33
4.3.1. Técnicas fotoelectroquímicas para la medida de la eficiencia de transferencia de carga interfacial	34
4.3.1.1. Espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS)	35
4.3.1.1.1. Cálculo de la eficiencia de transferencia de carga interfacial:	35
4.3.1.2. Espectroscopia fotocorriente modulada por intensidad (IMPS).....	36
4.3.1.2.1. Cálculo de la eficiencia de transferencia de carga interfacial en IMPS:.....	37

5. METODOLOGÍA	38
5.1. Fase primaria: parámetros del proceso y precursores de partida.	38
5.1.1. Sustrato:	38
5.1.2. Precursores de la delafosita:	38
5.1.3. Precursores para los elementos dopantes:	39
5.1.4. Solución:	40
5.1.5. Equipo de spray pirólisis:.....	40
5.2. Fase secundaria: experimentación con parámetros y ajustes del proceso.	40
5.2.1. Preparación de solución precursora.....	41
5.2.2. Preparación sustratos (FTO)	41
5.2.3. Tratamiento térmico:	41
5.3. Fase terciaria: Caracterización	43
5.3.1. Spray pirólisis:.....	43
5.3.2. Microscopia óptica	44
5.3.3. Espectroscopía Raman.....	44
5.3.4. Difracción de rayos X (DRX)	44
5.3.5. SEM-EDX.....	44
5.3.6. Medidas fotoelectroquímicas	45
5.3.6.1. Celda fotoelectroquímica.....	45
5.3.6.2. Voltámetrias cíclica (CV).....	46
5.3.6.3. Cronoamperometría (CA).....	46
5.3.6.4. Cronoamperometría (CA).....	47
5.3.6.5. Espectroscopia de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS).....	47
5.3.6.6. Espectroscopía de Intensidad modulada (IMPS)	47
6. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	48

6.1.	Parte I: síntesis a una concentración de 0,2 M de cobre y 0,2 M de hierro.	48
6.1.1.	Tratamiento térmico en horno tubular.	49
6.1.2.	Número de pasadas por el sustrato y concentración de solución para el spray pirólisis. 53	
6.2.	Parte II: síntesis a partir de una concentración de 0,8 M de cobre y 0,2 M de hierro.....	59
6.2.1.	Influencia de la adición de etanol y etilenglicol al solvente.	60
6.2.2.	Fotoelectrodo base delafosita (CFOSP):	63
6.3.	Parte III: dopaje con elementos.....	69
6.3.1.	Dopaje con níquel.....	70
6.3.2.	Dopaje con estaño	72
6.3.3.	Dopaje con cobalto.....	75
6.3.4.	Dopaje con cerio	80
6.4.	Parte IV: Comparación fotoelectrodos sintetizados	85
6.5.	Parte V: Eficiencia de transferencia de carga por métodos fotoelectroquímicos de PEIS e IMPS. 87	
7.	CONCLUSIONES	90
8.	RECOMENDACIONES.....	93
9.	REFERENCIAS.....	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del vidrio conductor utilizado como sustrato (FTO). [27]	27
Tabla 2. Parámetros en el equipo de espray pirólisis. [22]	30
Tabla 3. Variación de la resistencia del sustrato FTO a diferentes temperaturas y tiempos de recocido.....	51
Tabla 4. EDS de muestra elaboradas con 0.2 M Cu y 0.2 M Fe.	59
Tabla 5. Promedio de medidas del ángulo de contacto.	62
Tabla 7. Porcentaje atómico de muestra (CFOSP) a una concentración de cobre de 0.8M y hierro de 0.2 M, con tratamiento térmico 600°C por 5 min.....	66
Tabla 8. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con níquel.....	70
Tabla 9. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con estaño.....	73
Tabla 10. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con cobalto.....	75
Tabla 11. Porcentaje en peso y atómico del análisis EDS a la muestra con 3 % de cobalto	79
Tabla 12. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con cerio.	80
Tabla 13. Porcentaje en peso y atómico del análisis EDS a la muestra con 5 % de cerio.....	84

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Datos de producción de hidrogeno a partir de materiales con bajo impacto de huella de carbono hasta el año 2019 y proyección hasta el 2030. [17]	24
Fig. 2. Funcionamiento del fotocátodo en un sistema PEC. [20].....	26
Fig. 3. Diagrama de los componentes para la síntesis por espray pirólisis. [22] [28].....	29
Fig. 4. Molécula del etilenglicol.....	30
Fig. 5. Mecanismo general de la transformación del precursor líquido a una capa sólida. [32] ...	31
Fig. 6. Cristalización de la delafosita en forma: A) Romboédrica (3R) y B) Hexagonal (2). [35]	32
Fig. 7. a) Espectro PEIS. b) Deconvolución del espectro PEIS. [21], [40]	36
Fig. 8. a) Espectro IMPS y circuito eléctrico equivalente. b) Deconvolución de constantes de tiempo de los espectros de admitancia (DTA) de IMPS. [40]	37
Fig. 9. Esquema general del equipo de espray pirólisis. [6]	40
Fig. 10. Imágenes del horno tubular y muestras de fotoelectrodos fabricados por espray pirólisis en portamuestras de cuarzo.....	42
Fig. 11. Tratamiento térmico de las muestras del material sintetizado por espray pirólisis sobre FTO, a diferentes tiempos de recocido. (Rojo= 5 minutos, Azul = 60 minutos)	43
Fig. 12. Movimiento manual del brazo de manera horizontal en el equipo de espray pirólisis.....	44
Fig. 13. Celda fotoelectroquímica para el montaje experimental del presente trabajo.	46
Fig. 14 Fotografías de fotoelectrodos fabricados a diferente número de pasadas con relación molar Fe:Cu respectivamente 1:1	49
Fig. 15. Micrografías de muestras realizadas a 650 ° C con concentración de 0,2 M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con solvente agua desionizada. A) 10X B) 20X C) 50X	51
Fig. 16. Imágenes SEM de fotoelectrodo desarrollado por espray pirólisis sin tratamiento térmico a: A) X100, B) X1000, C) X10000 y D) X50000.	52
Fig. 17. Imágenes SEM de fotoelectrodo desarrollado por espray pirólisis y posterior tratamiento térmico a 600°C en atmosfera de argón en el horno tubular por 5 min de recocido a: A) X100, B) X1000, C) X10000 y D) X50000.	53
Fig. 18 Raman de fotoelectrodos con 10, 15, 20, 25 y 30 capas A) sin tratamiento térmico B) con tratamiento térmico a 600 °C por 5 horas.	55

Fig. 19. Micrografías de muestras realizadas a 600°C con concentración de 0,2 M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con solvente agua desionizada. A) 5X B) 10X C) 20X D) 50X.....	56
Fig. 20. Fotocorriente medida a los fotoelectrodos elaborados por spray pirólisis con 10, 15, 20, 25 y 30 pasadas con concentración molar Fe:Cu de 1:1: A) sin tratamiento térmico B) con tratamiento térmico en atmósfera de argón a 600 °C por 5 horas.	57
Fig. 21. Fotocorriente al lado anódico (azul) y catódico (rojo) de fotoelectrodo elaborado por Espray pirólisis con 20 pasadas.....	58
Fig. 22. EDS de fotoelectrodo con 30 pasadas y tratamiento térmico de 600°C por 5 horas.	59
Fig. 23. Micrografías de muestras con tratamiento térmico a 600°C por 5 minutos, con concentración de 0,8 M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con solvente agua desionizada. A) 5X B) 10X C) 20X D) 50X.....	60
Fig. 24. Micrografías de muestras realizadas a 600°C con concentración de 0,8M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con agua desionizada (70% V) y etanol(30% V) como solvente. A) 5X B) 10X C) 20X D) 50X.	62
Fig. 25. Imágenes tomadas para la medida del ángulo de contacto con solvente de: A) Agua desionizada y B) Agua desionizada, etanol y etilenglicol.	62
Fig. 26. Fotografía de fotoelectrodo CFOSP.	63
Fig. 27. Micrografías de muestras con tratamiento térmico a 600°C por 5 min, con concentración de 0,8 M Cu y 0,2 M Fe, sobre FTO con agua desionizada (69,5 % V) , etanol (29,5% V) y etilenglicol (1% V) como solvente. A) 5X B) 10X C) 20X D) y 50X.	64
Fig. 28. Raman de fotoelectrodo 30 pasadas, con 0.8M Cu y 0.2M Fe , con tratamiento térmico a 600 °C por 5 min.	66
Fig. 29. DRX de muestra obtenida con 0.8 M Cu, 0.2 M Fe en relación Fe:Cu 1:4, con tratamiento térmico 600°C por 15 minutos (Blanco = FTO).	66
Fig. 30. Mapeo elemental de muestra (CFOSP) realizada a una concentración de cobre de 0.8M y hierro de 0.2M, con tratamiento térmico a 600°C por 5 minutos.	66
Fig. 31. SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos. A) X1000 y B) X10000	67
Fig. 32. Medidas del espesor de capa a fotoelectrodo CFOSP por medio de SEM a X50.000	67
Fig. 33. Fotocorriente de fotoelectrodos sintetizados por espray pirólisis sin dopar con solución de agua desionizada, etanol y etilenglicol a 0.2 M Fe y 0.8 M Cu.	68

Fig. 34. Cronoamperometría de fotoelectrodos sin dopar con solución precursora base 0,8M Cu y 0,2M Fe.....	69
Fig. 35. Espectros Raman fotoelectrodos CFOSP dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de níquel.	71
Fig. 36. Fotocorriente de fotoelectrodos CFOSP dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de níquel.	71
Fig. 37. Cronoamperometría de muestras dopadas con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de níquel.	72
Fig. 38. Espectros Raman fotoelectrodos CFOPS dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de estaño.	73
Fig. 39. Fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de estaño.	75
Fig. 40. Cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de estaño.	75
Fig. 41. Espectros Raman fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cobalto.....	76
Fig. 42. Fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cobalto.....	77
Fig. 43. Cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cobalto.....	78
Fig. 44. Mapeo elemental de muestra de CFO con 5 % atómico de cobalto a X10000.....	79
Fig. 45. SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos dopado con 3 % atómico de cobalto. A) X1000 y B) X10000	80
Fig. 46. Espectro Raman de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cerio.....	81
Fig. 47. Fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cerio.	82
Fig. 48. Cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cerio.....	82
Fig. 49. Mapeo elemental de muestra de CFO con 5 % atómico de cerio a X10000.....	84

Fig. 50. SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos dopado con 5 % atómico de cerio. A) X1000 y B) X10000.....	84
Fig. 51. Comparación de fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 % atómico de estaño (Morado), 3 % atómico de cobalto (azul celeste), 3 % atómico de níquel (naranja) , 5 % atómico de cerio (rosa) y no dopado.....	85
Fig. 52. Comparación de cronoamperometrías de fotoelectrodos dopados con 3 % atómico de cobalto (azul celeste), 3 % atómico de níquel (naranja) y 5 % atómico de cerio (rosa).	86
Fig. 53. Gráfico de Nyquist del espectro IMPS en la muestra de CFOSP_D5Ce en 1M NaOH a 0.08 W cm ⁻² de iluminación LED azul a -0.2 V vs RHE.....	88
Fig. 54. Gráfico de Nyquist del espectro PEIS en la muestra de CFOSP_D5Ce en 1M NaOH a 0.08 W cm ⁻² de iluminación LED azul a -0.15 V vs RHE y -0.2 V vs RHE	89

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

PEC - Celdas fotoelectroquímicas

PEIS - Espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica

IMPS - Espectroscopia fotocorriente modulada por intensidad

CuFeO_2 - Delafosita

CV - Voltámétrías cíclicas

CA - Cronoamperometría

SEM - Microscopia electrónica de barrido

EDS – Análisis elemental

DRX - Difracción de rayos-X

CFO - Delafosita

CFOSP – Electrodo en base delafosita desarrollado por spray pirólisis

FTO - Óxido de estaño dopado con flúor

ITO - Óxido de indio estaño

RESUMEN

Actualmente el diseño de sistemas de celdas fotoelectroquímicas (PEC) es de interés para una producción de hidrogeno de manera eficiente y de bajo costo. Dicha tecnología involucra el desarrollo de fotoelectrodos que logren satisfacer las funciones a gran escala bajo ciertas condiciones de operación con buena fotocorriente y estabilidad.

En este trabajo se propone el desarrollo de fotoelectrodos en base delafosita (CuFeO_2), la delafosita es un material atractivo para la elaboración de fotoelectrodos debido a su buena estabilidad química y la excelente movilidad de los portadores de carga. Sin embargo, su desempeño se ve limitado porque exhibe una limitada fotocorriente; al presentar procesos de recombinación de carga que ocurren en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Por esta razón resulta atractivo el desarrollo y adición de elementos para la mejora de las propiedades fotoeléctricas de la delafosita para promover su posible aplicación como fotoelectrodo.

En este trabajo se logra establecer un método de fabricación por medio de espray pirólisis a 30 pasadas con una concentración de precursores de 0.2 M de hierro y 0.8 M de cobre, en un solvente de 69.5 % agua desionizada, 29.5 % etanol y 1 % etilenglicol observando una disminución de defectos en la superficie como posibles trampas en la caída de la fotocorriente. Además, en el ajuste del tratamiento térmico se encontró una mejora debido a la organización cristalográfica causada por el recocido en atmosfera de argón.

Los elementos metálicos añadidos como níquel, estaño, cobalto y cerio a diferentes porcentajes atómicos (at %) lograron una mejora en las propiedades fotoeléctricas y de estabilidad frente al fotoelectrodo con delafosita. La mejor fotocorriente obtenida fue de 0.038 mA cm^{-2} a -0.203 V vs RHE , obtenida con el material en base delafosita con cerio. Este resultado comparado a lo reportado en la literatura representa un 38 % aproximadamente del valor reportado con otro tipo de modificaciones en ambientes más controlados.

Algunos métodos como espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) y la espectroscopia de fotocorriente modulada por intensidad (IMPS) son usados para medir la eficiencia de transferencia de carga de los fotoelectrodos, los cuales, podrían ser utilizados para la caracterización de sistemas altamente eficientes a gran escala. El desempeño y el mecanismo de actuación de la delafosita como fotoelectrodo aún está en discusión por los diferentes autores que han trabajado con dicho material. El presente trabajo no es la excepción frente a los resultados encontrados en la caracterización, sin embargo, no se logró obtener gráficos estables para el cálculo de las eficiencias de transferencia de carga interfacial principalmente debido a la posible degradación de los fotoelectrodos, la descrita recombinación superficial, creación de estados superficiales y las bajas corrientes.

***Palabras clave* — semiconductor, dopaje, PEIS, IMPS, fotocorriente, fotoelectroquímica, fotoelectrodos, delafosita.**

ABSTRACT

Currently, the design of photoelectrochemical cell (PEC) systems is of interest for efficient and low-cost hydrogen production. This technology involves the development of photoelectrodes that can satisfy large-scale functions under certain operating conditions with good photocurrent and stability.

In this work we propose the development of delafosite (CuFeO_2) based photoelectrodes. Delafosite is an attractive material for the development of photoelectrodes due to its good chemical stability and excellent charge carrier mobility. However, its performance is limited because it exhibits limited photocurrent; as it presents charge recombination processes that occur at the interface between the electrode and the electrolyte. For this reason, it is attractive the development and addition of elements to improve the photoelectric properties of delafosite to promote its possible application as a photoelectrode.

In this work, it is possible to establish a fabrication method by pyrolysis spray at 30 passes with a precursor concentration of 0.2 M iron and 0.8 M copper, in a solvent of 69.5 % deionized water, 29.5 % ethanol and 1 % ethylene glycol, observing a decrease of defects on the surface as possible traps in the photocurrent drop. In addition, in the heat treatment setting an improvement was found due to the crystallographic organization caused by annealing in argon atmosphere.

The metallic elements added as nickel, tin, cobalt and cerium at different atomic percentages (at %) achieved an improvement in the photoelectric properties and stability against the photoelectrode with delafosite. The best photocurrent obtained was 0.038 mA cm^{-2} at -0.203 V vs RHE, obtained with the delafosite-based material with cerium. This result compared to what is reported in the literature represents approximately 38 % of the value reported with other types of modifications in more controlled environments.

Some methods such as photoelectrochemical impedance spectroscopy (PEIS) and intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) are used to measure the charge transfer efficiency of photoelectrodes, which could be used for the characterization of highly efficient large-scale systems. The performance and mechanism of action of delafosite as a photoelectrode is still under discussion by the different authors who have worked with this material. The present work is no exception to the results found in the characterization, however, it was not possible to obtain stable graphs for the calculation of the interfacial charge transfer efficiencies mainly due to the possible degradation of the photoelectrodes, the described surface recombination, creation of surface states and low currents.

Keywords - semiconductor, doping, PEIS, IMPS, photocurrent, photoelectrochemistry, photoelectrodes, delafosite.

1. INTRODUCCIÓN

El hidrogeno verde se ha posicionado en los últimos años como el eje central de investigaciones que buscan obtener hidrogeno con baja huella de carbono y con elementos de bajo costo, actualmente, en un estudio realizado en 2015 donde se compara el costo en la actualidad y a futuro de la producción de hidrogeno verde, la obtención por biomasa es la menos costosa actualmente, comparado a la obtención por electrolisis, debido a sobre costos en estudios, materia prima necesaria para su implementación, espacios de aplicación, entre otros factores. [1], [2]

A futuro, se visualiza que estos costos se disminuyan para ambos tipos de tecnologías, por un lado, se ha identificado que para controlar la producción de dióxido de carbono (CO₂) producto de los combustibles fósiles, se aplicaran impuestos según producción anual, además, las posibilidades de los costes de la electrólisis se reduzcan gracias a la innovación en el caso de las nuevas tecnologías e investigaciones que han desarrollado. [3]

Así mismo, hay que tener en cuenta que a medida que pasa el tiempo los países en desarrollo tendrán mayor participación en el consumo energético mundial, por lo tanto, se tienen que reestructurar las energías ahora aplicadas, los principales retos del desarrollo a futuro son las inversiones e incertidumbres económicas que se vienen presentando en los últimos años. [3], [4]

Se ha indicado que el hidrógeno verde no necesariamente suplirá la necesidad de combustible o reemplazará las fuentes existentes, pero, si puede aplicarse en casi el 100% de los siguientes sectores como: industria, transporte, calefacción y energía. [2]

Entre las tecnologías hasta ahora desarrolladas para la obtención del hidrogeno verde se encuentra la fotoelectrólisis del agua, esta consiste en utilizar un sistema fotocatalítico que captura la energía de la luz para producir la electrólisis del agua de manera directa. Esta tecnología se diferencia de la producción de hidrogeno mediante la producción de electricidad por un sistema fotovoltaico y su conexión a un electrolizador, el cual realiza la electrolisis del agua. El presente trabajo se centra

en el aprovechamiento de la luz solar para disociar directamente la molécula del agua y producir hidrogeno utilizando un material fotocatalítico como electrodo. [5]

El diseño de sistemas de celdas fotoelectroquímicas (PEC, por su sigla en inglés) es de mucho interés para producir hidrogeno de manera eficiente y de bajo costo. Dicha tecnología involucra el desarrollo de fotoelectrodos que logren satisfacer las funciones a gran escala bajo ciertas condiciones de operación con buena fotocorriente y estabilidad, adicionalmente, de esta tecnología se espera que en la producción de estos materiales sean a baja temperatura, por lo tanto, bajo consumo de energía. [5], [6]

Estos fotoelectrodos utilizados en los sistemas PEC, son elaborados con diferentes materiales semiconductores y bajo múltiples técnicas de síntesis, lo que ha generado gran interés en la comunidad científica para los múltiples resultados que se pueden encontrar en cuanto a la producción de hidrógeno verde, debido a que la formulación de un nuevo método implica el cambio o modificación de cualquier parámetro y análisis posterior. [7], [8]

Entre los principales semiconductores investigados para estos sistemas se encuentra el silicio en diferentes estructuras, los óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de wolframio, entre otros, que han demostrado estabilidad y una eficiencia alta de conversión, pero como es el caso de otros semiconductores, por ejemplo, el óxido de hierro-cobre, que ha logrado ser el objetivo de investigaciones. [9], [10]

La Delafosita (CuFeO_2) es un material que hace parte de la familia de los óxidos ternarios ABO_2 , este material es reconocido para la fabricación de fotoelectrodos, según se ha reportado en la literatura, el atractivo está en que se ha visto favorecido gracias a la abundancia de los materiales precursores para su síntesis, un band gap favorable de aproximadamente 1.5 eV, buena movilidad de los portadores de carga, excelente estabilidad en el tiempo y buena absorción de la luz. [11]–[13]

Sin embargo, presenta limitaciones para su implementación a gran escala, debido a una baja fotocorriente generada por efectos superficiales entre la interfase semiconductor-líquido. Además,

su desempeño se ve afectado porque exhibe una limitada fotocorriente; al presentar procesos de recombinación de carga que ocurren en la interfaz entre el electrodo y el electrolito, que evitan que sea escalable e implementada en nuevas tecnologías para la producción de hidrógeno. [11]–[13]

La síntesis y la modificación de este material como fotocátodo es una propuesta de interés, y ha sido objeto de diversas investigaciones que buscan el mejoramiento de su desempeño a través de mejoras en su estructura y composición; como dopaje, la adición de catalizadores, adición de elementos u otro tipo de modificaciones, que podrían tener efectos positivos en las propiedades fotoeléctricas.

Como se identificó, se ha reportado que la obtención de una capa de delafosita presenta gran dificultad, debido que, al preparar películas finas de fase pura con morfología controlada, se obtienen impurezas de fase binarias es un problema bien conocido. Por ejemplo, en el proceso de síntesis por sol-gel como mejora de la síntesis tradicional en estado sólido y electroquímica, esta síntesis requiere hasta seis pasos de recubrimiento y recocido para evitar la formación de fases binarias y producir películas finas con una absorción de luz optimizada, sin embargo, se ha reportado comportamientos anormales o formación de fases de comportamiento semiconductor tipo n, característico de fases de óxido. [9], [14], [15]

En las celdas fotoelectroquímicas, los semiconductores dopados se utilizan como electrodos en una celda solar para catalizar la reacción de fotoelectrólisis del agua, que convierte la luz solar en energía en forma de hidrógeno. Para esto el dopaje de elementos en la delafosita puede aumentar la absorción de luz, la conductividad y la estabilidad química del semiconductor en nuestro caso de la delafosita, lo que mejora su eficiencia en la conversión de energía solar.

Durante la búsqueda de la mejor opción para sintetizar y modificar este tipo de fotocátodos con base delafosita, se evidencia que hay vacíos en la información, se han generado diferentes opiniones que no son comparables entre los métodos fotoelectroquímicos, incluyendo los mecanismos por los cuales los fotoelectrodos de delafosita no alcanzan a cumplir su máximo rendimiento.

En los estudios presentados por diferentes autores, se destacan los de espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) y la espectroscopia de fotocorriente modulada por intensidad (IMPS). En dichos estudios se dice que hay recombinación superficial lo que provoca la caída del rendimiento, y por lo tanto, su posibilidad de aplicación. Se mencionan que el método de sol-gel causaba esta recombinación, pero Boudoire reconoce que esta recombinación no es exclusiva del método de síntesis, además, se recomienda continuar investigando y fortaleciendo los estudios alrededor de este material, para finalmente comprender el mecanismo de funcionamiento. [13], [16]

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La producción de hidrogeno se ha incentivado a nivel mundial gracias a su posibilidad de obtenerlo con baja huella de carbono, en estudios actuales y según reportes realizados, Colombia para el año 2050 tendrá el hidrogeno más barato de la región, a causa de, normativas que apoyan la transición energética, la apuesta al desarrollo de proyectos e investigaciones al interior del país, pilotos para la fabricación de hidrogeno verde, entre otros, lo que posiblemente logre incluir a Colombia como un país competitivo a nivel mundial. [17]

Los sistemas de hidrogeno verde son aquellos que tienen poca o baja huella de carbono, por lo contrario, a otros métodos de obtención del hidrogeno, este busca disminuir impacto y tener altas tasas de generación de hidrogeno aprovechable.

Las celdas fotoelectroquímicas (PEC) son un eje de la investigación en el hidrogeno verde, es actualmente el centro de desarrollo alrededor del aprovechamiento de la luz natural del sol, con el fin de dividir la molécula del agua en hidrogeno y oxígeno.

La delafosita (CuFeO_2) es un semiconductor utilizado para la fabricación de fotocátodos en sistemas PEC, este tiene buena estabilidad química, a diferencia de otro tipo de materiales semiconductores. De igual manera, se hace atractivo por: la abundancia de los materiales precursores para su síntesis, un band gap favorable de 1.5 eV, buena movilidad de los portadores de carga, excelente estabilidad en el tiempo y buena absorción de la luz. [9], [11], [13], [18]

No obstante, la delafosita presenta limitaciones como fotocátodo para su implementación a gran escala, debido a una baja fotocorriente generada por efectos superficiales en la interfase semiconductor-líquido, que evitan que sea escalable e implementada en nuevas tecnologías para la producción de hidrógeno. [13]

La síntesis y el dopaje de este material como fotocátodo es un reto en la actualidad, dicha búsqueda ha sido objeto de diversas investigaciones, a causa del mejoramiento de su desempeño a través de modificaciones en su estructura y composición; como el dopaje, la adición de catalizadores u otro tipo de modificaciones, que podrían tener efectos positivos en las propiedades fotoeléctricas.

El grupo CIDEMAT tiene como objetivo desarrollar investigaciones y proyectos en pro del hidrogeno verde y de las nuevas tecnologías que lo conllevan, por lo tanto, el actual proyecto hace parte de su misión y esta basado para que próximas generaciones, continúen evaluando métodos para el crecimiento del hidrogeno verde en Colombia. Además, el desarrollo de fotoelectrodos por espray pirólisis para sistemas PEC en el grupo, es un tema que se no se ha trabajado a profundidad, generando un reto adicional para comenzar con estos desarrollos.

A. Pregunta de investigación

¿Es posible mejorar la eficiencia de transferencia de carga interfacial de fotoelectrodos de delafosita mediante el dopaje con cationes metálicos y una adecuada síntesis para la correcta formación de la película fotoactiva mediante el método de espray pirólisis?

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Desarrollar fotoelectrodos de delafosita (CuFeO_2) dopados con níquel, cobalto, cerio y estaño, con el fin de obtener un electrodo con mayor fotocorriente y estabilidad para su posible aplicación en celdas fotoelectroquímicas, y su respectiva medición de eficiencias de transferencia de carga por métodos fotoelectroquímicos IMPS y PEIS.

3.2. Objetivos específicos

- Optimizar el método de síntesis de delafosita (CuFeO_2) usando espray pirólisis.
- Determinar el efecto del dopaje con níquel, cobalto, cerio y estaño, sobre las características y desempeño de fotoelectrodos de delafosita.
- Evaluar correctamente la eficiencia de transferencia de carga interfacial de fotoelectrodos de delafosita por métodos fotoelectroquímicos: espectroscopía de fotocorriente por intensidad modulada (IMPS) e impedancia fotoelectroquímica (PEIS).

4. MARCO TEÓRICO

La producción de hidrogeno verde para sistemas a gran escala, se ha caracterizado por su sostenibilidad y baja contaminación, todo esto gracias a su abundancia como elemento en el planeta, es renovable y su combustión es libre de gases contaminantes.

Según lo reportado en la Fig. 1 , la producción de hidrógeno a partir de tecnologías que tienen baja huella de carbono se ha mantenido sin un aumento considerable, sin embargo, con las nuevas investigaciones en este campo se puede lograr avances importantes en la implementación de esta tecnología verde, se proyecta que para el 2030 se multiplique hasta ocho veces la producción anual.

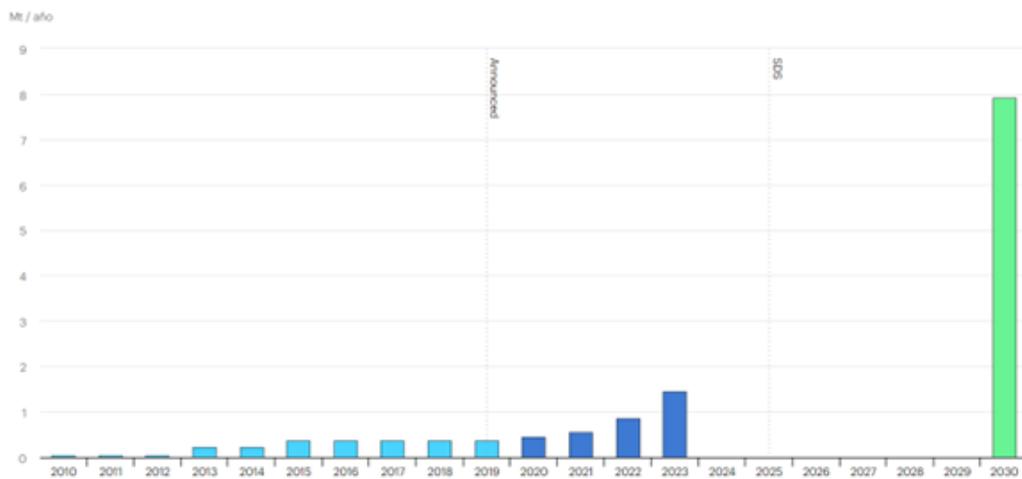
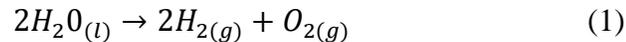


Fig. 1. Datos de producción de hidrogeno a partir de materiales con bajo impacto de huella de carbono hasta el año 2019 y proyección hasta el 2030. [17]

La electrólisis del agua popularmente llamada “water splitting” permite la generación de hidrógeno y oxígeno usando energía eléctrica, como se muestra en la ecuación (1). Un caso especial es la denominada foto-electrólisis, en la cual se realiza el mismo proceso, pero usando los fotones provenientes de la luz solar como fuente de energía. Los fotones son absorbidos por el material semiconductor que compone el fotoelectrodo y permite la generación de hidrógeno y oxígeno sobre

su superficie; este proceso también es conocido como fotocátalisis cuando se usan partículas en lugar de electrodos. [19]



En una celda fotoelectroquímica (PEC), la electrólisis del agua se lleva a cabo utilizando un semiconductor con características adecuadas, que le permite absorber fotones con energías superiores a su banda prohibida. El desarrollo de este tipo de celdas se remonta desde los 70's, a partir de esta década se han realizado múltiples investigaciones en el campo de los semiconductores utilizados, disposición de electrodos y tipos de electrodos. [7]

En la investigación de los sistemas PEC se ha encontrado que además de la producción de energía eléctrica por la reacción del semiconductor, hay generación de combustible aprovechable, por lo tanto, el uso de sistemas PEC presenta beneficios como:

- Posicionar fotoelectrodos en diferentes disposiciones para el máximo aprovechamiento de la luz solar
- Implementación de celdas con uno o dos fotoelectrodos
- Producir energía eléctrica y combustible verde aprovechable
- Los materiales para su implementación a gran escala son de bajo costo y fáciles de obtener

Estos dispositivos se encuentran en estado de investigación fundamental, pero en el ámbito del laboratorio ya han ofrecido eficiencias de conversión solar-hidrógeno del 16% (según datos de la Agencia Internacional de la Energía) y presentan un gran potencial debido a su bajo costo comparado con los sistemas de la tecnología convencional. [19], [20]

El funcionamiento básico de los sistemas PEC, se compone por un fotoelectrodo puede ser del tipo p o n y un contraelectrodo metálico (platino). En el laboratorio se le añade un electrodo de referencia (Ag/AgCl) para detectar reacciones medias y ventana óptica transparente que permite que la luz irradiada llegue al fotoelectrodo. [7], [18]

El fotoelectrodo del tipo n, en este tipo de fotoelectrodo los electrones se transmiten al fotoánodo, estos se transportan al contraelectrodo y los electrones fotogenerados se consumen para reducir el H^+ en H_2 en el cátodo, mientras que, el fotoelectrodo del tipo p los electrones fotogenerados se utilizan para reducir el H^+ en H_2 en el fotocátodo, transmitiendo electrones al electrolito como se observa en la Fig. 2. [20]

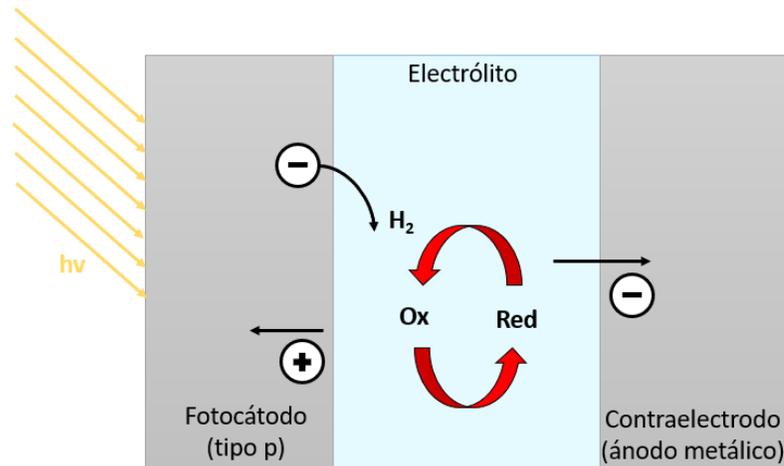


Fig. 2. Funcionamiento del fotocátodo en un sistema PEC. [20]

La implementación de semiconductores que sean eficientes, estables, con una alta fotocorriente, que se puedan sintetizar a partir de materiales baratos y no tóxicos, además, que sean escalables, ha desarrollado un sinnúmero de investigaciones con diferentes semiconductores aplicados a la producción de hidrógeno como el óxido de titanio, el óxido de tungsteno, delafosita, entre muchos otros. [21]

4.1. Espray pirólisis

La síntesis por espray pirólisis es un método utilizado actualmente para producir partículas o películas de manera controlada. Sin embargo, para la aplicación a gran escala o a nivel industrial se han encontrado retos en términos de productividad, haciendo que esta tecnología se desarrolle de manera lenta. Por esta razón, algunas empresas no han centrado su interés en esta, a excepción de Dupont, Degussa y Cabot. [15]

El spray pirólisis es una técnica que tiene unos puntos clave para tener en cuenta como lo son: precursores, sustrato, aditivos, gas portador, fuente de calor, entre otros. Una receta de la mezcla de estos elementos permite inventar un proceso de spray pirólisis nuevo, una vez fijadas las especificaciones del proceso como tal. [22]

4.1.1. Sustrato

Para el caso de los sustratos se ha visto investigaciones desarrolladas en base a sustratos metálicos como el platino, el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) , el óxido de indio estaño (ITO), sílice fundida , entre muchos otros. [9], [23]–[26] Cada sustrato tiene propiedades diferentes y ayudan a evaluar el material conductor para diferentes comportamientos, por ejemplo: los sustratos metálicos o sílice fundida permiten llegar a temperaturas altas en los tratamientos térmicos, pero, presentan altos costos y algunos de estos al no presentar transparencia limita la funcionalidad de las celdas ya que disminuyen el aprovechamiento de la luz solar.

Por otro lado, el vidrio conductor FTO como se observa en la Tabla 1, presenta transparencia, se pueden obtener comercialmente diferentes formas y tamaños, se ha implementado en anteriores investigaciones con el método de spray pirólisis en celdas fotoelectroquímicas con resultados positivos, presenta mejor resistencia química que el ITO, pero, este exhibe una temperatura de degradación menor que los sustratos metálicos o sílice fundida, este valor depende de la calidad del FTO como lo observamos. [23], [27]

Tabla 1. Propiedades del vidrio conductor utilizado como sustrato (FTO). [27]

Propiedad	Especificaciones
Composición elemental	Oxígeno Estaño Flúor
Resistencia	6-8 Ω , 7-10 Ω , 10-15 Ω , 15- 25 Ω , 58-72 Ω

Aplicaciones	Aplicación en celdas solares, experimentos fotoelectroquímicos y biológicos, sensores y soportes de catalizadores
Transparencia	Si
Estructura	Según se requiera se pueden tener diferentes tamaños y formas
Temperatura de degradación	Depende de la calidad del FTO

4.1.2. *Precursores, solventes y aditivos*

Como se observa en la Fig. 3, hay diferentes tipos de precursores que pueden usarse mediante la técnica de spray pirólisis, los compuestos orgánicos por su lado son los más comúnmente utilizados, la temperatura y solubilidad son un factor para definir el resultado final. Los compuestos metal-orgánicos, son utilizados para mejorar la volatilidad para su aplicación en deposición química asistida por aerosol. En los coloides es imprescindible el control de la porosidad para su aplicación final. [22]

Por otro lado, los solventes implementados son importantes ya que definen la viscosidad y la tensión superficial resultante en la formación de la partícula o película, a su vez estas dos propiedades son las que definen en términos la morfología y productividad del proceso. El agua exhibe una tensión superficial a 20 °C de 72.8 din/cm y el etanol a 20 °C de 22.3 din/cm, dado esto al modificar o mezclar entre solventes podemos obtener una tensión superficial optima que al depositar el líquido en la superficie del sustrato se formen películas.

Paloly en su investigación sobre la influencia de los solventes en spray pirólisis observa diferentes solventes como el agua y diferentes tipos de alcoholes entre estos el etanol, demuestra que al utilizar solventes alcohólicos favorece la cristalinidad comparada a las muestras con agua, estas últimas presentan mayor cantidad de defectos y morfologías esféricas. [22],[28]

En la revisión realizada por Dudita en 2012, se identificó que al modificar la tensión superficial del solvente en un proceso de spray pirólisis puede relacionarse a la formación de microgotas en la

superficie, por lo tanto, en la rugosidad de la película. La nucleación de partículas es menos aislada al disminuir la tensión superficial, mezclando alcoholes a las soluciones basadas en agua. [29]

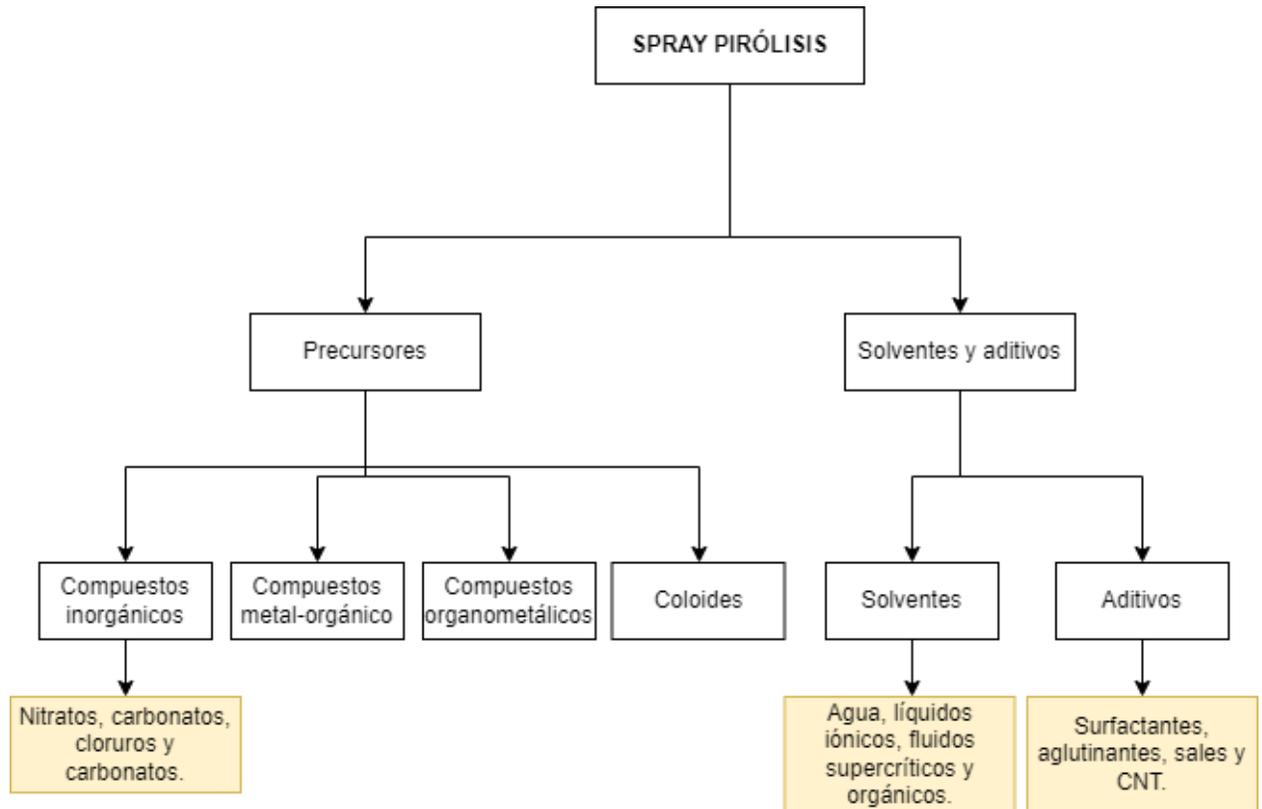


Fig. 3. Diagrama de los componentes para la síntesis por spray pirólisis. [22] [28]

El etilenglicol se ha trabajado como un aditivo a la solución precursora, al producir vapores en el proceso de spray, este influye en la formación de capas más delgadas según lo reportado en la literatura, además, forma partículas de tamaño nanométrico y esto aumenta la corriente en los fotoelectrodos. [22], [30] Ajayi en su artículo concluye que la utilización de etilenglicol generó tamaños de partícula nanométrica comparado al solvente solo de agua o etanol, también, películas menos resistivas.

La estructura molecular del etilenglicol tiene dos $-OH$, como se observa en la Fig. 4, esta se conectará con las películas del semiconductor mediante enlaces de hidrógeno al entrar en contacto con la superficie, lo que favorece la unión y finalmente la formación de capas densas durante la reacción liberando el vapor, la temperatura de ebullición del etilenglicol es $197\text{ }^{\circ}\text{C}$, mayor comparado al agua ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y etanol ($78\text{ }^{\circ}\text{C}$). [31]

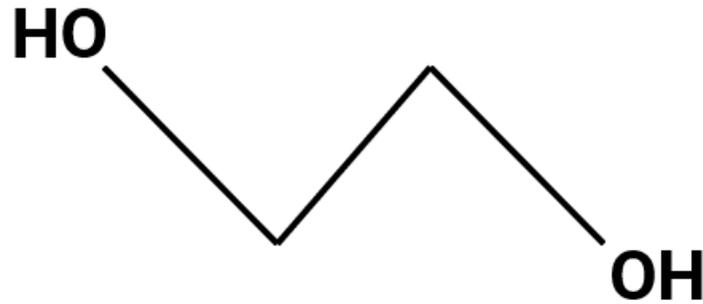


Fig. 4. Molécula del etilenglicol.

En la Tabla 2 se identifica la variedad de parámetros que podemos modificar en la síntesis, cada uno tiene ventajas y desventajas, que deben ser investigadas en cada caso, en conclusión, variando la receta, se puede variar: la productividad del método, el control del tamaño y distribución, tipo de concentración, morfología, operatividad del proceso, entre muchas otras. [22]

Tabla 2. Parámetros en el equipo de espray pirólisis. [22]

Parámetro	Tipos
Dispositivo de alimentación	<ul style="list-style-type: none"> - Atomización por presión - Atomización de dos fluidos - Atomización ultrasónica - Electro-atomización ultrasónica - Generador de atomización por filtro de expansión
Dispositivos de calentamiento (Evaporación, descomposición, nucleación y crecimiento)	<ul style="list-style-type: none"> - Horno eléctrico - Llama - Microondas - Plasma - Láser (nucleación) - UV (nucleación)

4.1.3. Crecimiento de capa en el proceso de espray pirólisis

Principalmente las etapas del proceso se presentan cuando de la boquilla del nebulizador se expulsan las pequeñas gotas, este aerosol que se forma se hace sobre la superficie del sustrato

caliente, al entrar en contacto con la superficie se descomponen las gotas del solvente, cuando se evapora el solvente, se nuclea el semiconductor y crece la película o recubrimiento. Finalmente, como última fase el crecimiento de este núcleo se une a otro núcleo vecino formando una capa, como se puede observar en la Fig. 5. [32]

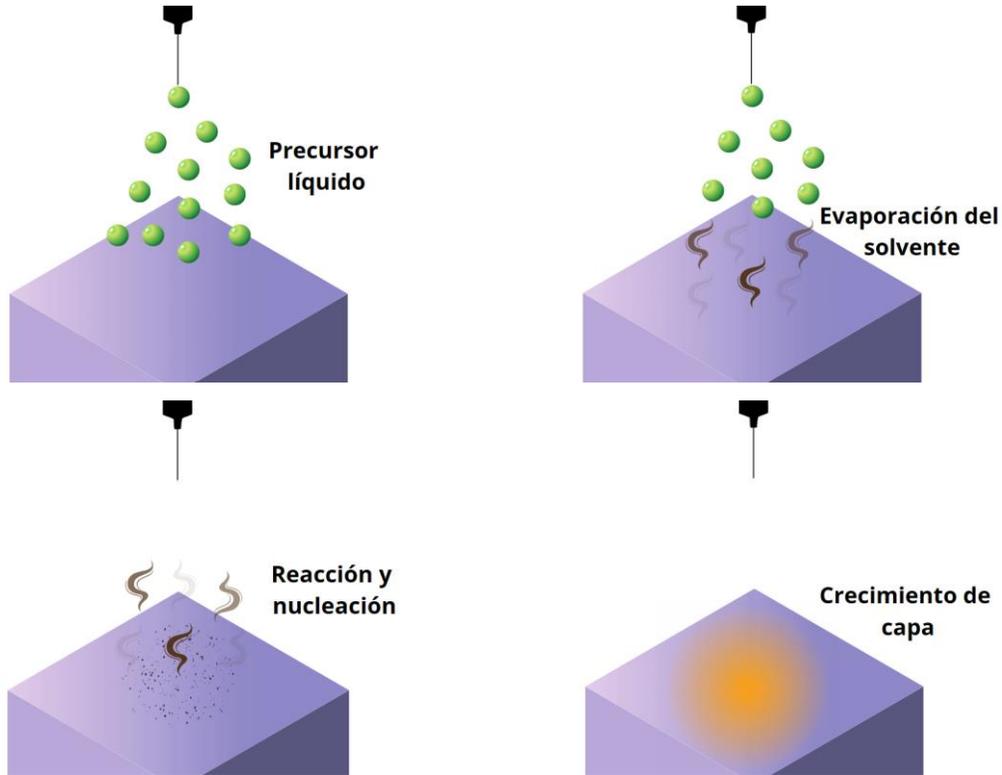


Fig. 5. Mecanismo general de la transformación del precursor líquido a una capa sólida. [32]

4.2. Delafosita (CuFeO_2)

La delafosita (CuFeO_2) es un fotocátodo de tipo p (tipo-positivo) que tiene un band-gap favorable de aproximadamente 1.5 eV, se puede fabricar a partir de precursores abundantes y no tóxicos, adicionalmente, presenta buena movilidad de los portadores de carga, buena estabilidad y vida útil. No obstante, la delafosita exhibe una baja fotocorriente debido a la existencia de estados superficiales que se generan al entrar en contacto con el electrolito. Estudios muestran que hay una fina capa de hidróxido metálico en la superficie que actúa como una importante zona de recombinación, arruinando el rendimiento del fotoelectrodo. [9], [18], [33], [34]

La estructura general de la delafosita es básicamente CuMO_2 , compuesto por cobre acompañado de un catión metálico en estado trivalente, pueden ser hierro, cobalto, aluminio, cromo, entre otros. Al detallar la estructura de la delafosita (CuFeO_2), esta se conforma de una capa de cationes de cobre y una capa de hierro con oxígeno, de estas capas intercaladas se pueden formar dos tipos de estructuras en el apilamiento: 3R-Romboédrica o 2H-Hexagonal, como se muestra en la Fig. 6.

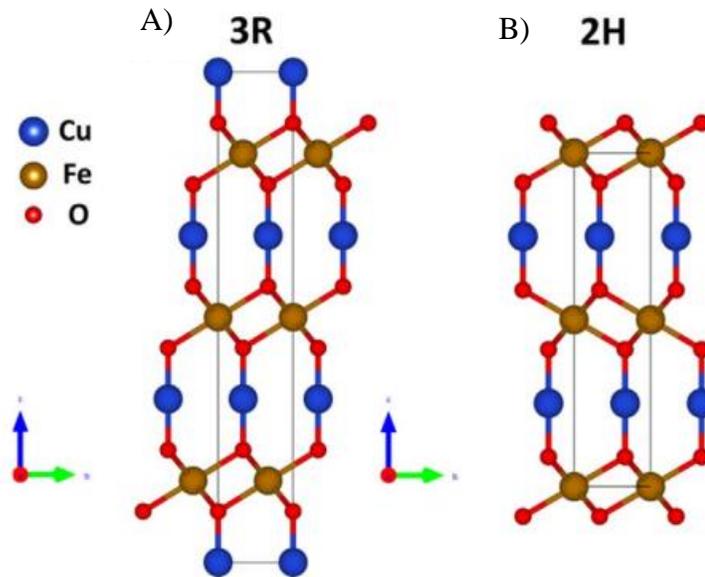


Fig. 6. Cristalización de la delafosita en forma: A) Romboédrica (3R) y B) Hexagonal (2). [35]

4.2.1. Problemas al trabajar con delafosita (CuFeO_2)

Durante los últimos años múltiples investigaciones se han centrado en solucionar y contrarrestar los principales inconvenientes de la delafosita, como:

- Rápida tasa de recombinación
- Estados superficiales con el electrolito
- Baja difusión de portadores
- Variación entre los métodos de obtención
- Impurezas en la síntesis

Todos estos problemas se han identificado como un factor importante para que la delafosita no cumpla en su totalidad con los requerimientos para ser aplicado a sistemas PEC, indiscutiblemente los procesos de recombinación que provocan pérdidas y que ocurren en el fotoelectrodo son producto de defectos, fuerza motriz insuficiente para la separación espacial de electrones-huecos y alineaciones de energía desfavorables en las interfaces como se ha reportado en la literatura, esto

se ha demostrado que es independiente del método de síntesis y aún se tienen dudas sobre estas conclusiones. [11], [13], [18]

4.2.2. Alternativas para mejorar las propiedades de la delafosita (CuFeO_2)

Para contrarrestar estos efectos superficiales en sistemas escalables se han investigado diferentes alternativas como heterouniones, control de morfologías, capas de óxido de hierro, dopaje con magnesio y scaffolds que amortiguan la luz. El dopaje con titanio, galio, níquel, manganeso, magnesio, estaño y vanadio, exhiben una mejora de las propiedades relacionándose con cambios en la concentración de los portadores de carga, así como en la movilidad de estos debido a las cargas inducidas en el material por el dopante según reporta Barot. Al añadir al menos 2 % de níquel en lugar del hierro, aumentó la conductividad eléctrica según lo reportado por Nozaki. Benko y Koffeyberg encontraron que se puede transformar en un electrodo n o p, al dopar con Mg y Sn, demostrando mayor movilidad de las cargas en el semiconductor tipo p. [36], [37], [38]

Gu reportó una mejora en la conductividad al dopar con 0.05% de Mg. Chang explica claramente que al dopar con magnesio ocurren dos métodos de sustitución, el primero, en el cual el Mg sustituye los sitios del hierro resultando en una deficiencia de electrones y huecos, el segundo, donde el Mg entra en los sitios intersticiales de la capa de cobre, este desplaza tres iones de cobre, lo que deja espacio para los iones Mg, dando lugar a espacios de cobre vacantes, ion intersticial y huecos. En esta investigación presentan problemas al obtener la delafosita por exceso en el óxido de hierro, producto de la inestabilidad del método de síntesis. [39]

4.3. Eficiencia de transferencia de carga

Las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoelectrodos deben medirse con precisión, la comparación entre diferentes semiconductores desarrollados en laboratorio, en condiciones de funcionamiento y con el fin de determinar cuál es el mejor para el diseño de reactores fotoelectroquímicos.

Para esto la eficiencia de transferencia de carga se puede utilizar para predecir la respuesta en densidad de corriente frente al flujo de fotones y a un potencial de electrodo determinado. Las eficiencias de transferencia de carga se pueden estimar a partir de los espectros PEIS e IMPS, mediante diferentes estrategias y depende de cada investigador. [13], [21], [40]

4.3.1. Técnicas fotoelectroquímicas para la medida de la eficiencia de transferencia de carga interfacial

Para el diseño de celdas fotoelectroquímicas que sean escalables y eficientes, requieren la determinación de parámetros que permitan predecir el rendimiento de la producción de hidrógeno-oxígeno en función de la intensidad del flujo de fotones, el espectro de luz, los sobrepotenciales de reacción y las condiciones ambientales (temperatura, concentración de electrolito, etc.). [13], [18], [21], [40]

En los fotoelectrodos de materiales semiconductores tienen parámetros que se clasifican en dos categorías principalmente:

- propiedades generales de los materiales del fotoelectrodo: como la band gap, la concentración de portadores de carga y la permitividad relativa.
- parámetros interfaciales.

Definir exactamente todos los parámetros tienen un grado de complejidad alto, esto se debe a que sus medidas están sujetas a muchas suposiciones y consideraciones experimentales, que a menudo son no consistentes en todos los estudios, como lo menciona Sivula en las comparaciones de sus experimentos. [13]

La transferencia de carga de materiales para fotoelectrodos se ha descrito utilizando métodos como la espectroscopia de fotocorriente de intensidad modulada (IMPS) y espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS), la utilización de uno u otro depende del equipo que se tenga disponible y de la experiencia de los investigadores, lo que ha generado que se obtengan variables resultados que en algunos casos no son comparables. [21]

4.3.1.1. Espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS)

Actualmente espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica se ha convertido en una herramienta útil en la caracterización de sistemas que implementan fotoelectrodos en la electrolisis del agua por vía solar.

El funcionamiento básico de la técnica consiste en mantener la iluminación incidente a un valor constante y un cambio de potencial, la respuesta dinámica de la fotocorriente a una pequeña de perturbación de potencial con diferentes frecuencias es el dato que se mide para el análisis final.

Las medidas de impedancia fotoelectroquímica se utilizan para medir las constantes de velocidad en la interfaz electrolito-electrodo y, en última instancia, para estimar la eficiencia de transferencia de carga interfacial. En la Fig. 7 se presenta un diagrama de Nyquist característico de la medida PEIS.

La técnica PEIS, al igual que la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), requiere de una respuesta lineal y causal de la corriente a los cambios en el potencial aplicado, manteniendo la luz que se incide sobre el fotoelectrodo constante.

4.3.1.1.1. Cálculo de la eficiencia de transferencia de carga interfacial:

Los espectros PEIS se muestra en el gráfico de Nyquist, donde la parte imaginaria negativa “eje y” se traza contra la parte real en el “eje x”. Del gráfico de Nyquist se sacan directamente los datos de: La resistencia HF corresponde a la intersección de alta frecuencia con el eje real y la resistencia LF corresponde a la intersección de baja frecuencia con el eje real, finalmente para utilizar en la ecuación (2).

$$\eta_{PEIS} = \frac{k_t}{k_t + k_r} = \frac{R_{HF}}{R_{HF} + R_{LF}}$$

Ecuación (2)

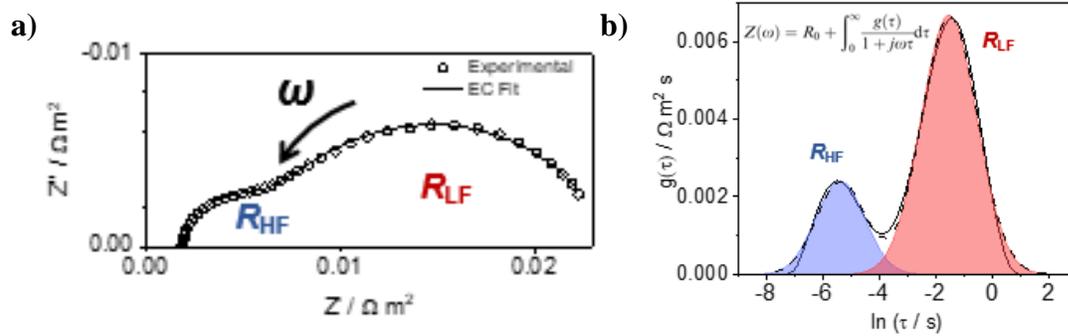


Fig. 7. a) Espectro PEIS. b) Deconvolución del espectro PEIS. [21], [40]

4.3.1.2. Espectroscopia fotocorriente modulada por intensidad (IMPS)

Al igual a la impedancia fotoelectroquímica, se pueden observar en la Fig. 8 dos semicircunferencias principales, en este caso de un fotoelectrodo sometido a intensidad de luz modulada a un potencial de electrodo constante.

Entre las ventajas más relevantes de IMPS sobre PEIS es que en el caso de los fotoelectrodos, ambas semicircunferencias se pueden distinguir fácilmente. Sin embargo, a menos que las constantes de tiempo de ambos procesos estén separadas por dos o más órdenes de magnitud, el análisis gráfico de los espectros incurre en errores sistemáticos.

Los espectros IMPS proporcionan información directa sobre la pendiente de la corriente total, la corriente de fotón y la corriente de recombinación frente a la intensidad del fotón. Por lo tanto, las intersecciones con el eje real están relacionadas con las constantes cinéticas y se pueden utilizar para calcular la eficiencia de transferencia de carga interfacial. En la Fig. 8 se presenta un diagrama de admitancia real vs admitancia imaginaria, característico de la medida de IMPS.

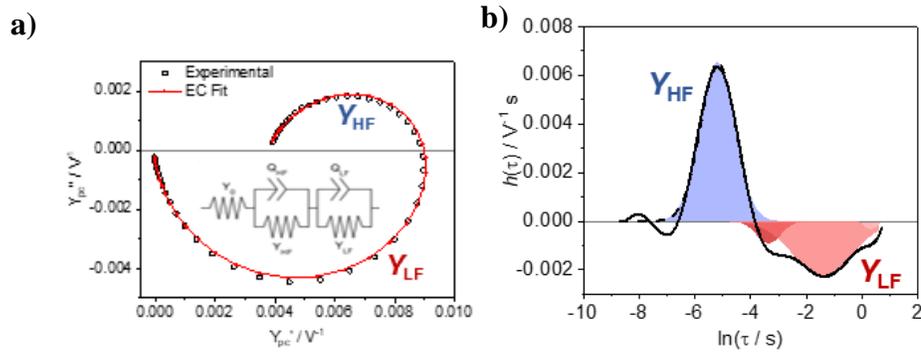


Fig. 8. a) Espectro IMPS y circuito eléctrico equivalente. b) Deconvolución de constantes de tiempo de los espectros de admitancia (DTA) de IMPS. [40]

4.3.1.2.1. Cálculo de la eficiencia de transferencia de carga interfacial en IMPS:

$$\eta_{\text{IMPS, Rig}} = \frac{J}{J^+}$$

Ecuación (3)

$$\eta_{\text{IMPC, fit}} = \frac{Y_{\text{HF}} + Y_{\text{LF}} + Y_0}{Y_{\text{HF}} + Y_0}$$

Ecuación (4)

$$\eta_{\text{IMPS, RCM}} = \frac{\text{LFI}}{\text{HFI}}$$

Ecuación (5)

5. METODOLOGÍA

Para el enfoque metodológico del proyecto se utilizó un estudio experimental con muestras obtenidas a partir de la síntesis por espray pirólisis, finalmente, hacer las medidas fotoelectroquímicas y caracterización, entre los cuales se encuentra: Espectroscopia Raman, micrografías, difracción de rayos-X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis elemental (EDS), voltámtrías cíclicas (CV), cronoamperometría (CA), Espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) y Espectroscopia fotocorriente modulada por intensidad (IMPS).

5.1. Fase primaria: parámetros del proceso y precursores de partida.

Para la primera fase de ensayos se recopiló el estado del arte de proyectos anteriores donde implementó la delafosita como referente y para tomar como base para la elaboración de fotoelectrodos por medio de diferentes métodos de síntesis, la primera en la síntesis directa sobre el fotoelectrodo haciendo un espray utilizando calentamiento, en segundo lugar, se experimentó la elaboración del material por medio de microondas para una posterior deposición en superficie. Para la exploración por medio de síntesis en espray pirólisis se requiere definir ciertos implementos mínimos necesarios para lograr obtener el material por este método:

5.1.1. Sustrato:

El material que se designó como sustrato fue el vidrio de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) comercial, se realizó caracterización de este para tener información sobre el material base, en este caso se realizaron estudios de DRX, que utilizamos para los análisis posteriores de las muestras sintetizadas para restar las señales.

5.1.2. Precursores de la delafosita:

Se investigaron precursores en base a disponibilidad de materias primas, seguridad de implementación, bajo costo e información de implementación en otras investigaciones que sirvieran como base para el presente proyecto. [9], [15], [24]–[26]

Se definió comenzar con una concentración y precursores conocidos e implementada anteriormente en investigaciones del mismo material, de acuerdo con disponibilidad en el laboratorio se utiliza cloruro de hierro dihidratado y cloruro de cobre hexahidratado.

Se calcularon las cantidades según concentración indicada en la ecuación (6):

$$MM \left(\frac{g}{mol} \right) \times M \times L_{sln} = Masa \text{ de precursor } (g)$$

Ecuación (6)

5.1.3. Precursores para los elementos dopantes:

Para el dopaje de la delafosita con cobalto, cerio, níquel y estaño, consiste en adicionar al proceso de síntesis los elementos en forma de precursor en porcentajes pequeños, de acuerdo con la concentración en la síntesis convencional, para esto se selecciona en base al porcentaje atómico de 1, 3 y 5 % para cada uno de los dopantes, siguiendo la información de:

- Tabla 7. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con níquel.
- Tabla 8. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con estaño.
- Tabla 9. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con cobalto.
- Tabla 11. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con cerio.

se calculó cada masa de acuerdo con la Ecuación (7):

$$MM \left(\frac{g}{mol} \right) \times \frac{Porcentaje}{1 L_{sln}} \times L_{sln} = Masa \text{ del precursor dopante } (g)$$

Ecuación (7)

5.1.4. Solución:

Como solvente para solubilizar las sales de los elementos agua, etanol y etilenglicol. Se hace experimentación con solución base agua, finalmente, se opta por implementar una solución en concentración 69,5 % agua, 29,5 % etanol y 1 % Etilenglicol.

5.1.5. Equipo de espray pirólisis:

Se parametriza el equipo de acuerdo a experiencia pasada de operadores bajo las condiciones descritas: se utiliza una boquilla de pulverización de referencia MEINHARD NEBULIZER TQP-50-A0.5 , tiempos de espray de 5 segundos y 60 segundos de descanso. Con base al diámetro interno de la jeringa de 29 mm, se define una velocidad de inyección de 1 mL/min en la mini-inyectora.

El equipo de espray pirólisis presentó un inconveniente con el brazo de movimiento automático y este se debe mover manualmente, procurando que se mueva de manera uniforme cada pasada sobre la superficie.

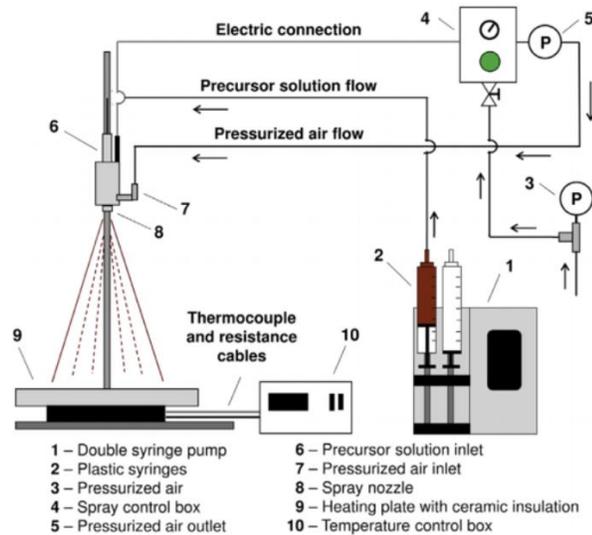


Fig. 9. Esquema general del equipo de espray pirólisis. [6]

5.2. Fase secundaria: experimentación con parámetros y ajustes del proceso.

5.2.1. *Preparación de solución precursora*

Se pesaron las cantidades a utilizar en la balanza analítica, en un beaker seco y limpio, se añadió agua desionizada, etanol y etilenglicol en porcentaje en volumen de 69.5, 29.5 y 1 % respectivamente. Se enciende la agitación magnética de 400 a 500 rpm.

Se debe tapar con un vidrio reloj en la superficie para evitar la pérdida de etanol durante el proceso de agitación. Finalmente, añadir las cantidades pesadas del precursor de cobre, hierro y dopante, dejar en agitación hasta observar homogenización completa, servir en recipiente de plástico sellado, con las cantidades calculadas a partir de la ecuación (6) para los elementos precursores de la delafosita y ecuación (7) para los elementos precursores del dopante.

5.2.2. *Preparación sustratos (FTO)*

Se lavaron los sustratos (vidrio conductor, FTO) con agua, acetona e isopropanol durante 5 minutos cada uno en ultrasonido, se ubicaron los sustratos en la superficie o plancha de calentamiento donde se hará espray, esta se calienta a una temperatura de aproximadamente de 450 °C y se espera a un tiempo aproximado de 15 minutos a que la muestra este caliente uniformemente. [6], [15], [36]

5.2.3. *Tratamiento térmico:*

Se realiza el proceso en un horno tubular de referencia Thermo Scientific Lindberg Blue M, como se observa en la Fig. 10 compuesto de un tubo de cuarzo, línea de gas de argón, mangueras de alimentación de gas conectadas a los extremos del tubo, portamuestras de cuarzo, manómetro, sistema regulador de paso de gas y sistema de calentamiento.

Al insertar la muestra dentro del tubo, se cierran con tapones de caucho a ambos lados y se aumenta el flujo de argón al máximo inerte por aproximadamente por 5 minutos garantizando atmosfera inerte, luego, se disminuye el flujo de argón donde se garantice ingreso constante del gas. Como último paso, se enciende el tratamiento térmico: con una velocidad de aumento de 10°C/min hasta 600°C , se deja 5 minutos a 600°C y se baja a temperatura ambiente (25°C) a una velocidad de 3,6°C/min; como se observa en la Fig. 11.

Al terminar el tratamiento térmico se procede a cerrar el flujo de argón y se abren los tapones de los extremos para sacar las muestras.

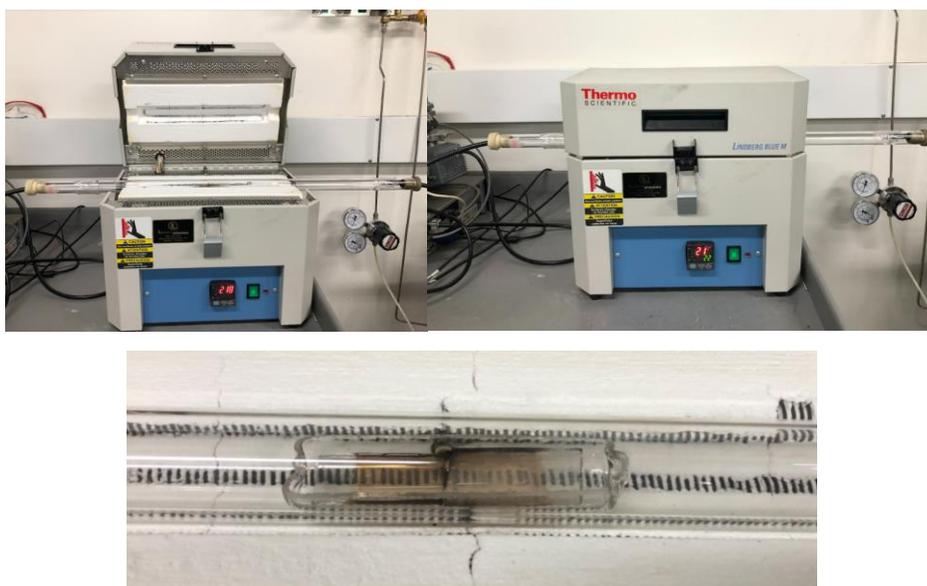


Fig. 10. Imágenes del horno tubular y muestras de fotoelectrodos fabricados por espray pirólisis en portamuestras de cuarzo.

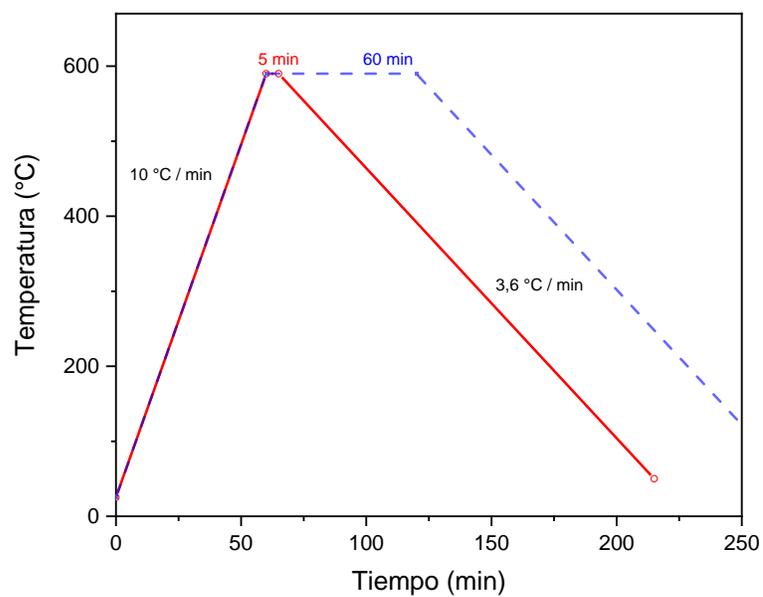


Fig. 11. Tratamiento térmico de las muestras del material sintetizado por spray pirólisis sobre FTO, a diferentes tiempos de recocido. (Rojo= 5 minutos, Azul = 60 minutos)

5.3. Fase terciaria: Caracterización

5.3.1. Espray pirólisis:

Se llena la jeringa de plástico con la solución precursora aproximadamente 60 mL ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y precursores con elementos dopantes).

Conectar la jeringa a la entrada de la boquilla de pulverización por medio de un tubo de referencia MEINHARD F2-80, la boquilla de pulverización se sitúa a unos 130 mm por encima de la placa de calentamiento con el sustrato en posición vertical, como se observa en la Fig. 12.

Se inicia el proceso de pulverización, la jeringa es comprimida automáticamente por la máquina de inyección y se suministra aire a la boquilla para hacer el efecto spray sobre el material. El dispositivo de pulverización se mueve manualmente con movimientos horizontales por encima de los sustratos para conseguir un recubrimiento uniforme como se observa en la Fig. 12A.

La boquilla de pulverización se mueve sobre el sustrato aproximadamente 30 pasadas, cada una de ellas de 5 segundos, con un tiempo de descanso de 60 segundos; para un tiempo total de 33 minutos. Los electrodos son enfriados a temperatura ambiente. [9], [41]

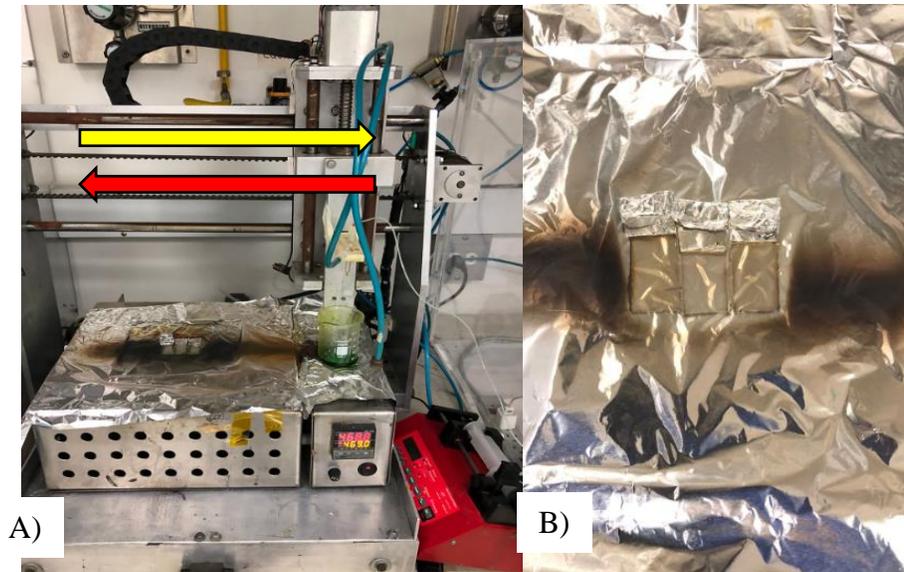


Fig. 12. Movimiento manual del brazo de manera horizontal en el equipo de espray pirólisis.

5.3.2. Microscopia óptica

Se observaron las muestras en el microscopio óptico de referencia Nikon ECLIPSE E200, las muestras fueron analizadas con objetivos de 5X, 10X, 20X y 50X, se realizó a las muestras con diferentes concentraciones de cobre (0,2 M y 0,8 M), con solución de etanol, agua y etilenglicol, y a diferente temperatura del tratamiento térmico.

5.3.3. Espectroscopía Raman

Para el análisis por microscopía Raman se utilizó el equipo de referencia HORIBA JOBIN YVON - OLYMPUS BX41, en un barrido de 100 a 3000 cm^{-1} con un láser de helio-neón de 635 nm.

5.3.4. Difracción de rayos X (DRX)

En la difracción de rayos X se utilizó el difractómetro MiniFlex600 RIGAKU con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) con unas condiciones de operación de 40 kV y 15 mA.

5.3.5. SEM-EDX

La evaluación por medio de la microscopia electrónica de barrido (SEM), se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 6490LV con un potencial de

aceleración de 20 kV. También, se utilizó la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX).

5.3.6. Medidas fotoelectroquímicas

Para el análisis fotoelectroquímico y el cálculo de la eficiencia de transferencia de carga interfacial se utilizó el equipo potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 302, Metrohm /Eco Chemie, The Netherlands), con un LED de color azul (Blue Batwing, referencia LXHL-NB98,350 mA, Luxeon Star Leds, US) $\lambda = 470$ nm y el software NOVA para la toma de datos. Los datos se procesan según se indique cada uno de los métodos fotoelectroquímicos empleados.

5.3.6.1. Celda fotoelectroquímica

Se utilizó una celda fotoelectroquímica como se observa en el esquema de la Fig. 13, ya provista por el grupo de investigación. La celda está conformada por un contraelectrodo de platino, un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata, un electrodo de trabajo para el presente trabajo es un fotoelectrodo de delafosita y solución de 1 M de NaOH como electrolito, a continuación, se representa la Tabla 2 sintetizando la información:

Tabla 2. Partes de la celda fotoelectroquímica

Especificaciones de la celda	
Celda Fotoelectroquímica	125
Ventana	Cuarzo (Diámetro interno =)
Electrodo de referencia	Plata /cloruro de plata
Contraelectrodo	Alambre de platino
Electrodo de trabajo	Muestra a analizar
Electrolito	NaOH (1M)
LED	Blue Batwing, referencia LXHL-NB98,350 mA, Luxeon Star Leds, US) $\lambda = 470$ nm

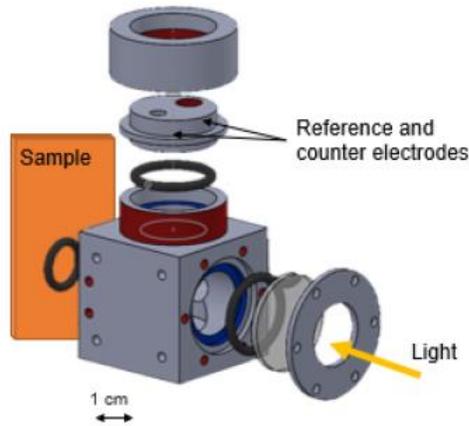


Fig. 13. Celda fotoelectroquímica para el montaje experimental del presente trabajo.

$$\text{Área activa celda} = \left(\frac{D_{int}}{2}\right)^2 \times \pi = 0.866 \text{ cm}^2$$

5.3.6.2. Voltámetrias cíclica (CV)

Para las voltámetrias cíclicas en la celda fotoelectroquímica se realizaron barridos de potencial entre 0 y -0.4 V vs RHE, con una velocidad de 10 mV/s a 4 ciclos sin luz y con intensidad de luz LED de 0.08 W cm⁻².

En el cálculo de la fotocorriente se realizó la resta de las curvas resultado de las CV de acuerdo con la ecuación (8) y utilizando el área activa de la celda, a un mismo potencial aplicado en la celda.

$$\frac{(\text{Corriente}_{con luz} - \text{Corriente}_{sin luz}) \times 1000 \text{ (mA)}}{\text{Área activa celda (0.866 cm}^2)} = \text{Fotocorriente} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right)$$

Ecuación (8)

5.3.6.3. Cronoamperometría (CA)

Se realizó el registro de la estabilidad en el tiempo de los fotoelectrodos por medio de la CA, en esta se hizo un registro de hasta 30 minutos de toma de datos a un potencial de -0.01 V vs RHE, a los 5 minutos de registro se enciende la luz LED a un de 0.08 W cm⁻² hasta finalizar.

5.3.6.4. *Cronoamperometría (CA)*

Se realizó el registro de la estabilidad en el tiempo de los fotoelectrodos por medio de la CA, en esta se hizo un registro de hasta 30 minutos de toma de datos a un potencial de -0.01 V vs RHE , a los 5 minutos de registro se enciende la luz LED a 0.08 W cm^{-2} hasta finalizar.

5.3.6.5. *Espectroscopia de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS)*

En el caso de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) se modula el potencial del electrodo entre ± 10 mV de amplitud con la luz LED irradiada constante de 0.08 W cm^{-2} de color azul (Blue Batwing, referencia LXHL-NB98,350 mA, Luxeon Star Leds, US) $\lambda = 470 \text{ nm}$.

5.3.6.6. *Espectroscopía de Intensidad modulada (IMPS)*

Se usan frecuencias de 10^{-1} a 10^5 Hz con diferentes intensidades de luz LED de color azul (Blue Batwing, referencia LXHL-NB98,350 mA, Luxeon Star Leds, US) $\lambda = 470 \text{ nm}$ entre 5 V y 0 V

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para la presentación de los resultados se presenta de manera organizada y cronológica los experimentos sintetizados en cinco partes, en cada fracción se explica los puntos clave que son importantes en la fabricación de fotoelectrodos, con el fin de aprovechar la experiencia obtenida y fortalecer el conocimiento.

Durante la investigación fue necesario modificar los parámetros para ajustar el proceso, en un principio se basó en la bibliografía reportada, luego respecto a los resultados obtenidos se modificó la concentración del cobre para favorecer la formación de delafosita, y posterior a este proceso se añadieron los elementos a diferentes concentraciones con el fin de aumentar el rendimiento del fotoelectrodo, finalmente, se desarrollaron las medidas fotoelectroquímicas a los fotoelectrodos fabricados.

Las partes de la experimentación se dividen en:

- Parte I: Síntesis a una concentración de 0.2 M de cobre y 0.2 M de hierro
- Parte II: Síntesis a una concentración 0.8 M de cobre y 0.2 M de hierro
- Parte III: Dopaje con elementos
- Parte IV: Comparación entre fotoelectrodos
- Parte V: Eficiencia de transferencia de carga por métodos de IMPS y PEIS

6.1. Parte I: síntesis a una concentración de 0,2 M de cobre y 0,2 M de hierro.

En la Fig. 14 se ilustra las fotografías de las muestras obtenidas con concentración molar Fe:Cu (1:1) a diferente número de pasadas. En la fabricación de los fotocátodos de delafosita se encontraron diversos resultados debido a la experimentación y optimización del proceso; el sustrato

de FTO no resiste altas temperaturas, en las muestras sometidas al tratamiento térmico de 650°C por 5 horas, hay una degradación y deformación evidente de las muestras, como se observa en la Fig. 15.

Las fotografías de los fotoelectrodos de la Fig. 14 muestran una apariencia de color anaranjado, según lo que se ha reportado en la literatura la delafosita presenta una coloración café, para verificar se deben revisar los resultados de la caracterización. Hay un evidente oscurecimiento del recubrimiento al pasar más veces sobre la superficie, se evidenció mayor resistencia de las zonas más oscuras en la Fig. 14D y Fig. 14E, posiblemente por la formación de partículas en la superficie debido a diferencias de temperatura en los bordes del sustrato, las pasadas del spray sobre la superficie que no fueron uniformes o las gotas de precursor no se evaporan tan rápidamente formando polvos superficiales.

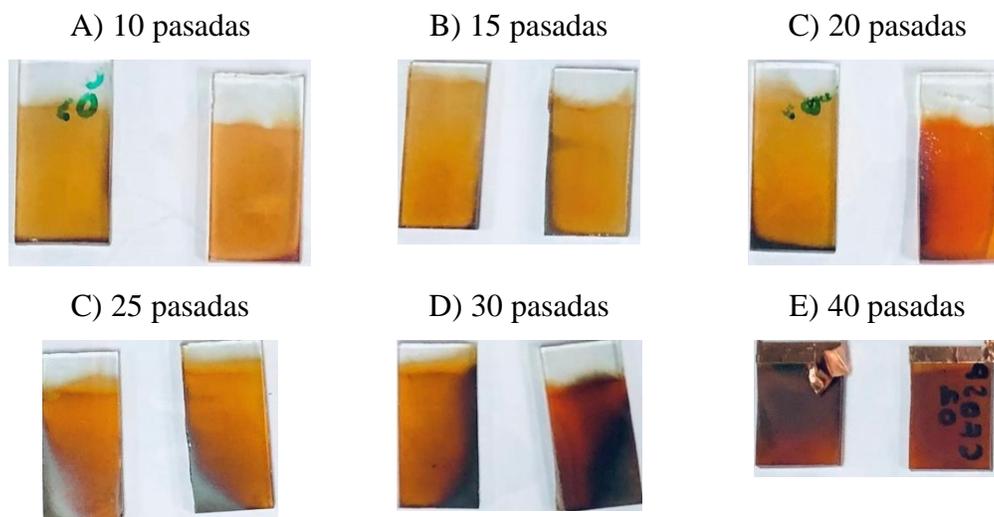


Fig. 14 Fotografías de fotoelectrodos fabricados a diferente número de pasadas con relación molar Fe:Cu respectivamente 1:1 .

6.1.1. Tratamiento térmico en horno tubular.

El tratamiento térmico de recocido tiene un efecto importante al promover la organización de los átomos en cristales, esta organización estructural se ha visto reportado en la bibliografía,

además, se conoce que mejora la adherencia, disminuye defectos o irregularidades del recubrimiento, con el objetivo de aumentar así la fotocorriente o la resistividad de los defectos.

En la evaluación de la resistencia del fotoelectrodo, en la zona sin deposición en el sustrato, después del tratamiento térmico, se obtienen valores de la resistencia eléctrica altos de casi 400Ω , como se observa en la Tabla 3, lo que podría intervenir en el funcionamiento natural del fotoelectrodo. La capa superficial conductora del FTO puede degradarse y difundir elementos entre la capa que se sintetiza y el sustrato, produciendo pérdida de la conductividad (aumento de la resistencia). Al evaluar electrodos con el aumento de la resistencia mencionado, puede ocasionar variaciones a las medidas reales del material, desluciendo las propiedades finales.

En la Fig. 15 podemos evidenciar en las micrografías valles de masa del sustrato, que a gran escala en las muestras se evidencia pandeo y se percibe textura irregular en la superficie, indicando la degradación del FTO (plano). En conclusión, esta temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ es demasiado alta para el sustrato utilizado, se debió ajustar la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico para evitar problemas en las propiedades de los fotoelectrodos.

Como se observa en la Tabla 3 al aumentar la temperatura a $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ hay un aumento de hasta 4 veces la resistencia, para un tiempo de recocido de 30 min a 100 Ohms, por lo tanto, al disminuir la temperatura a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ nos asegura, que no ocurra difusión de elementos entre las capas del fotoelectrodo o degradación del sustrato y muestre el comportamiento del recubrimiento sintetizado.



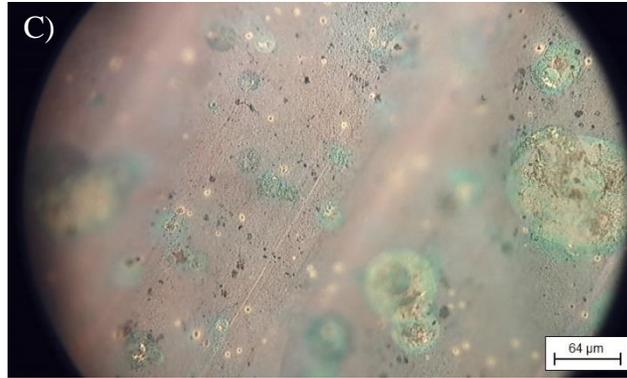


Fig. 15. Micrografías de muestras realizadas a 650 ° C con concentración de 0,2 M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con solvente agua desionizada. A) 10X B) 20X C) 50X

Tabla 3. Variación de la resistencia del sustrato FTO a diferentes temperaturas y tiempos de recocido.

Resistencia FTO – Tratamiento térmico		
Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (min)	Resistencia FTO (Ω)
Sin tratamiento térmico	0	25
610	60	400
610	30	100
610	15	50
600	15	40
600	10	35
600	5	28

Comparando las imágenes presentadas en la Fig. 16 y Fig. 17, se muestra mejora en la superficie del fotoelectrodo luego de realizar el tratamiento térmico. Por un lado, en la Fig. 16 vemos una superficie porosa y amorfa, en la bibliografía encontrada prueban que los poros son un defecto que presentan los fotoelectrodos y se deben controlar, adicionalmente, hay baja densificación de la superficie antes del tratamiento térmico por esto, se disminuye la fotocorriente.[22], [24], [25], [41]

Las estructuras amorfas que presenta son causantes de choques entre electrones disminuyendo el transporte de energía. En la Fig. 17 se muestra como los poros se cierran, la superficie se densifica en forma de película, hay presencia de granos aislados que nos da ideas de una estructura más

organizada, debido a que, en el aumento de 50,000X se comprueba la cristalización del material por el calentamiento de la muestra, que posteriormente vamos a comparar con los resultados DRX. [22]

Podemos inferir de acuerdo con los resultados anteriores que el tratamiento térmico favorece la formación de una película del material depositado más uniforme y mejora cristalinidad de las fases en el fotoelectrodo, pasando de una fase amorfa a una fase cristalina. Esta cristalización mejora las propiedades fotoeléctricas por la formación de vacantes intersticiales de cobre y hierro [42], [43].

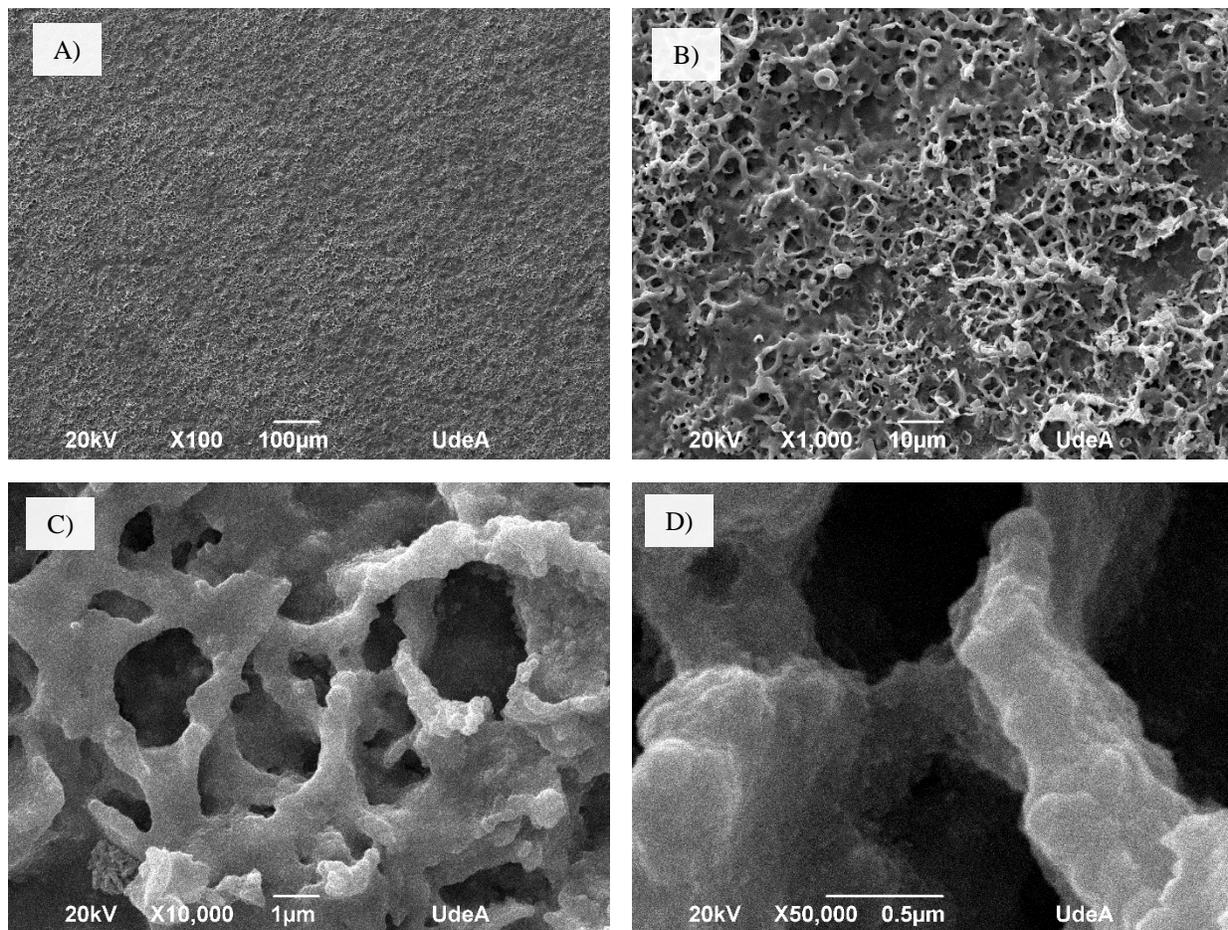


Fig. 16. Imágenes SEM de fotoelectrodo desarrollado por spray pirólisis sin tratamiento térmico a: A) X100, B) X1000, C) X10000 y D) X50000.

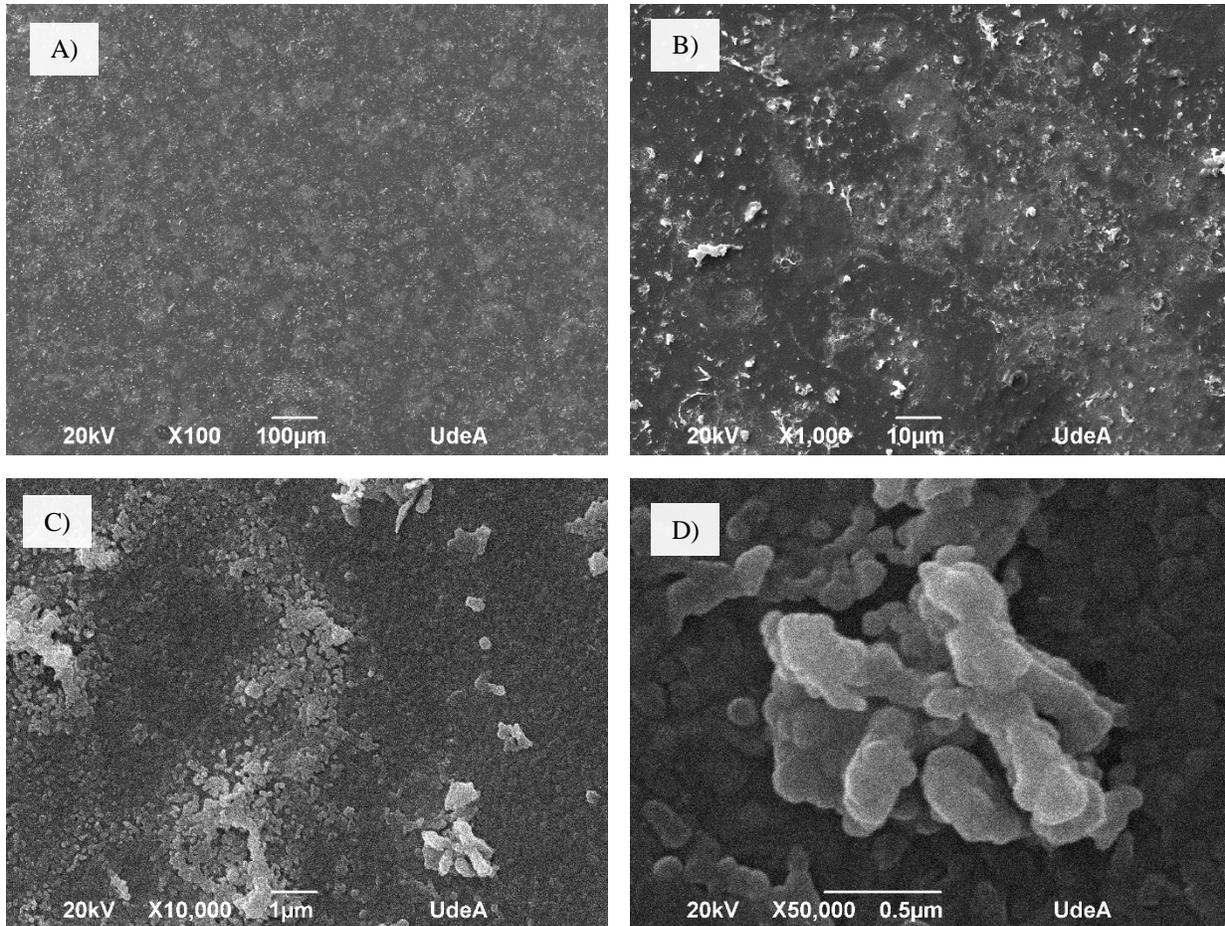


Fig. 17. Imágenes SEM de fotoelectrodo desarrollado por spray pirólisis y posterior tratamiento térmico a 600°C en atmosfera de argón en el horno tubular por 5 min de recocido a: A) X100, B) X1000, C) X10000 y D) X50000.

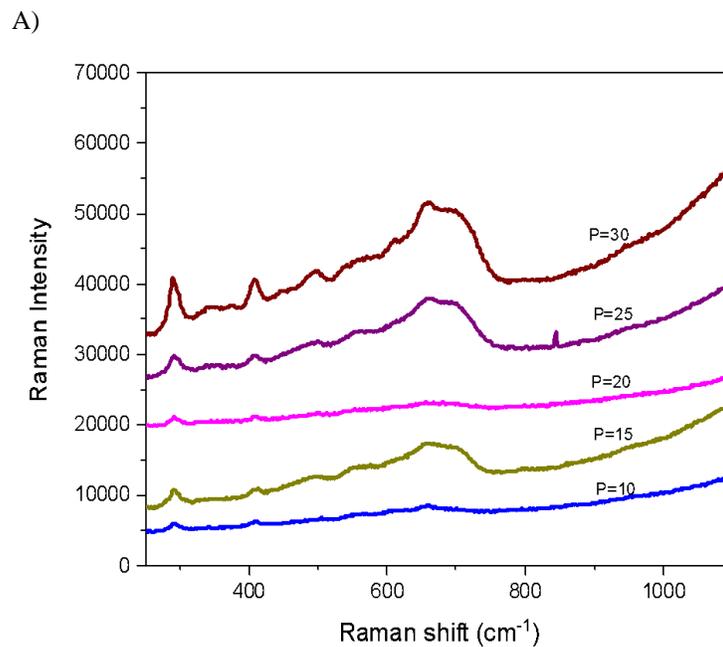
6.1.2. Número de pasadas por el sustrato y concentración de solución para el spray pirólisis.

Al comparar los resultados de la espectroscopía RAMAN de la Fig. 18, en primer lugar, en la Fig. 18A se logra identificar bandas anchas, pero, al someter el material a un mayor número de pasadas y a un tratamiento térmico hay una disminución del ancho de las bandas y una mayor definición de los picos respectivos de cada banda comparado a la Fig. 18B.

Las señales anchas en Raman son producto de la baja cristalinidad del material antes de realizarse el tratamiento térmico, pero es notable que hay señales en 350, 410 y 680 cm^{-1} cercanas a las bandas de la delafosita, ubicadas según lo reportado por Kim en 351, 410 y 690 cm^{-1} , hay una banda característica a 690 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración Cu-O. [42]–[44]

Al recocer las muestras por 5 horas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en horno tubular de los fotoelectrodos fabricados, es notable el aumento y adelgazamiento de las bandas característico de la cristalización de la fase, ver Figura 18B. pero hay bandas intensas diferentes a la delafosita a 500 y 600 cm^{-1} aproximadamente, que pueden corresponder a fases de hierro en su mayoría magnetita, según lo reportado en la literatura. [45]

En los parámetros determinantes en el método de espray pirólisis se reporta que el aumento del número de pasos (P) sobre la superficie en un rango de 10 a 30 pasadas, hay un aumento en las intensidades de las bandas, lo que demuestra una tendencia directamente proporcional a la formación de más material, alcanzando los picos más intensos en el espray realizado a 30 pasadas, cada una realizada como se describió en la metodología con 5 segundos activos de espray y 60 segundos de descanso. [32]



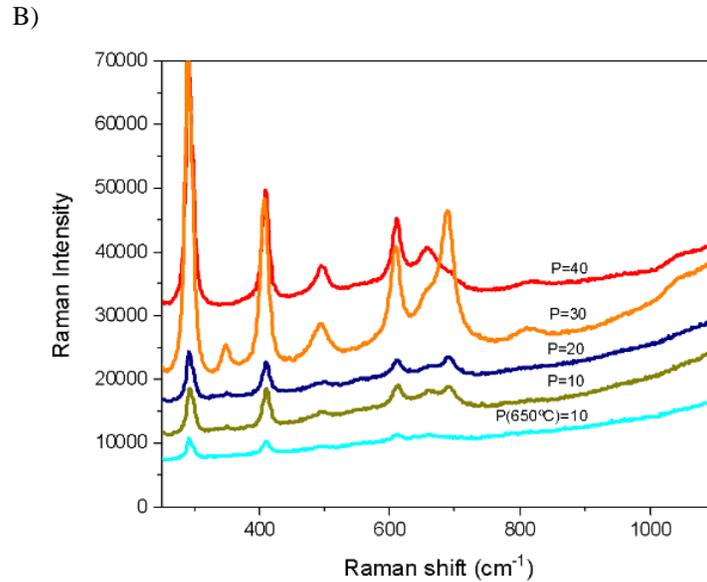


Fig. 18 Raman de fotoelectrodos con 10, 15, 20, 25 y 30 capas A) sin tratamiento térmico B) con tratamiento térmico a 600 °C por 5 horas.

Según se ha reportado en la literatura, hay discrepancia entre el número de pasadas, que define en pocas palabras el espesor de la capa. Algunos autores como Mohamed indican que espesores de capa altos producen fotocorrientes altas, por una mayor conductividad, pero, otros autores como Kirupa mencionan que al sobrepasar un límite de espesor dado puede ocasionar menor cristalinidad en la muestra, prevaleciendo la unión covalente-covalente, y por lo tanto predominan los defectos con una menor uniformidad de superficie. [25], [26]

En las micrografías de la Fig. 19 no se logra percibir grietas en la película, pero se presentan coloraciones en diferentes zonas, como el color café, azul y rojo, indicando que hay formación de diferentes fases en la muestra. En la revisión bibliográfica se ha identificado a la fase delafosita (CuFeO_2) de color café, estas muestras son de apariencia naranja-rojo lo que podría señalar formación de fases de hierro, lo que concuerda con los resultados Raman de la Fig. 18.[46]

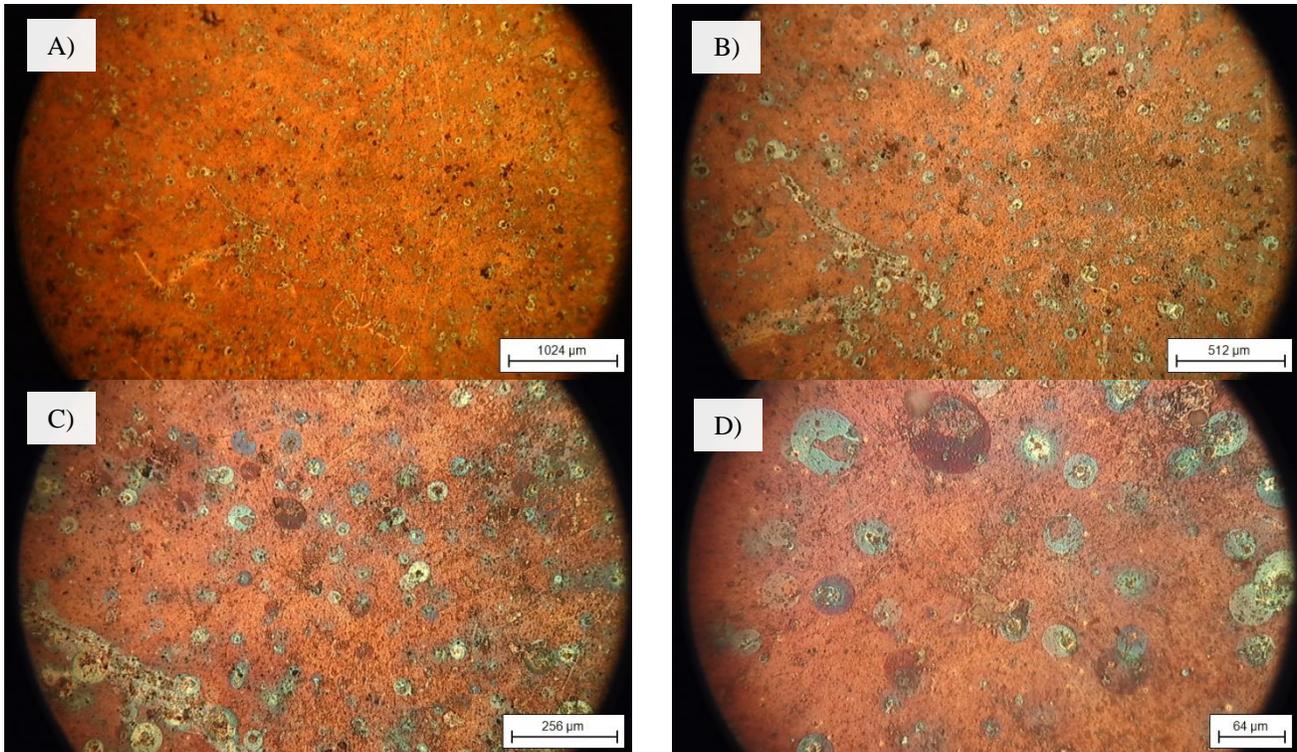
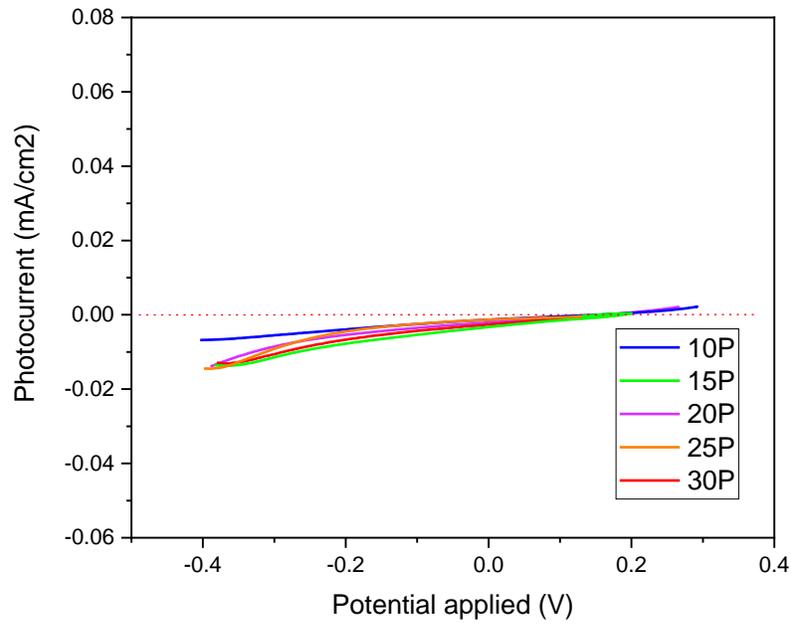


Fig. 19. Micrografías de muestras realizadas a 600°C con concentración de 0,2 M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con solvente agua desionizada. A) 5X B) 10X C) 20X D) 50X.

En la Fig. 20 se presenta los resultados de fotocorriente en función del potencial aplicado para las películas formadas a diferentes pasadas con el método de espay pirólisis. En el análisis de los resultados Raman, se encontró que al desarrollar más pasadas podríamos sintetizar más material, que se ve reflejado por el aumento de intensidades de banda Raman y corresponde con los resultados de fotocorriente en la Fig. 20. Se observa que no hay mayor diferencia en la fotocorriente generada por los materiales obtenidos a diferentes pasadas sin tratamiento térmico. Sin embargo, al realizar el tratamiento térmico en los materiales se observa un aumento significativo de los valores de fotocorriente, siendo entre 2 y 5 veces la fotocorriente generada por los materiales sin tratamiento térmico.

Al evaluar las fotocorrientes entre -0.6 V y 0.6 V se observa que hay generación de corrientes positivas y negativas, indicando que en la película ocurre la formación de semiconductores tipo “n” y “p”. Esto se puede apreciar de manera más explícita en la Fig. 21. La formación de semiconductor de tipo “n” en la película obtenida se debe posiblemente a la formación de las fases de hierro que se describieron en los resultados Raman.

A)



B)

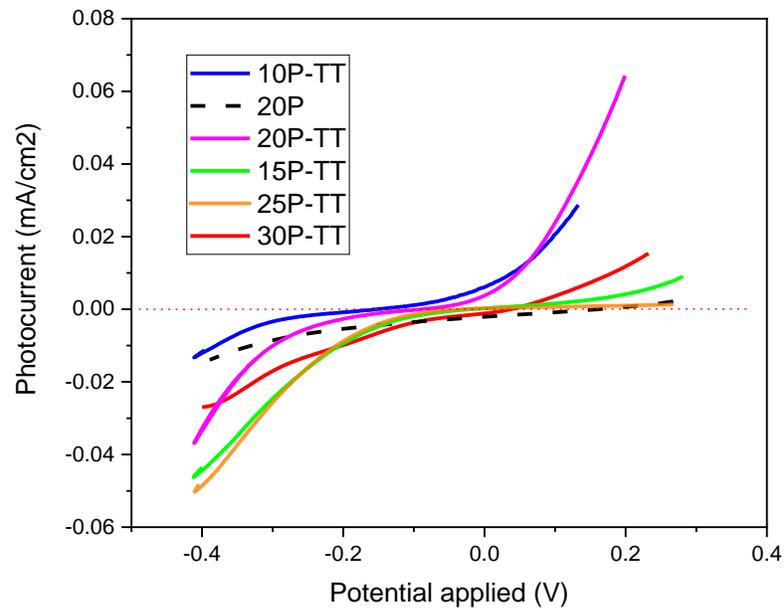


Fig. 20. Fotocorriente medida a los fotoelectrodos elaborados por spray pirólisis con 10, 15, 20, 25 y 30 pasadas con concentración molar Fe:Cu de 1:1: A) sin tratamiento térmico B) con tratamiento térmico en atmósfera de argón a 600 °C por 5 horas.

En la bibliografía se ha reportado este comportamiento, pero no se ha definido como sucede la formación de una impureza en su mayoría por el hierro. En la Fig. 22 y en la Tabla 4 se presenta la composición química de la película de delafosita formada con 30 pasadas y tratamiento térmico de 600°C por 5 horas. Se puede observar que hay una gran cantidad de hierro superando cuatro veces al cobre. Se ha reportado que en nuestro caso los precursores disponibles y utilizados, presentan un inconveniente en su velocidad de deposición, el cloruro de hierro hexahidratado se deposita más fácilmente que el cloruro de cobre dihidratado, lo que termina por formar una fase de hierro mayoritaria en el sustrato. [11], [18]

Para contrarrestar el fenómeno anteriormente descrito se debe equilibrar aumentando la concentración del precursor que presenta menor velocidad. Al disminuir la disponibilidad de iones de hierro se propicia la formación de una mayor cantidad de delafosita. En conclusión y en base a la Tabla 4, se debe incrementar la concentración de cobre en cuatro veces.

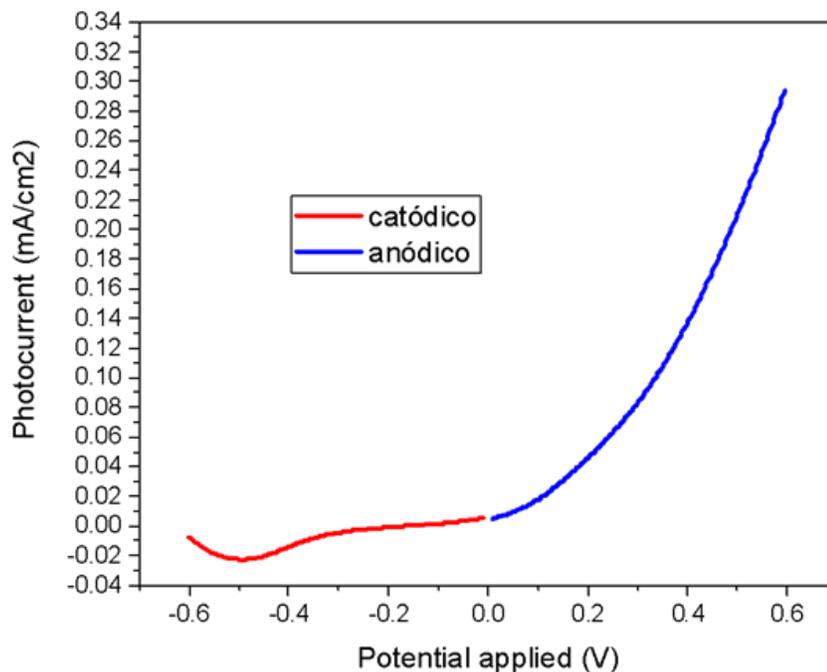


Fig. 21. Fotocorriente al lado anódico (azul) y catódico (rojo) de fotoelectrodo elaborado por Espray pirólisis con 20 pasadas.

Tabla 4. EDS de muestra elaboradas con 0.2 M Cu y 0.2 M Fe.

CFO (0.2M Cu-0.2MFe)	
Elemento	% atómico
Oxígeno	57.1
Hierro	15.7
Cobre	4.6
Estaño	14.9
Si	7.7

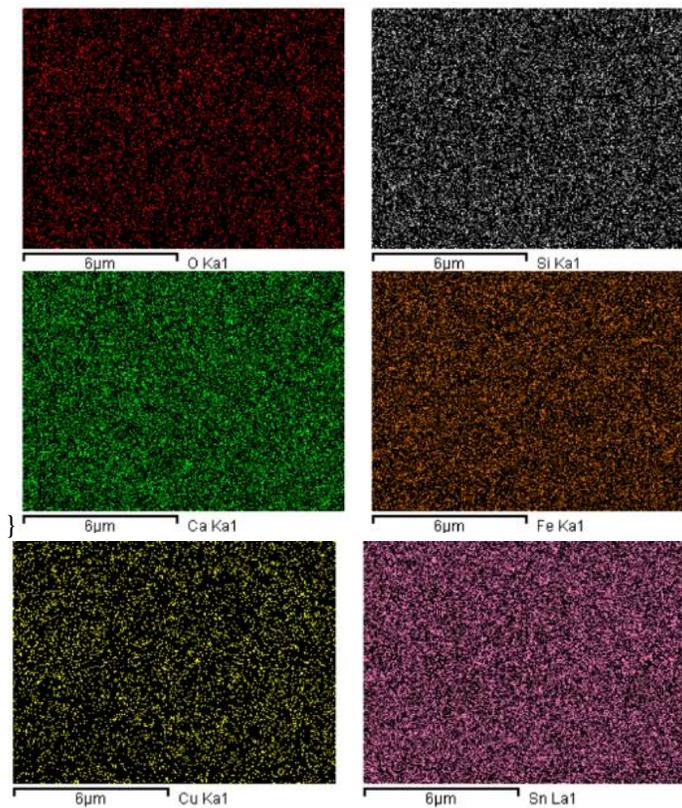


Fig. 22. EDS de fotoelectrodo con 30 pasadas y tratamiento térmico de 600°C por 5 horas.

6.2. Parte II: síntesis a partir de una concentración de 0,8 M de cobre y 0,2 M de hierro

En el análisis de las micrografías presentadas en la Fig. 23, es apreciable la superficie irregular con coloraciones oscuras y claras, superficies aparentemente con poros y partículas aisladas. En pocas palabras, la superficie no es apta para su aplicación en sistemas PEC, estos defectos son fotos o

concentradores de pérdida y transmisión de la energía, indiscutiblemente se debía modificar el proceso, analizando las posibles causas de la capa irregular y lo reportado en literatura sobre el método de spray pirólisis se encontró que: seguramente las gotas de la solución precursora no se impregnaron correctamente sobre la superficie, por lo tanto, para solucionar este fenómeno se puede modificar la tensión superficial del solvente, con el fin de que la gota al caer en la superficie se expanda uniformemente, la nucleación sea homogénea y no genere partículas irregulares. [32]

La influencia de tener este tipo de superficies con defectos aumenta considerablemente la resistencia de las películas a valores mayores al kilo-Ohms, lo que afectaría las propiedades finales del fotoelectrodo.

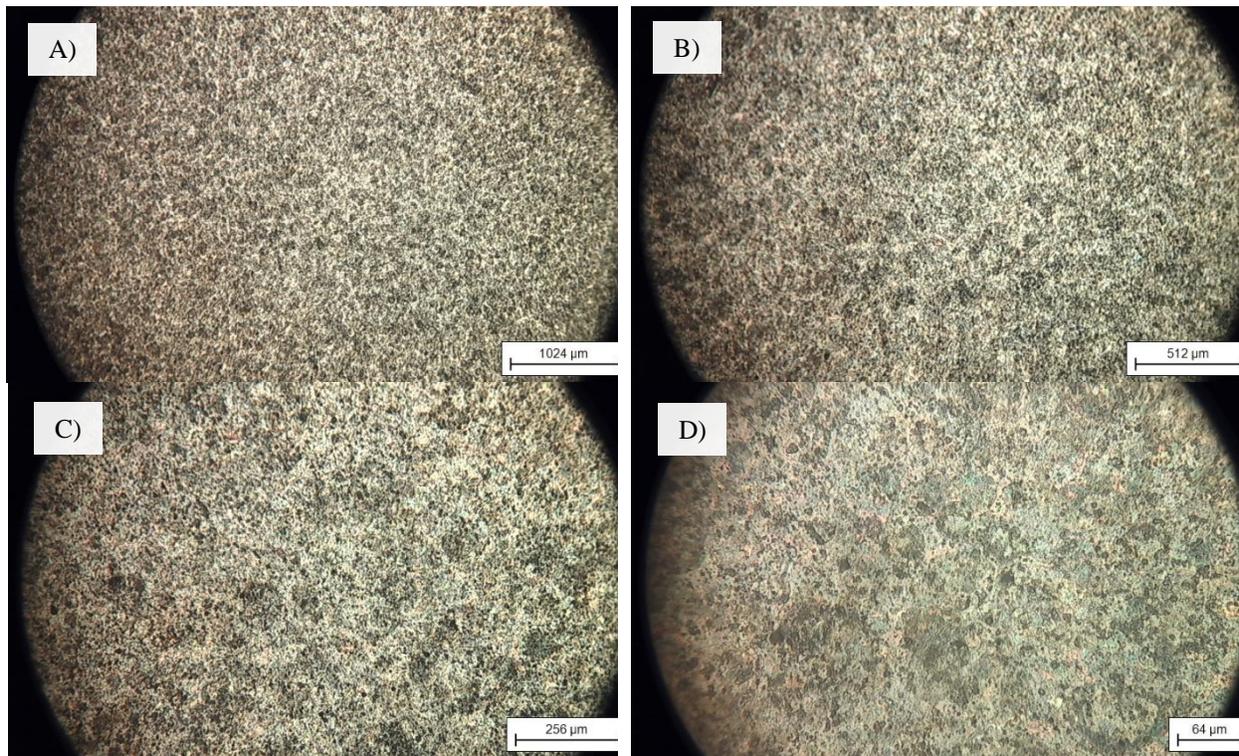


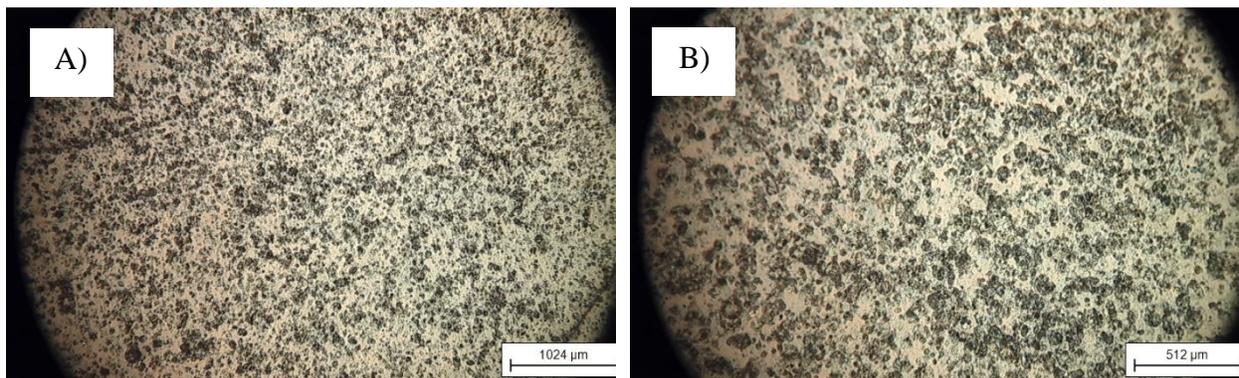
Fig. 23. Micrografías de muestras con tratamiento térmico a 600°C por 5 minutos, con concentración de $0,8\text{ M Cu}$ y $0,2\text{ M Fe}$ sobre FTO con solvente agua desionizada. A) 5X B) 10X C) 20X D) 50X.

6.2.1. Influencia de la adición de etanol y etilenglicol al solvente.

Según los reportes bibliográficos en la síntesis por método de spray pirólisis podemos disminuir la formación de granos, partículas aisladas y grietas, controlando la tensión superficial desde la solución precursora. En la Fig. 24 se presentan las micrografías del depósito realizado a partir de una solución precursora con agua/etanol (70/30) a 600°C. En las micrografías captadas es apreciable que hay una disminución en las zonas oscuras también llamadas partículas o formación de colonias aisladas respecto a la Fig. 23, en el aumento de 50 X de ambas imágenes es considerable la disminución de estas zonas, que como se mencionó pueden impedir el correcto funcionamiento del fotoelectrodo, sin embargo, aún persiste la existencia de zonas de depósito aisladas en el sustrato, suprimiendo las propiedades fotoeléctricas y aumentando la resistencia en casi 10.000 Ω .

El etanol evidentemente al disminuir la tensión superficial favorece que las partículas en el proceso de spray se adhieran al sustrato y se dispersen más fácilmente. Estas gotas se extienden por la superficie, logrando formar una capa de líquido, que posteriormente se evapora y forma la capa sólida de recubrimiento, contrario a las superficies irregulares obtenidas en las primeras micrografías de las Fig. 23.

En la Tabla 5 se muestran los resultados del ángulo de contacto, se corrobora la disminución del ángulo de contacto respecto a la solución de solo agua desionizada, examinando la Fig. 25, pasa de un ángulo de contacto de 78.9° a 49.11° con la solución final (69.5 % V, agua, etanol % V y etilenglicol % V), esto está relacionado a lo expuesto anteriormente sobre la disminución de la tensión superficial.



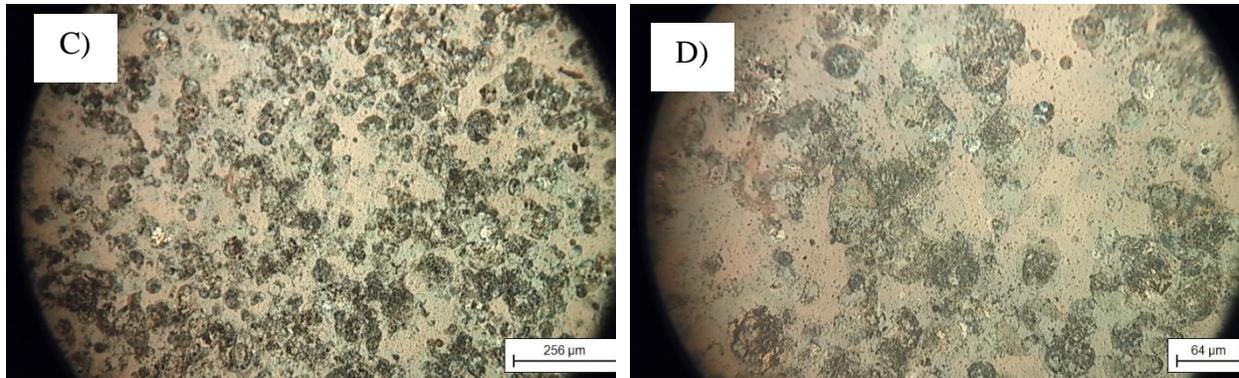


Fig. 24. Micrografías de muestras realizadas a 600°C con concentración de 0,8M Cu y 0,2M Fe sobre FTO con agua desionizada (70% V) y etanol(30% V) como solvente. A) 5X B) 10X C) 20X D) 50X.

Tabla 5. Promedio de medidas del ángulo de contacto.

Solución	Ángulo de contacto (°)
Agua desionizada	78.9
Agua desionizada, etanol y etilenglicol.	49.11

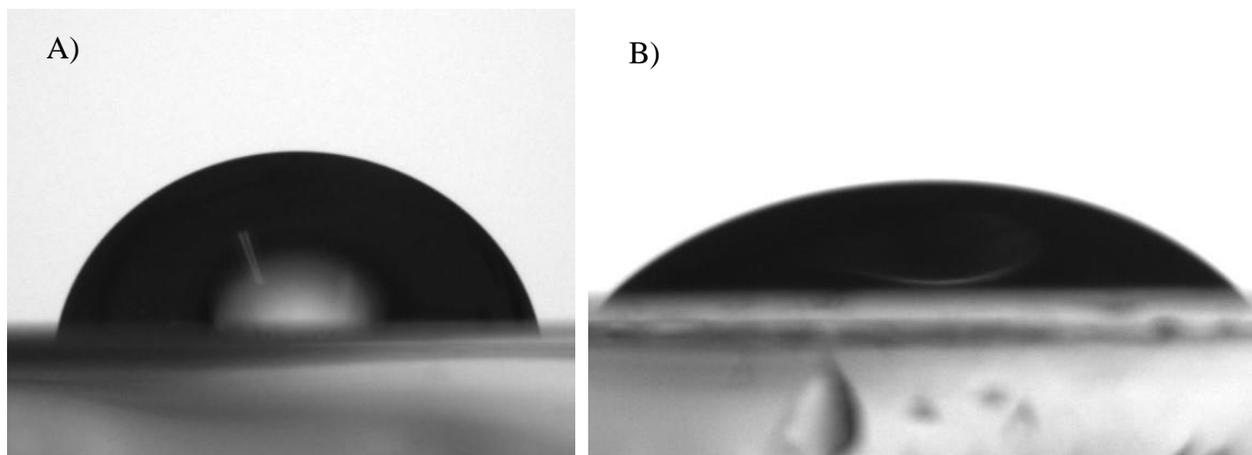


Fig. 25. Imágenes tomadas para la medida del ángulo de contacto con solvente de: A) Agua desionizada y B) Agua desionizada, etanol y etilenglicol.

En la literatura se ha reportado el uso de etilenglicol como aglutinante para la formación de películas delgadas, estas del orden de los nanómetros, también se reporta que sirve para la mejora de las propiedades fotoeléctrica. [32]

Se añadió etanol a la solución base, debido a que según los resultados obtenidos en la Fig. 24, existe una mejora respecto a solo utilizar agua desionizada. En la Fig. 27 se presentan las micrografías del depósito realizado a partir de una solución precursora con agua/etanol/etilenglicol (69,5/29,5/1) a 600°C. A partir de las imágenes de la Fig. 26 es apreciable la disminución de las colonias o partículas aisladas de material acumulado en la superficie del sustrato. El etilenglicol conforme a lo reportado en la bibliografía favoreció la formación de películas uniformes, disminuyendo los defectos y evitando el crecimiento de gran cantidad de partículas aisladas, que contrarrestan las propiedades del fotoelectrodo.

El etilenglicol en la síntesis según lo reportado en la literatura, al impregnar la superficie en compañía de la solución precursora probablemente se une fuertemente por enlaces de hidrogeno a la capa del sustrato (primera capa sintetizada en la superficie) o al semiconductor recién sintetizado, luego, produce vapores que depositan la capa correctamente en la superficie como se describe en la Fig. 5. [22], [31]

6.2.2. *Fotoelectrodo base delafosita (CFOSP):*

A continuación se presenta la caracterización de los fotoelectrodos con tratamiento térmico a 600°C por 5 min en atmósfera de argón, con concentración de precursores de 0,8 M Cu y 0,2 M Fe, sobre FTO con solvente de agua desionizada (69,5 % V), etanol (29,5% V) y etilenglicol (1% V), por medio de micrográficas, SEM-EDX, DRX, RAMAN y métodos fotoelectroquímicos de CV y CA:



Fig. 26. Fotografía de fotoelectrodo CFOSP.

En las micrográficas de la Fig. 27 se observa una superficie uniforme a comparación de las muestras realizadas con solución exclusivamente acuosa, al igual la resistencia de la superficie tiene una disminución a casi 200Ω , lo que indica que hay mayor conductividad de la superficie correspondiente a la mejor cantidad de defectos, adicionalmente, se observa en la Fig. 26 una fotografías de una de las muestras, en esta se evidencia una película de coloración marrón, color característico de la delafosita.

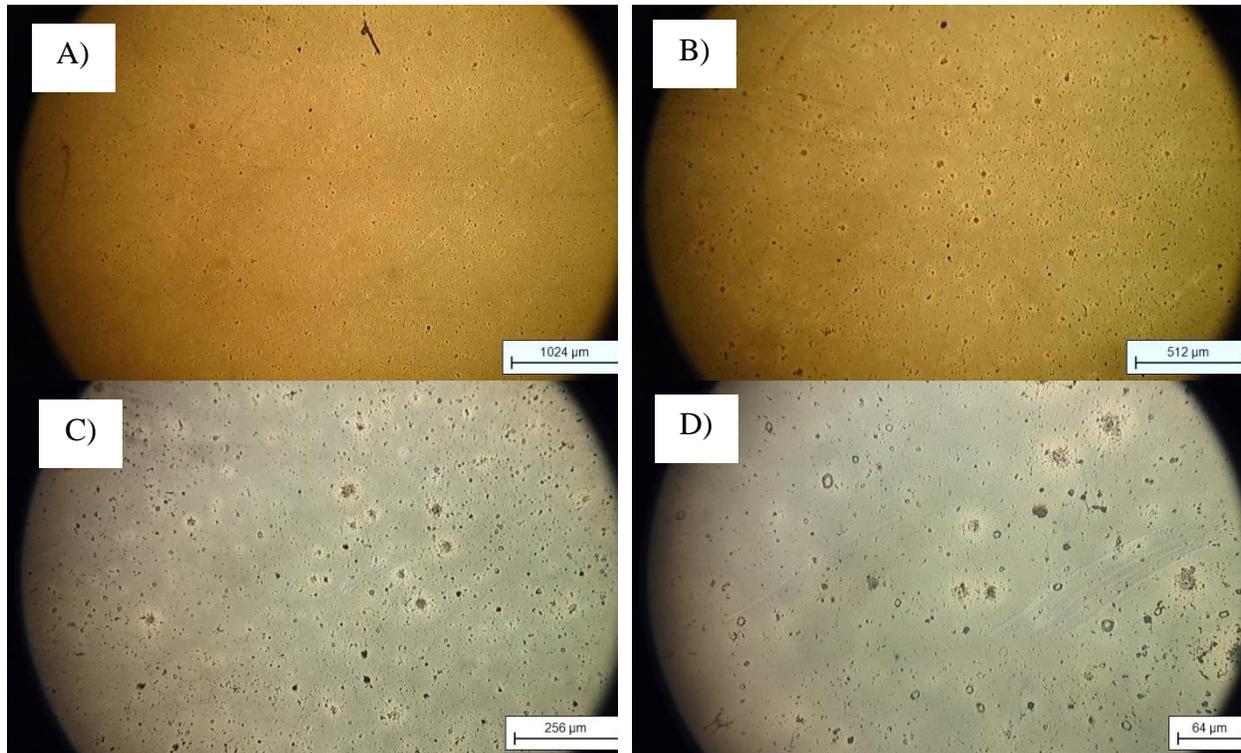


Fig. 27. Micrográficas de muestras con tratamiento térmico a 600°C por 5 min, con concentración de 0,8 M Cu y 0,2 M Fe, sobre FTO con agua desionizada (69,5 % V), etanol (29,5% V) y etilenglicol (1% V) como solvente. A) 5X B) 10X C) 20X D) y 50X.

En la Fig. 28 se presenta el espectro Raman de la muestra obtenida con 30 pasadas, con 0.8M Cu y 0.2M Fe, tratamiento térmico a 600°C por 5 min. En el espectro Raman se observan bandas cercanas a las reportadas en la literatura para la delafosita a 351 , 410 y 690 cm^{-1} , con poca intensidad de bandas correspondientes a óxidos de hierro, lo que concuerda con la modificación a la concentración del cobre para favorecer el crecimiento de fases delafosita [43], [47]. Adicionalmente, se observan bandas menos intensas a 300 y 500 cm^{-1} , posiblemente por las fases binarias que indiscutiblemente se forman en el proceso de síntesis, pero pueden no desarrollarse totalmente o cristalizarse al nivel de detección del equipo Raman.

Para asegurarnos de la presencia de fases delafosita, se realizaron dos análisis posteriores: en primer lugar, el análisis DRX reportado en la Fig. 29, donde se identifica la fase delafosita, además de fases binarias de óxidos de cobre (CuO y Cu_2O) que posiblemente se formaron por el exceso de cobre en el proceso de síntesis. Se realizó un análisis cualitativo para obtener un porcentaje aproximado del contenido de delafosita (3R) respecto a otras fases y se cuantifica un 40% aproximadamente, sin embargo, puede existir delafosita sin cristalizar por el tratamiento térmico y que no es posible que sea detectada por el equipo.

En segundo lugar, se desarrolló un análisis semicuantitativo por SEM-EDX, con el fin de cuantificar los elementos presentes en los compuestos formados. La composición se presenta en la Tabla 7. Se percibe un exceso del elemento cobre de un aproximado de 4% atómico, lo que concuerda con la presencia observada en el análisis DRX de fases de cobre. Adicionalmente, como se muestra en la Fig. 30, del mapeo elemental, hay una distribución normal, uniforme y aleatoria de los elementos, indicando que estamos obteniendo delafosita distribuida sin acumulación de zonas aisladas.

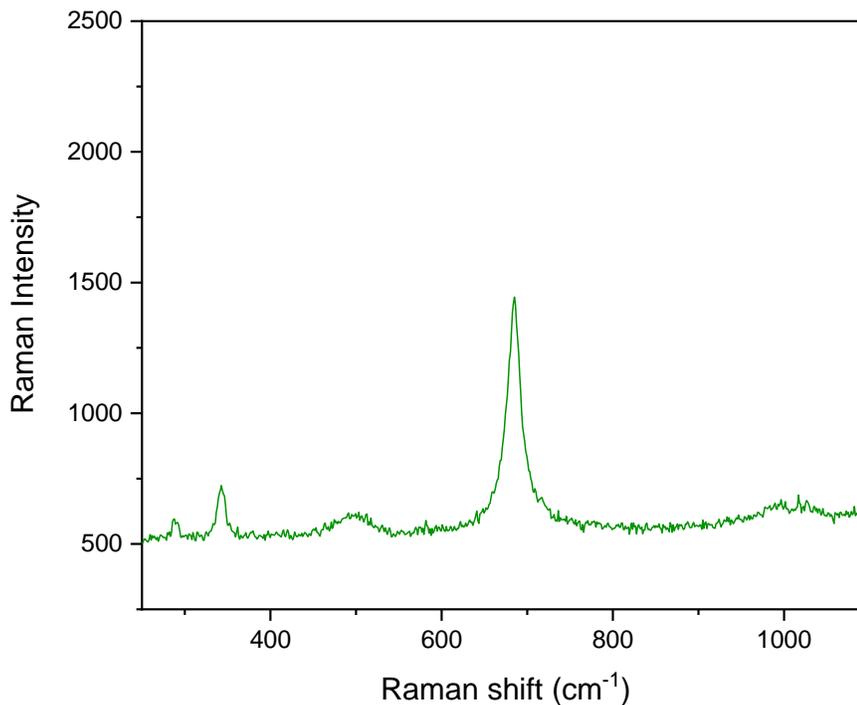


Fig. 28. Raman de fotoelectrodo 30 pasadas, con 0.8M Cu y 0.2M Fe , con tratamiento térmico a 600 °C por 5 min.

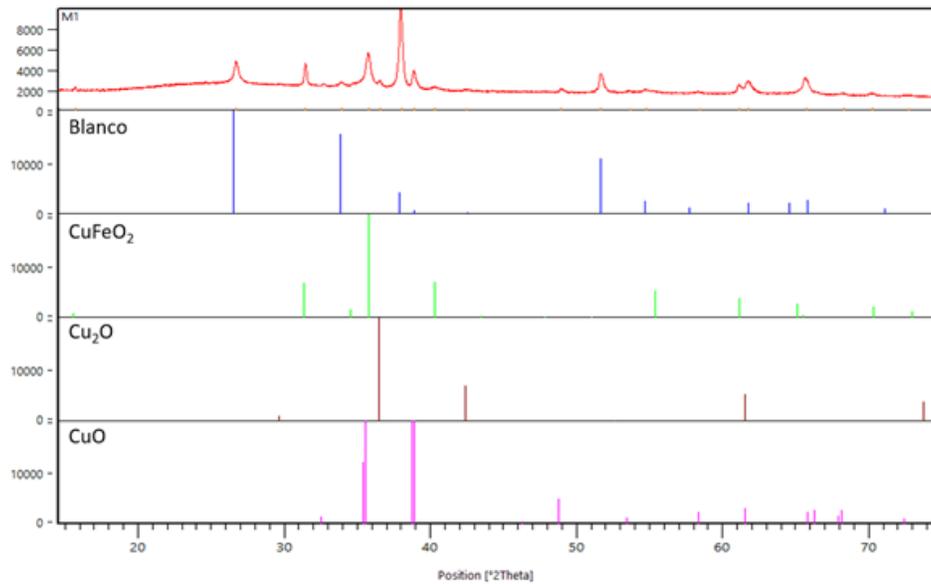


Fig. 29. DRX de muestra obtenida con 0.8 M Cu, 0.2 M Fe en relación Fe:Cu 1:4, con tratamiento térmico 600°C por 15 minutos (Blanco = FTO).

Tabla 6. Porcentaje atómico de muestra (CFOSP) a una concentración de cobre de 0.8M y hierro de 0.2 M, con tratamiento térmico 600°C por 5 min.

CFO	
Elemento	% atómico
Oxigeno	53,12
Hierro	21,41
Cobre	25,47

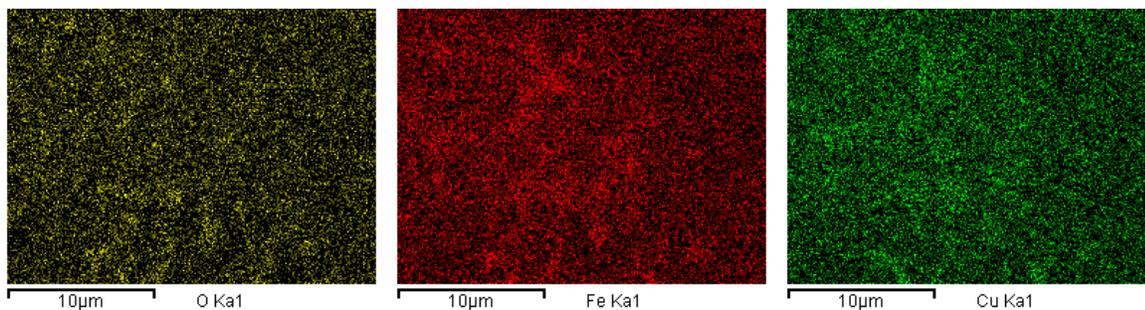


Fig. 30. Mapeo elemental de muestra (CFOSP) realizada a una concentración de cobre de 0.8M y hierro de 0.2M, con tratamiento térmico a 600°C por 5 minutos.

En la Fig. 30 se presenta las micrografías SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos. En el análisis de las micrografías tomadas en el equipo SEM, en la Fig. 31 se evidencia que hay partículas aisladas, que a pesar de las modificaciones realizadas en el solvente, no se logran eliminar por completo. Estas partículas tienen un tamaño aproximado de 1 μm . Como punto a destacar es la formación de un fondo uniforme y compacto con estructuras unidas, como se muestra en la Fig. 32. El valor aproximado del espesor de capa con los parámetros finales con 30 pasadas del espray sobre la superficie fue de 98 nm. Posiblemente exista una variación entre muestras causado por la manipulación y movimiento manual del equipo de espray.

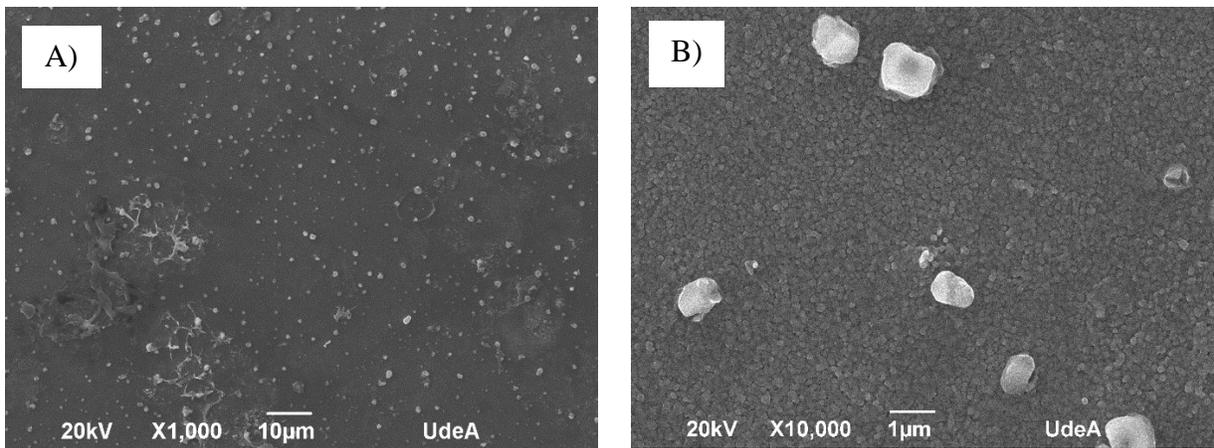


Fig. 31. SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos. A) X1000 y B) X10000

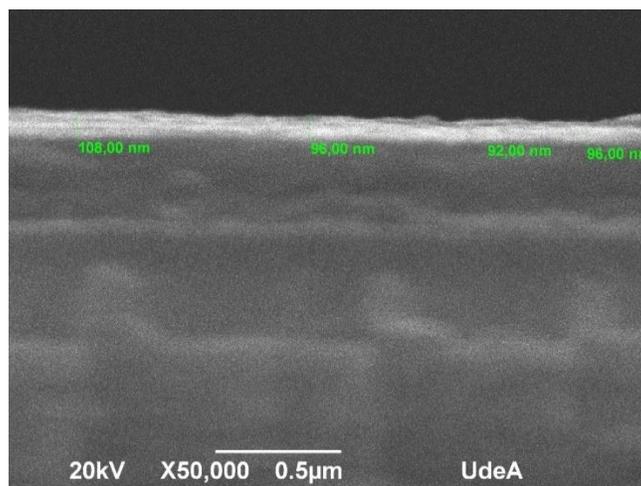


Fig. 32. Medidas del espesor de capa a fotoelectrodo CFOSP por medio de SEM a X50.000

En la Fig. 33 se reporta los datos de fotocorriente de electrodos con tratamiento térmico a 600°C con concentración de $0,8\text{ M Cu}$ y $0,2\text{ M Fe}$, sobre FTO con agua desionizada (69,5 % V), etanol (29,5% V) y etilenglicol (1% V) como solvente. Es apreciable la fotocorriente de tipo p, con un valor máximo de -0.0085 mA/cm^2 aproximadamente un 8.5 % comparado con lo reportado en la literatura con modificaciones y parámetros más controlados [13], [18]. Con base a este dato como primer criterio podemos analizar el impacto de dopar con diferentes elementos y comparar si hay un mejoramiento en las propiedades fotoeléctricas. En la Fig. 34 se presenta la curva de cronoamperometría de fotoelectrodo sin dopar con solución precursora base $0,8\text{M Cu}$ y $0,2\text{M Fe}$. Se aprecia una caída casi inmediata de la estabilidad del fotoelectrodo sin dopaje, posiblemente debido a la formación de estados superficiales, entre los cuales se encuentran estados de hidróxidos metálicos por el contacto entre el electrolito y el semiconductor, afectando la estabilidad y fotocorriente del fotoelectrodo. [8], [14]. Como segundo criterio en la evaluación de los fotoelectrodos, la estabilidad será un punto clave para aprobar la calidad de las películas formadas.

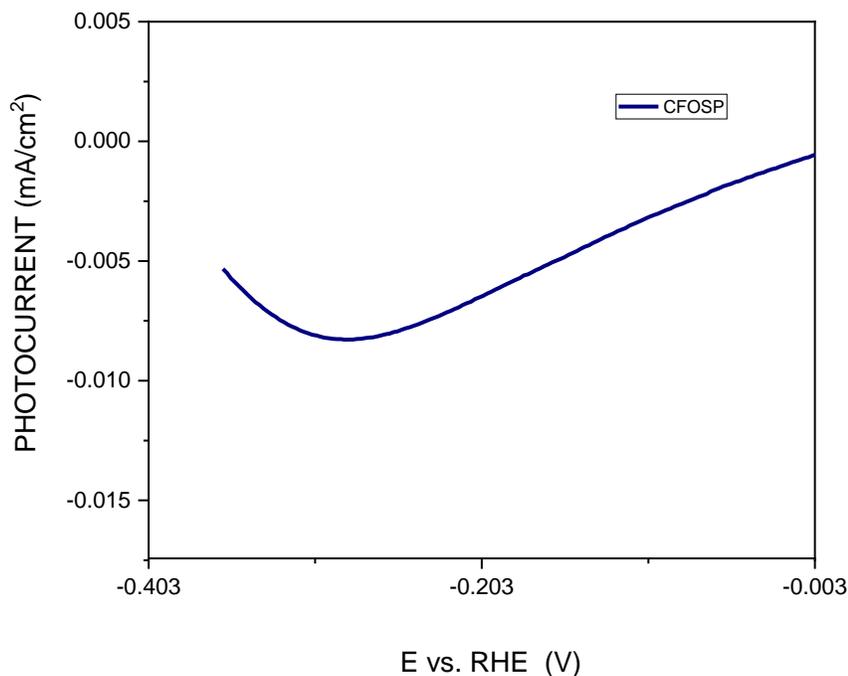


Fig. 33. Fotocorriente de fotoelectrodos sintetizados por spray pirólisis sin dopar con solución de agua desionizada, etanol y etilenglicol a 0.2 M Fe y 0.8 M Cu .

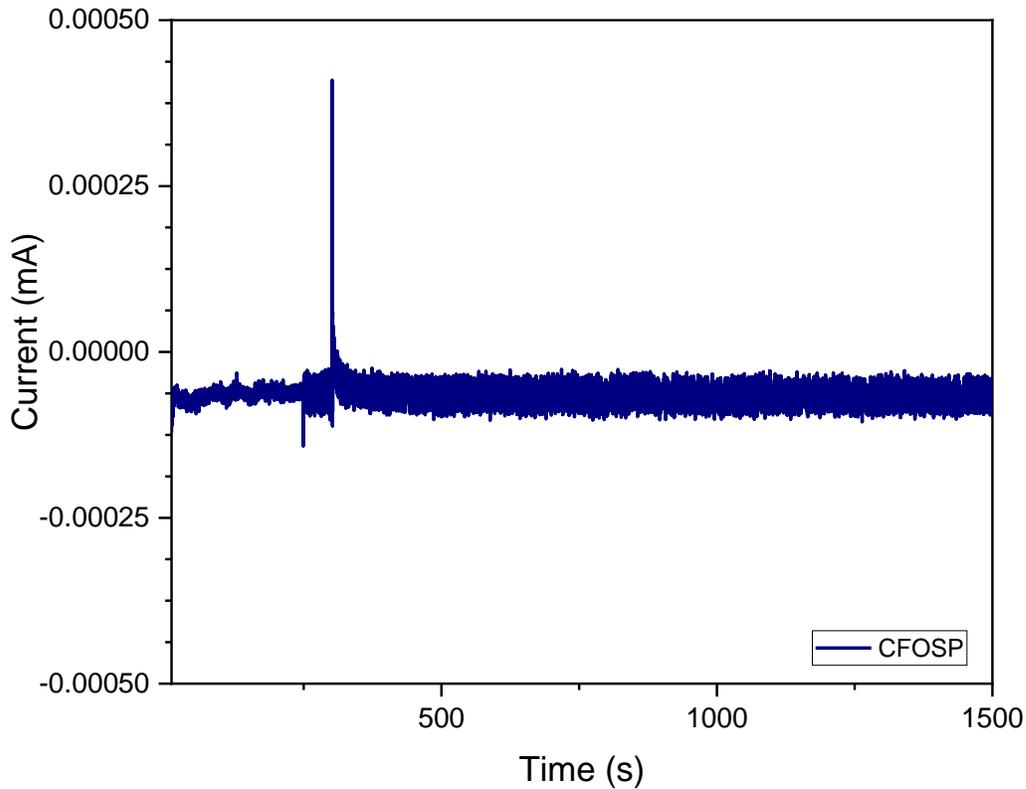


Fig. 34. Cronoamperometría de fotoelectrodos sin dopar con solución precursora base 0,8M Cu y 0,2M Fe.

6.3. Parte III: dopaje con elementos

Entre los elementos dopantes utilizados en el presente trabajo en la delafosita para sus aplicaciones de PEC se encuentran el níquel, estaño, cobalto y cerio acompañado del material base sintetizado y descrito en los puntos anteriores.

El tipo y la cantidad de dopante utilizado fue de 1%, 3% y 5% estos dopantes confieren diferentes propiedades deseadas como aumentar la absorción de luz, la conductividad y la estabilidad química del semiconductor, lo que mejora su eficiencia en la conversión de energía solar.

6.3.1. Dopaje con níquel

En la Tabla 8 se presentan las composiciones utilizadas para la formación de películas de delafosita dopada con diferentes cantidades de níquel. En la Fig. 35 se observan los espectros Raman de las muestras dopadas con níquel. En los espectros se evidencia bandas características de la delafosita en 350 y 690 cm^{-1} cercanas a las bandas de la delafosita ubicadas según lo reportado por Kim en 351 y 692 cm^{-1} , hay una banda característica a 690 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración Cu-O. [43], [44]

Tabla 7. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con níquel.

Nombre	Precursor de hierro	Precursor de cobre	Dopante ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
CFOSP-D1Ni	0.2 M	0.8 M	1% atómico
CFOSP-D3Ni	0.2 M	0.8 M	3% atómico
CFOSP-D5Ni	0.2 M	0.8 M	5% atómico

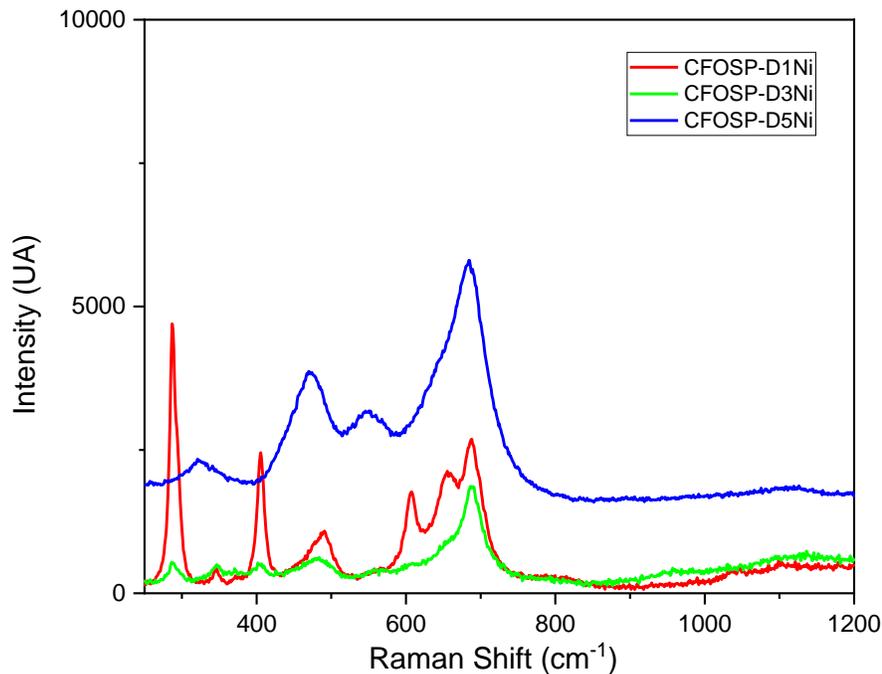


Fig. 35. Espectros Raman fotoelectrodos CFOSP dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de níquel.

Adicionalmente, se observan bandas en 300, 501, 400 y 609 cm^{-1} , estas podrían deberse a la presencia inherente de óxidos de hierro, que conviven con la delafosita. Esto se presenta probablemente por la alta velocidad de deposición del hierro sobre el cobre. El incremento de la concentración de cobre en la solución precursora no resolvió por completo la formación de fases diferentes a la delafosita [46], [48].

En las Fig. 36 se presentan las curvas de fotocorriente en función del potencial de fotoelectrodos CFOSP dopados con níquel y en la Fig. 37 se presentan las curvas de cronoamperometría de muestras dopadas con níquel. Se evidencia que para la muestra de 1 % atómico de níquel, aunque hay fotocorriente mayor a la del fotoelectrodo sin dopar de -0.015 mAcm^{-2} , la estabilidad del fotoelectrodo no es buena al irradiar con la luz LED, mientras que, en las muestras de 3 y 5 % atómico de níquel no hay degradación apreciable respecto a los 1500 segundos que transcurren durante la irradiación.

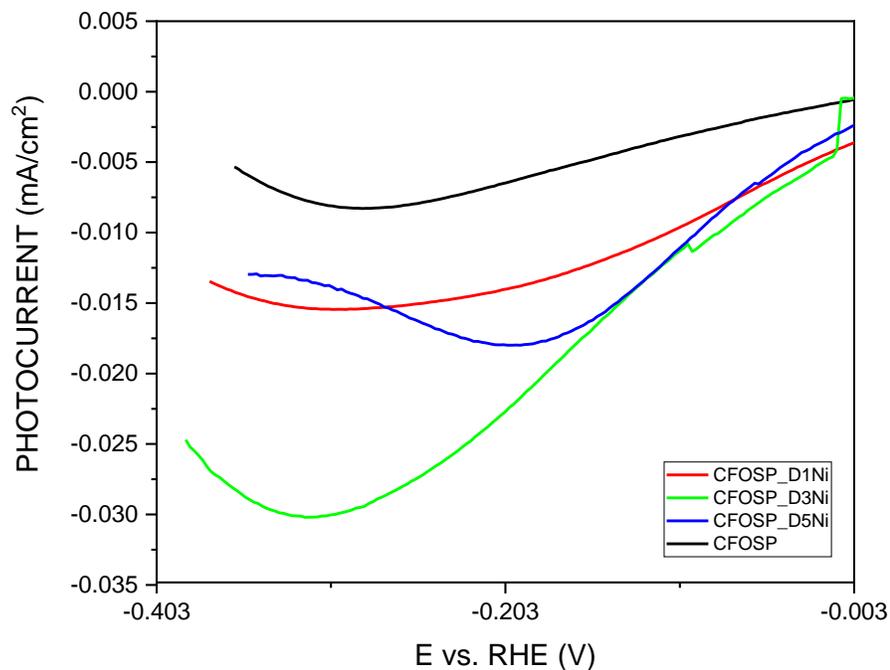


Fig. 36. Fotocorriente de fotoelectrodos CFOSP dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de níquel.

Por lo tanto, para la selección de la muestra que cumpla ambos criterios de estabilidad y buena fotocorriente, es clara la gran fotocorriente de la muestra CFOSP_D3Ni con una fotocorriente de -0.030 mAcm^{-2} , aproximadamente un 40% más que la muestra con 5 % de dopante de níquel. La estabilidad de la corriente en el tiempo prácticamente no tiene variación entre ambas muestras.

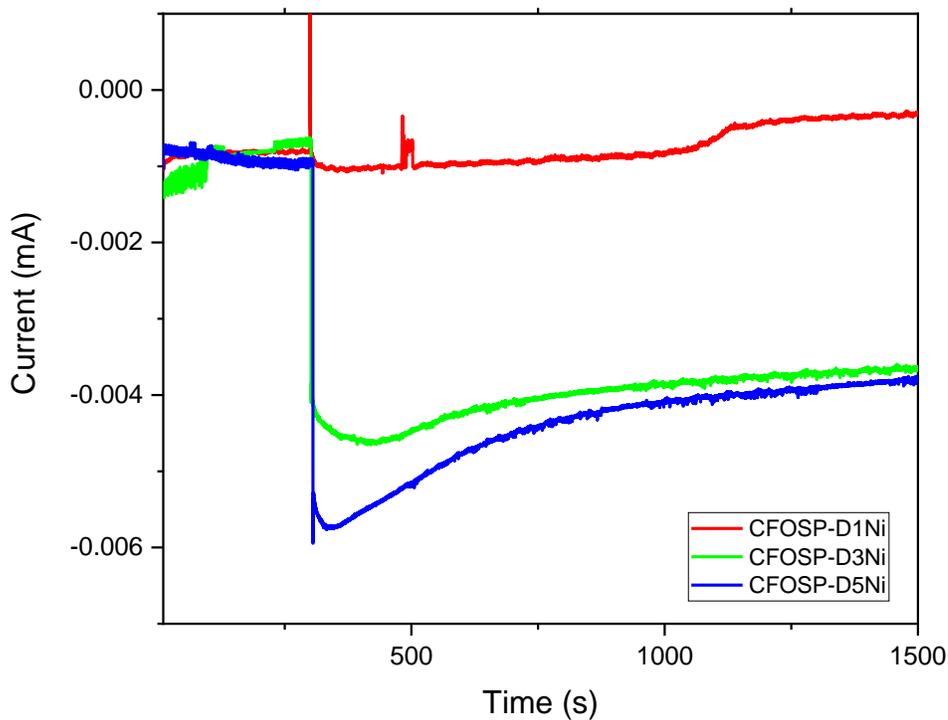


Fig. 37. Cronoamperometría de muestras dopadas con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atomido de níquel.

6.3.2. Dopaje con estaño

En la Tabla 9 se presentan la composición de las soluciones precursoras utilizadas para la formación de películas de delafosita dopada con diferentes cantidades de estaño y en la Fig. 35 se observan los espectros Raman de las muestras dopadas con estaño. Al analizar los espectros Raman obtenidos de las muestras dopadas con estaño, observamos un comportamiento muy similar en las

tres muestras y a las bandas de las muestras dopadas con níquel. La presencia de la banda característica de la delafosita a 690 cm^{-1} . Ahora bien, se evidencian bandas típicas de los óxidos de hierro a $300, 400, 501$ y 609 cm^{-1} . [46], [48], [34].

Tabla 8. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en spray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con estaño.

Nombre	Precursor hierro	Precursor cobre	Dopante ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
CFOSP-D1Sn	0.2 M	0.8 M	1% atómico
CFOSP-D3Sn	0.2 M	0.8 M	3% atómico
CFOSP-D5Sn	0.2 M	0.8 M	5% atómico

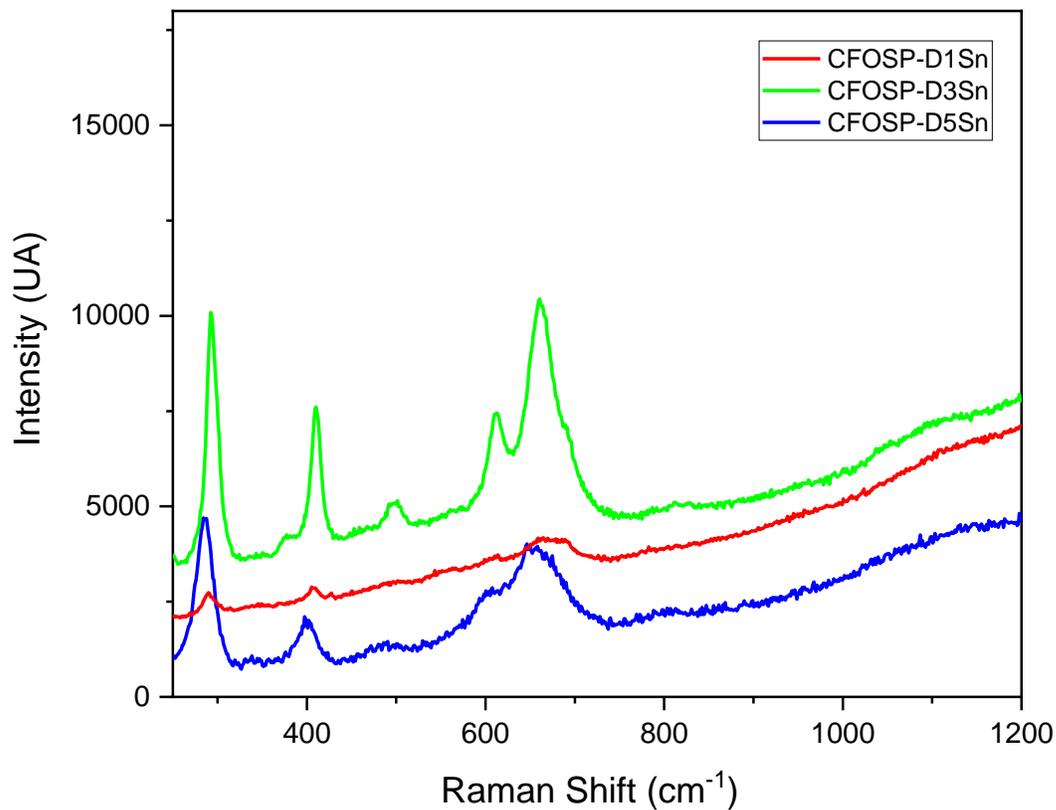


Fig. 38. Espectros Raman fotoelectrodos CFOPS dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de estaño.

En las Fig. 38 se presentan las curvas de fotocorriente en función del potencial de fotoelectrodos CFOSP dopados con estaño. En la Fig. 37 se presentan las curvas de cronoamperometría de muestras dopadas con estaño. En la fotocorriente de los fotoelectrodos dopados a diferentes concentraciones de estaño, no hay una variación considerable entre ellas, aunque sí hay un aumento de la fotocorriente con respecto al blanco sin dopante. Lo que concuerda con lo observado en la preparación y síntesis de la película. Se observó que al añadir el material dopante éste no se solubiliza totalmente, la jeringa al estar en reposo, mientras se inyecta, se observan precipitados, posiblemente indicando que no se solubiliza el total del dopante, lo que corresponde con los datos de fotocorriente donde no hay variación apreciable entre las muestras.

Verificando los datos de cronoamperometría de las muestras dopadas a diferentes concentraciones de estaño (1, 3 y 5 % atómico) reportados en la Fig. 40, se evidencia degradación de la corriente en el tiempo al ser iluminado, un efecto negativo en el escalamiento de fotoelectrodos para sistemas PEC y uno de los requisitos más importantes para la aplicación a gran escala, además de la falta de eficiencia en la producción de hidrogeno. Debido al pobre desempeño de los materiales dopados con estaño en cuanto a la estabilidad, las muestras con estaño se descartaron para continuar con su validación de la eficiencia de transferencia de carga por métodos fotoelectroquímicos.

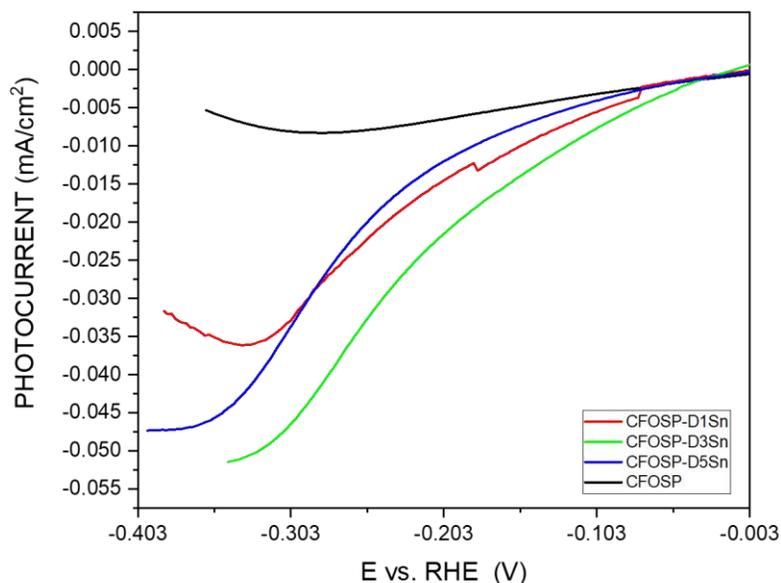


Fig. 39. Fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de estaño.

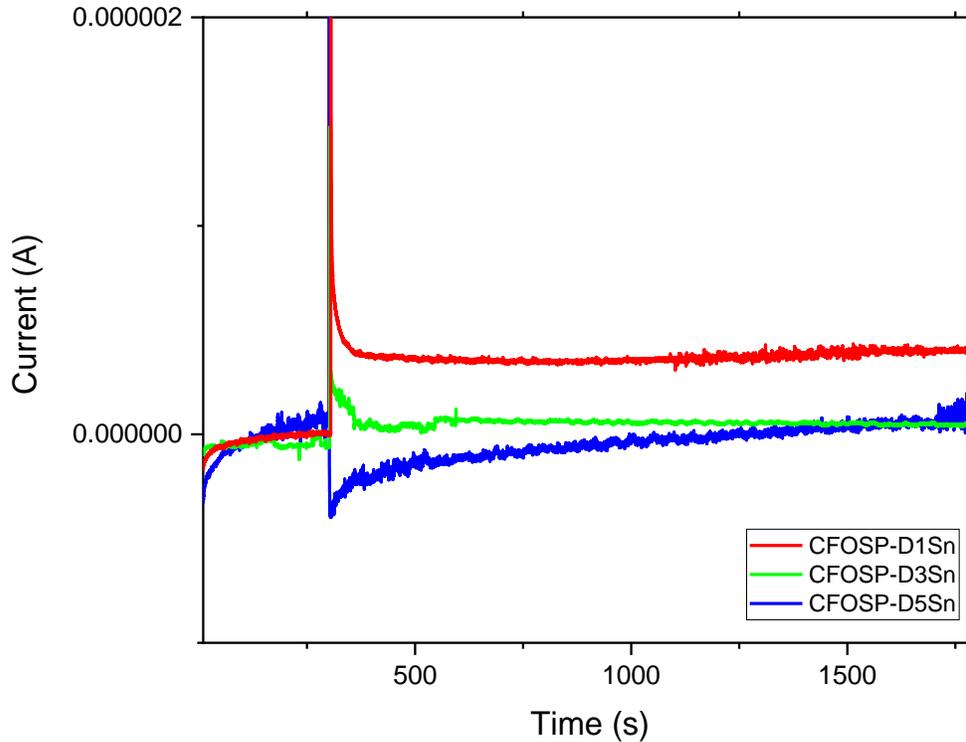


Fig. 40. Cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de estaño.

6.3.3. Dopaje con cobalto

En la Tabla 10 se presentan la composición de las soluciones precursoras utilizadas para la formación de películas de delafosita dopada con diferentes cantidades de cobalto. En la Fig. 35 se observan los espectros Raman de las muestras dopadas con cobalto. Analizando las bandas del espectro Raman de la Fig. 40 las tres muestras se comportan muy similar, las bandas en 350 y 690 cm^{-1} indican la presencia de la fase delafosita, adicionalmente, bandas a 300, 400 y 600 cm^{-1} como se ha referido anteriormente apuntan a ser fases de hierro o fases de cobre. [33], [43], [45].

Tabla 9. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con cobalto.

Nombre	Precursor hierro	Precursor cobre	Dopante (CoCl ₂ .6H ₂ O)
CFOSP-D1Co	0.2 M	0.8 M	1% atómico
CFOSP-D3Co	0.2 M	0.8 M	3% atómico
CFOSP-D5Co	0.2 M	0.8 M	5% atómico

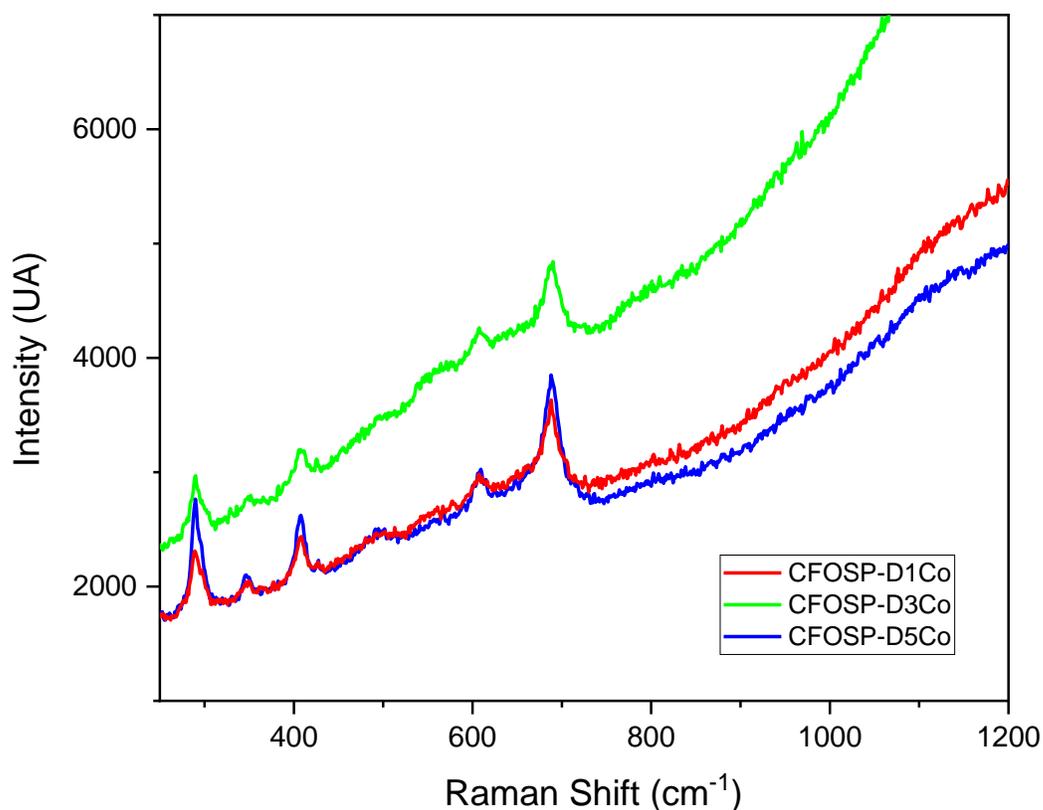


Fig. 41. Espectros Raman fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cobalto.

En la Fig. 42 se presentan las curvas de fotocorriente en función del potencial de fotoelectrodos CFOSP dopados con cobalto. En la Fig. 43 se presentan las curvas de cronoamperometría de muestras dopadas con cobalto. De acuerdo a lo mostrado en las Fig. 42 y Fig. 43, podemos señalar que las muestras con 1 y 5 % atómico de cobalto fallaron. Dichos materiales al ser iluminados con la luz LED no genera mayor corriente comparado a la muestra base del fotoelectrodo. En cuanto a la muestra con 3 % atómico de cobalto, si presenta fotocorriente de hasta -0.023 mAcm^{-2} ,

seleccionándola como la muestra más prometedora con dopante de cobalto. La cronoamperometría evidencia estabilidad en el tiempo de hasta 1500 segundos sin variación apreciable en la corriente al ser irradiada la muestra.

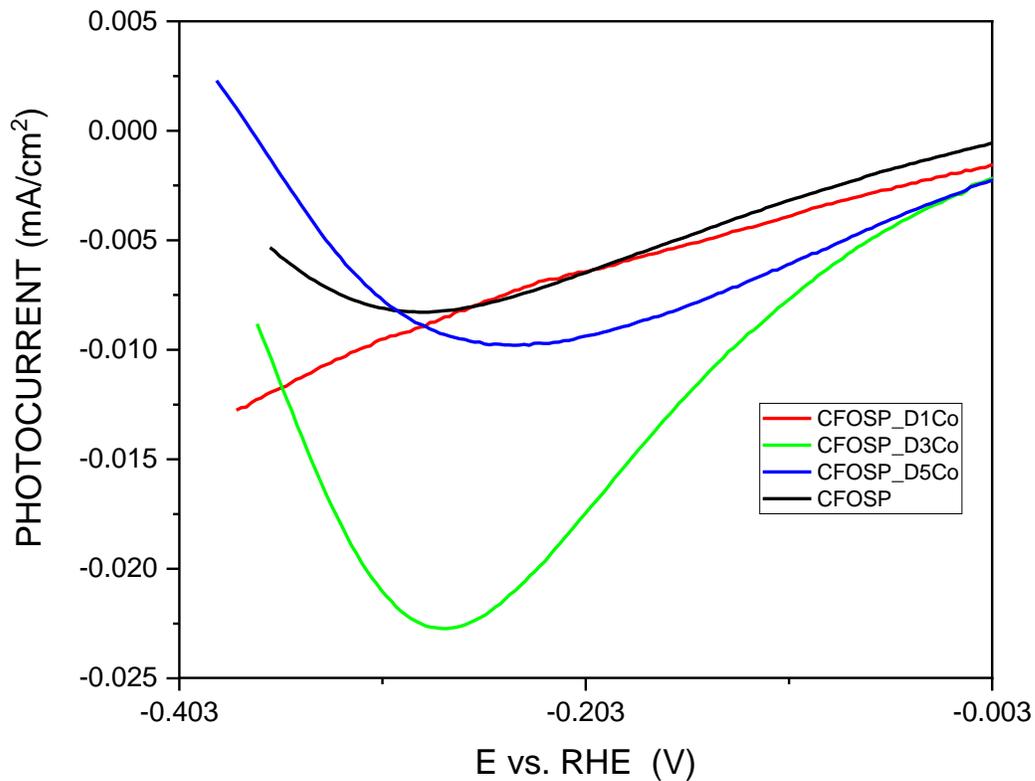


Fig. 42. Fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cobalto.

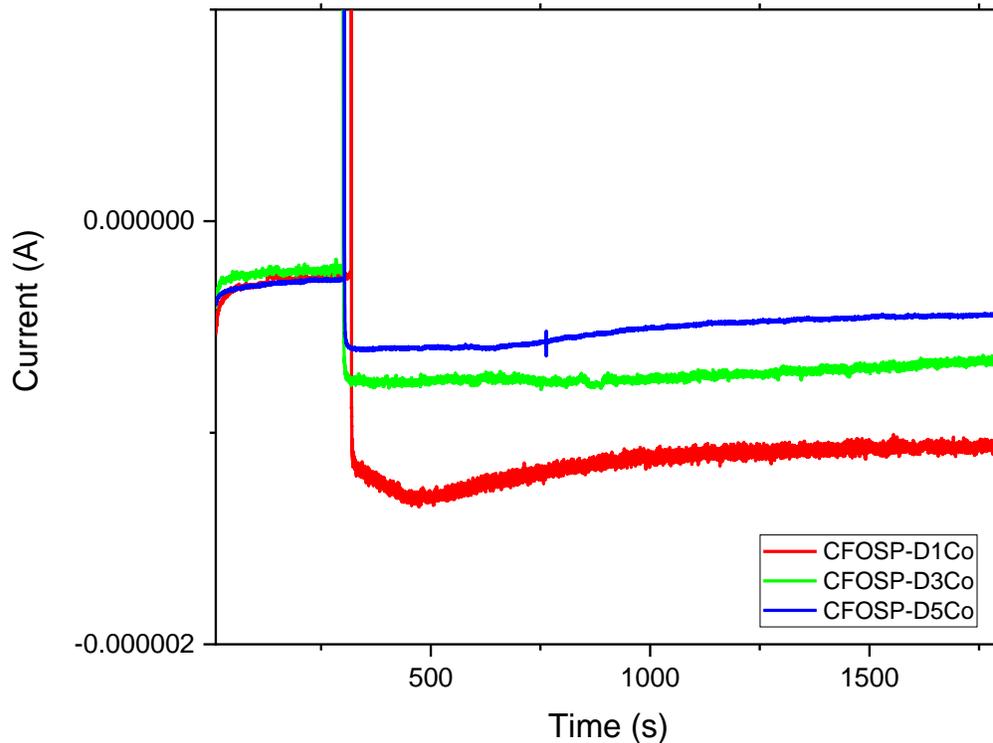


Fig. 43. Cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cobalto.

En la Fig. 44 se presentan los mapeos de composición elemental de la muestra de CFO con 5 % atómico de cobalto. En la Tabla 10 se presenta la composición elemental de la superficie de la muestra dopada con 3% de cobalto. En la Fig. 45 se presentan las imágenes SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos dopado con 3 % atómico de cobalto. Se puede apreciar una película medianamente uniforme con partículas aisladas sobre la superficie en la Fig. 45, probablemente estas partículas aisladas se presentan, debido a que gotas de solución precursora que se depositan en la cara del sustrato, posiblemente no se ha evaporado el solvente completamente y se une a otra microgota, formando partículas de 2 micrómetros de tamaño que están aisladas, unas de las otras. Sin embargo, se logra percibir una capa uniforme en el fondo de la Fig. 45B, a un aumento de X10000, corresponde al objetivo de sintetizar una capa de semiconductor dopado en la superficie del FTO de manera uniforme. [6], [15], [24].

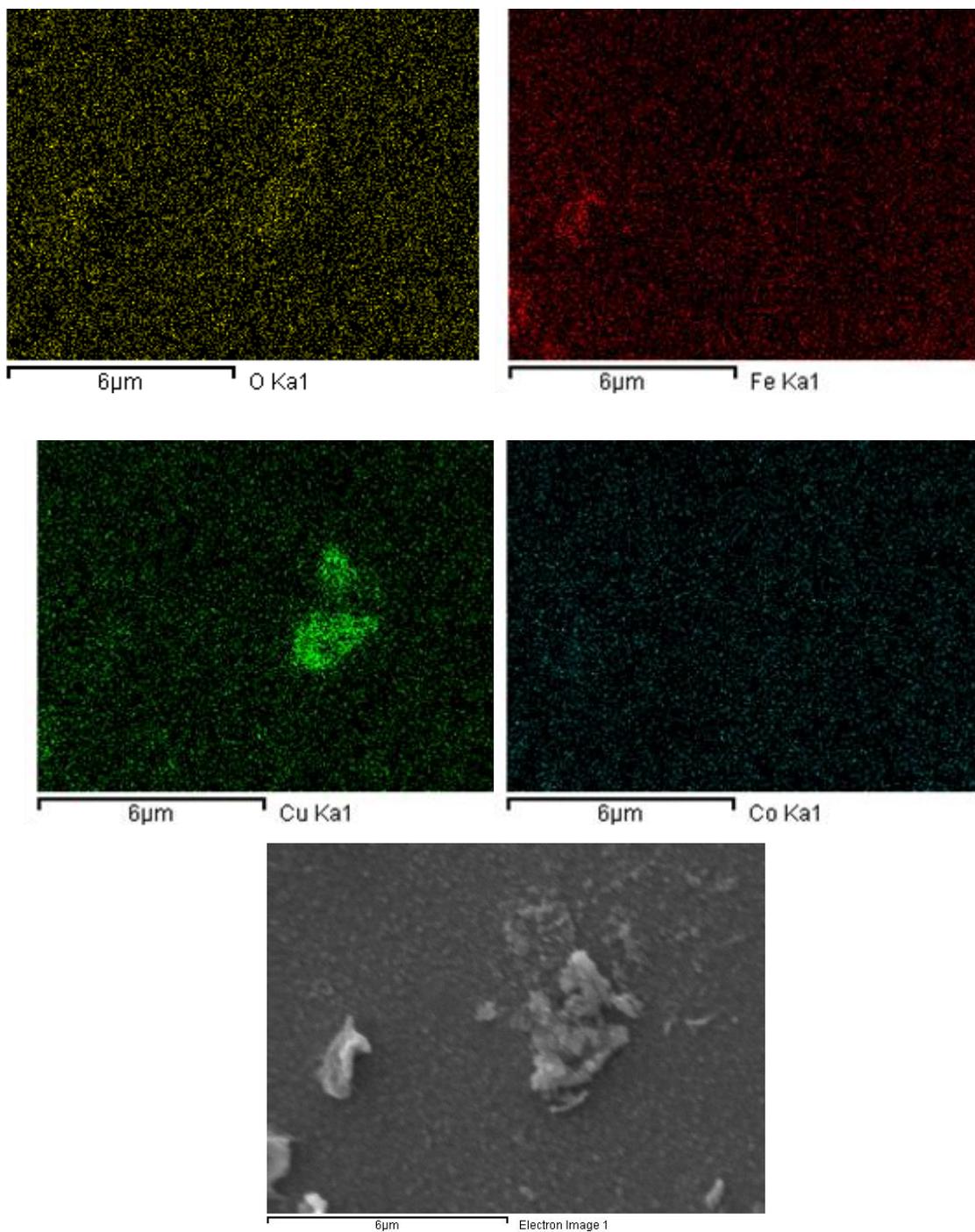


Fig. 44. Mapeo elemental de muestra de CFO con 5 % atómico de cobalto a X10000.

Tabla 10. Porcentaje en peso y atómico del análisis EDS a la muestra con 3 % de cobalto

CFOSP-D3Co		
Elemento	% Peso	% atómico

Oxígeno	34.9	77.19
Hierro	32.18	9.97
Cobre	22.46	10.79
Cobalto	10.46	2.06

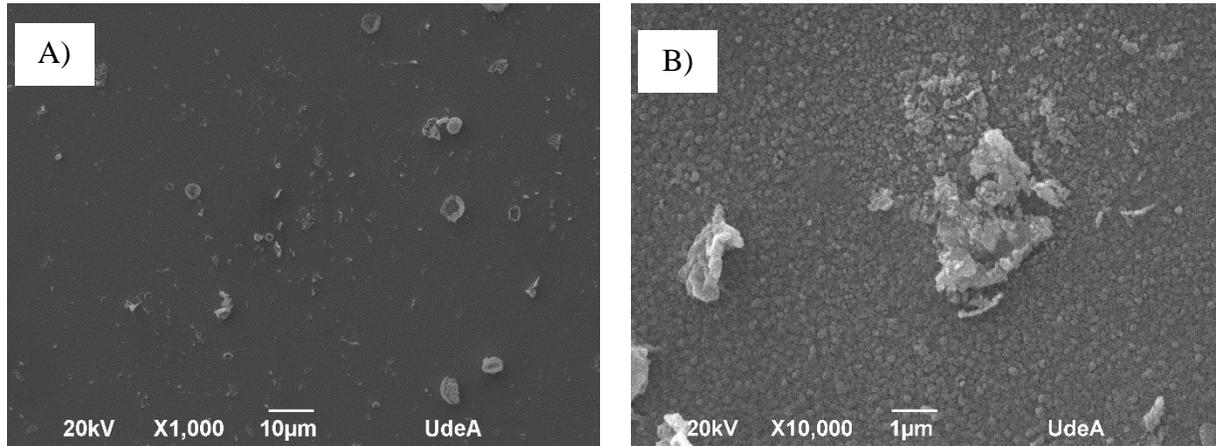


Fig. 45. SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos dopado con 3 % atómico de cobalto. A) X1000 y B) X10000

6.3.4. Dopaje con cerio

En la Tabla 11 se presentan la composición de las soluciones precursoras utilizadas para la formación de películas de delafosita dopada con diferentes cantidades de cerio. En la Fig. 46 se observan los espectros Raman de las muestras dopadas con cerio a diferentes porcentajes de precursor. En los espectros Raman de las muestras dopadas con cerio se observan bandas a 692 y 351 cm^{-1} [43], [44], atribuido a la fase delafosita, mientras que las bandas en 300, 400, 501 y 609 cm^{-1} , corresponden a fases de hierro, entre los que se puede resaltar la magnetita, posiblemente el óxido de hierro que más tiende a formarse en estos procesos en las tres muestras.

Tabla 11. Concentración para la preparación de las soluciones utilizadas en espray pirólisis para los fotoelectrodos dopados con cerio.

Nombre	Precursor hierro	Precursor cobre	Dopante ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
CFOSP-D1Ce	0.2 M	0.8 M	1% atómico
CFOSP-D3Ce	0.2 M	0.8 M	3% atómico
CFOSP-D5Ce	0.2 M	0.8 M	5% atómico

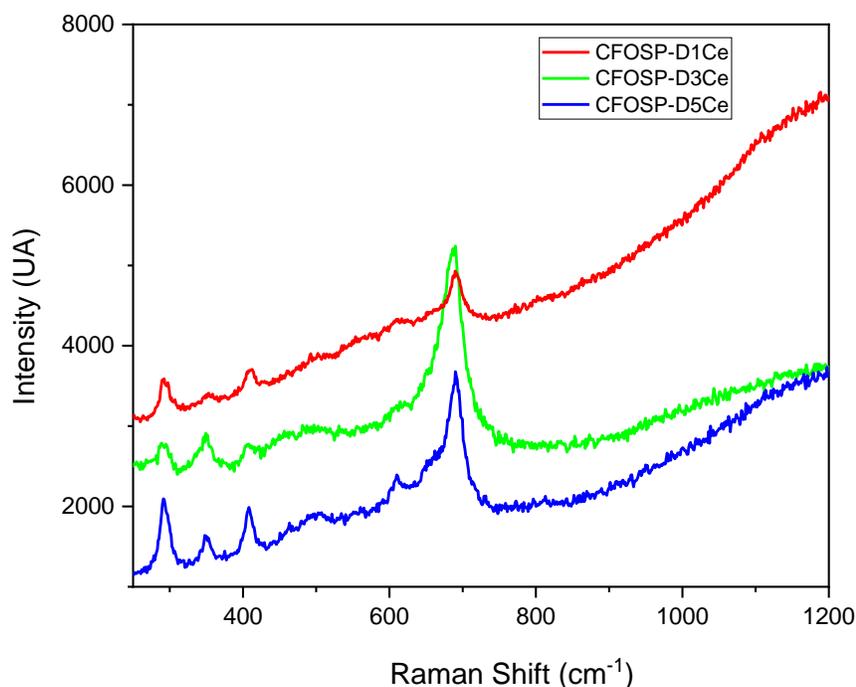


Fig. 46. Espectro Raman de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cerio.

En la Fig. 47 se presentan las curvas de fotocorriente en función del potencial de fotoelectrodos CFOSP dopados con cerio. En la Fig. 47 se presentan las curvas de cronoamperometría de muestras dopadas con cerio. En los datos de fotocorriente y cronoamperometría representados en la Fig. 47 y Fig. 48 respectivamente, observamos un aumento en la fotocorriente al aumentar el porcentaje de dopante de cerio al 5 % atómico, pero una disminución de la fotocorriente en la muestra con 3 % atómico de cerio, posiblemente errores en la fabricación de la muestra por la presencia de partículas o polvos que afectan la fotocorriente final del fotoelectrodo. En las curva de cronoamperometría se verifica la estabilidad de la respuesta en corriente de las muestras. Se aprecia que la muestra con 5 % atómico de cerio (CFOSP-D5Ce-verde) no hay degradación apreciable

luego de 1500 segundos. Así pues el fotoelectrodo dopado con 5 % cerio es la muestra más prometedora con este elemento con una fotocorriente de -0.035mAcm^{-2} .

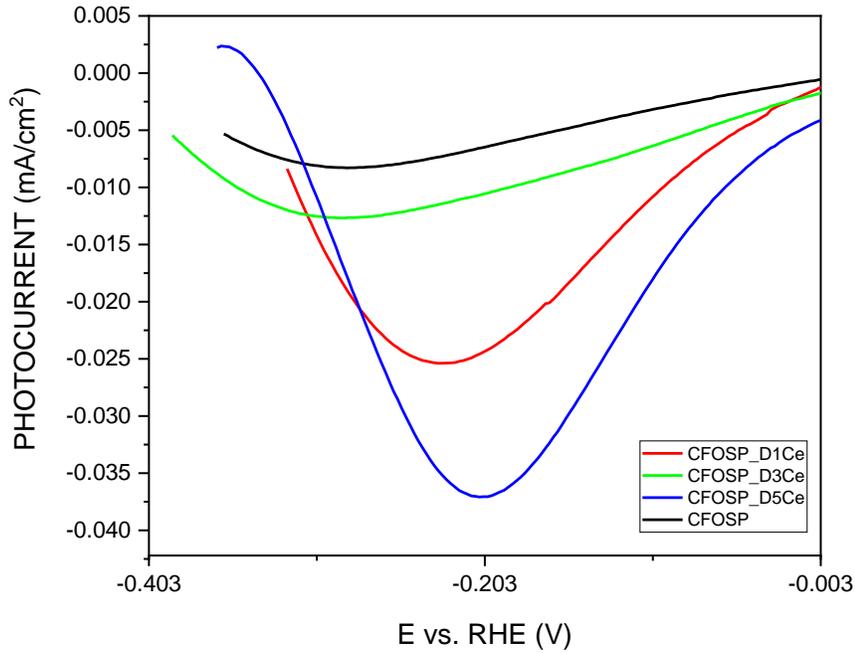


Fig. 47. Fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cerio.

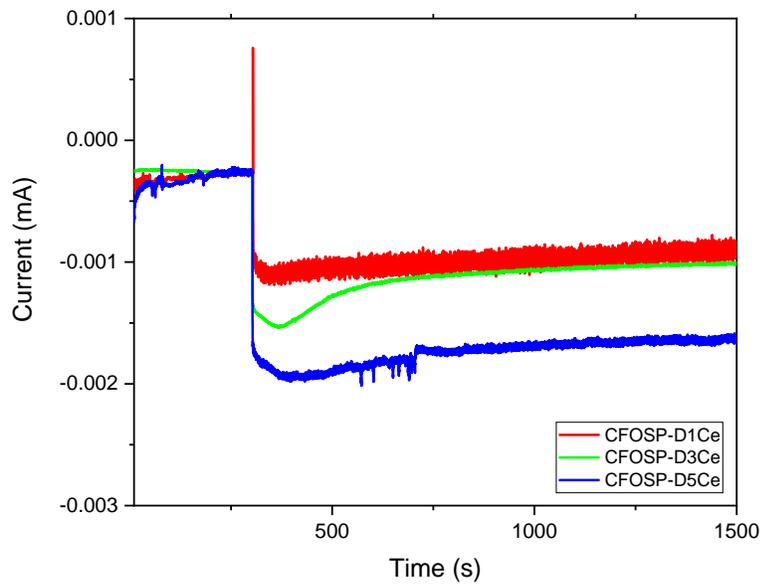
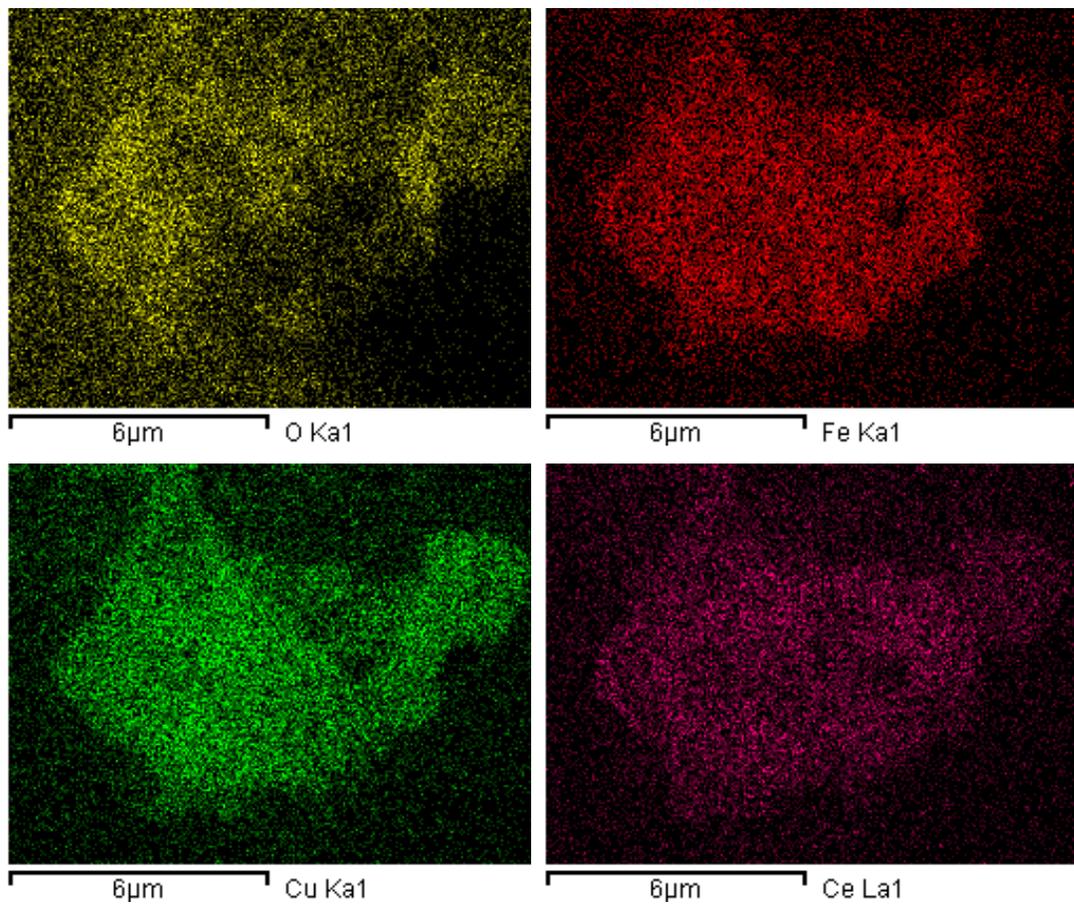


Fig. 48. Cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con 1 (rojo), 3 (verde) y 5 (azul) % atómico de cerio.

En la caracterización por las técnicas SEM-EDS del fotoelectrodo dopado con 5 % atómico de cerio se muestran en la Fig. 49 y en la Tabla 12. Porcentaje en peso y atómico del análisis EDS a la muestra con 5 % de cerio. Se observa que hay una distribución homogénea de los elementos en la superficie de la muestra. También se enfocó una partícula aislada para entender si hay formación exclusiva de partículas aisladas de óxidos de hierro, pero se evidencia que hay distribución homogénea de elementos, adicionalmente, la concentración porcentual atómica se acerca a lo añadido con un aproximado de 4.9%. Mientras, los elementos de cobre y hierro se mantienen en relación 1:1.



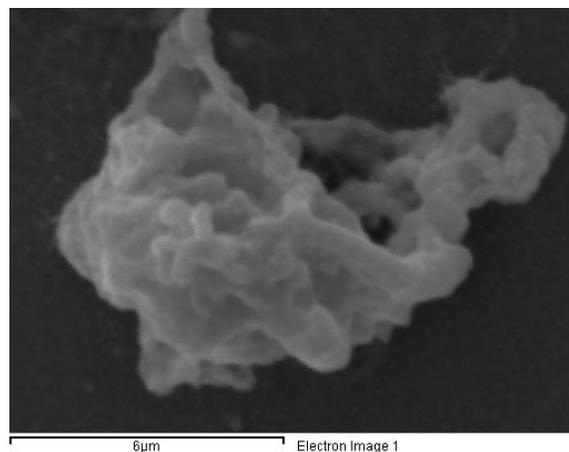


Fig. 49. Mapeo elemental de muestra de CFO con 5 % atómico de cerio a X10000.

Tabla 12. Porcentaje en peso y atómico del análisis EDS a la muestra con 5 % de cerio.

CFOSP-D5Ce		
Elemento	% Peso	% atómico
Oxigeno	34.9	54.4
Hierro	32.18	20.93
Cobre	22.46	19.77
Cerio	10.46	4.9

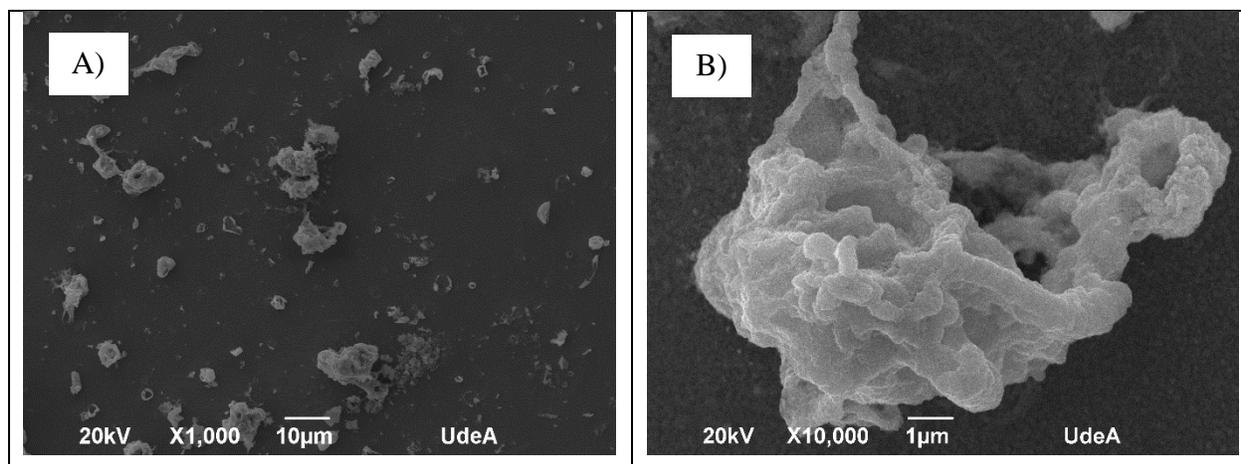


Fig. 50. SEM de las muestras fabricadas con 0.8M Cu y 0.2M Fe, con un tratamiento térmico a 600° C por 5 minutos dopado con 5 % atómico de cerio. A) X1000 y B) X10000

Hay evidencia de partículas aisladas de hasta 6 micrómetros según se puede observar en la Fig. 50., Se observa además en el fondo una película uniforme con una composición elemental dada por el mapeo presentado en la Fig. 48. Posiblemente, el aumento en las partículas aisladas pueda deberse al cambio de proceso, fallas en la uniformidad del spray o eventual crecimiento de estas partículas causado por el cerio.

6.4. Parte IV: Comparación fotoelectrodos sintetizados

En la Fig. 50 se presenta la comparación en las fotocorrientes generadas por los mejores materiales sintetizados con dopaje de Ni, Sn, Co y Ce. Al seleccionar las muestras más sobresalientes de cada elemento dopante, según criterios de fotocorriente y estabilidad, reunidos en la Fig. 51, los candidatos más prometedores en términos de fotocorriente son; en primer lugar, la muestra denominada CFOSP_D5Ce, este presenta buena fotocorriente (0.038 mAcm^{-2} a -0.203V) comparado a los otros dopantes y es estable en el tiempo como se observa Fig. 52. Además, se muestra con un comportamiento más catalítico, lo hace el candidato más prometedor de la investigación, este comparado a valores reportados en la literatura ($0.1\text{-}0.6 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0V RHE) está por debajo del valor más bajo en aproximadamente 62 %. [11].

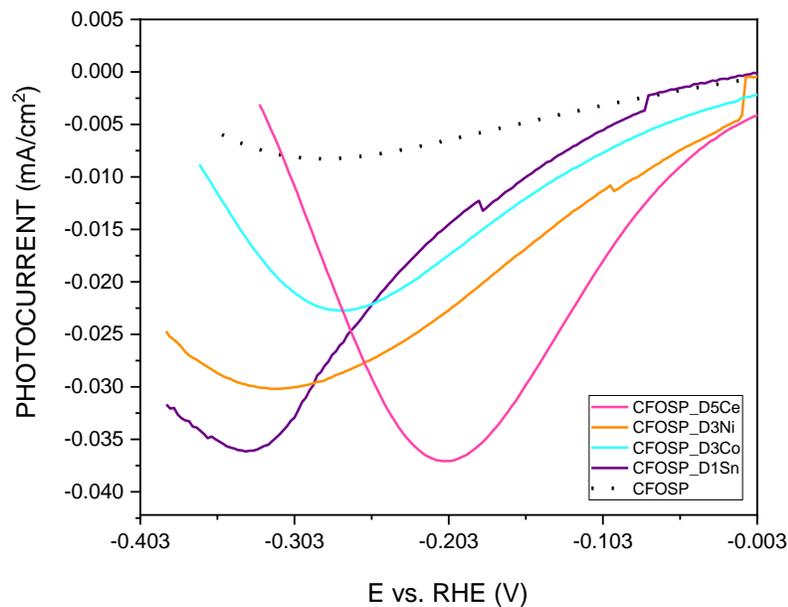


Fig. 51. Comparación de fotocorriente de fotoelectrodos dopados con 1 % atómico de estaño (Morado), 3 % atómico de cobalto (azul celeste), 3 % atómico de níquel (naranja) , 5 % atómico de cerio (rosa) y no dopado.

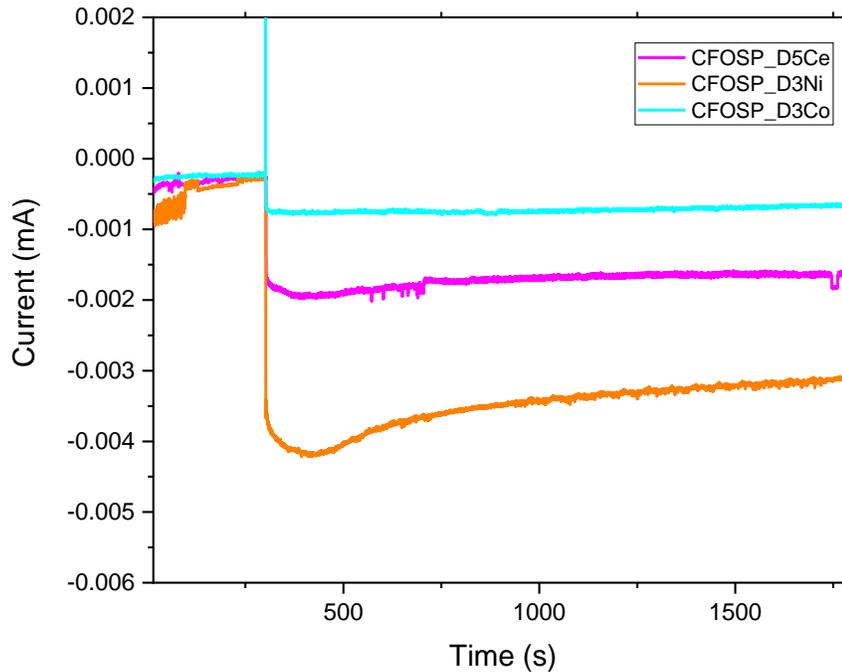


Fig. 52. Comparación de cronoamperometría de fotoelectrodos dopados con 3 % atómico de cobalto (azul celeste), 3 % atómico de níquel (naranja) y 5 % atómico de cerio (rosa).

Aunque el valor dado por la muestra de delafosita dopada con 5% de cerio está por debajo de lo reportado en la literatura, hay que resaltar que en la literatura se han encontrado valores de 0.4 mA cm^{-2} a 0 V cuando se utilizaron recubrimientos añadidos para la extracción de carga y catalizadores de reducción de agua, que son promotores de la fotocorriente en este fotoelectrodo. [49].

Como causas posibles del bajo desempeño de las películas de delafosita obtenidas se pueden mencionar las siguientes: (i) la operación manual del equipo del spray pirólisis (dado que la operación automática no estaba funcionando), esta situación pudo influir en la obtención de capas de delafosita no uniformes, lo que puede incidir en recubrimientos poco homogéneos, con defectos y formación de partículas superficiales. (ii) Insuficiente optimización de la solución precursora en cuanto a la consecución de una adecuada tensión superficial y disolución completa de los dopantes. Se observó que la adición de agentes tensoactivos en la solución precursora mejora la formación de las películas obtenidas. El mejoramiento en la formación de películas homogéneas mediante la

adición de tensoactivos y adecuada disolución de los dopantes es algo que se propone como trabajo futuro.

6.5. Parte V: Eficiencia de transferencia de carga por métodos fotoelectroquímicos de PEIS e IMPS.

Durante la evaluación de la eficiencia de transferencia de carga, mediante métodos fotoelectroquímicos, se evidenciaron problemas relacionados con la estabilidad de los fotoelectrodos. En la Fig. 53 se presenta el gráfico de Nyquist del espectro IMPS de la muestra de CFOSP_D5Ce en 1M NaOH a de iluminación LED azul 0.08 W cm^{-2} a -0.2 V vs RHE . En la Figura 53 se presenta el gráfico de Nyquist del espectro PEIS en la muestra de CFOSP_D5Ce en 1M NaOH a 0.08 W cm^{-2} . En el diagrama de Nyquist del espectro IPMS no es posible discernir adecuadamente los procesos a altas y bajas frecuencias, IV y I cuadrante del gráfico. Esto debido a los rápidos procesos de recombinación que suceden en el electrodo. Algo similar fue observado en el gráfico de Nyquist del espectro PEIS, en donde se observa solo un arco capacitivo abierto, indicando el acoplamiento de varios procesos de transferencia de carga bajo la iluminación LED y en los potenciales de -0.4 V y -0.45 V aplicados, probablemente debido a los rápidos procesos de recombinación que ocurren en el fotoelectrodo. Estos resultados son coherentes con las bajas fotocorrientes obtenidas en los fotoelectrodos sintetizados. Los bajos desempeños como fotoelectrodos de las películas de delafosita obtenidos, se pueden deber a algunos factores como: la deficiente la estabilidad de los fotoelectrodos, gran recombinación que continúa afectando las medidas con los portadores de carga, la corriente detectada es muy baja, ocasionando que la resolución del equipo no sea la adecuada, y finalmente, una posible degradación de la muestra.

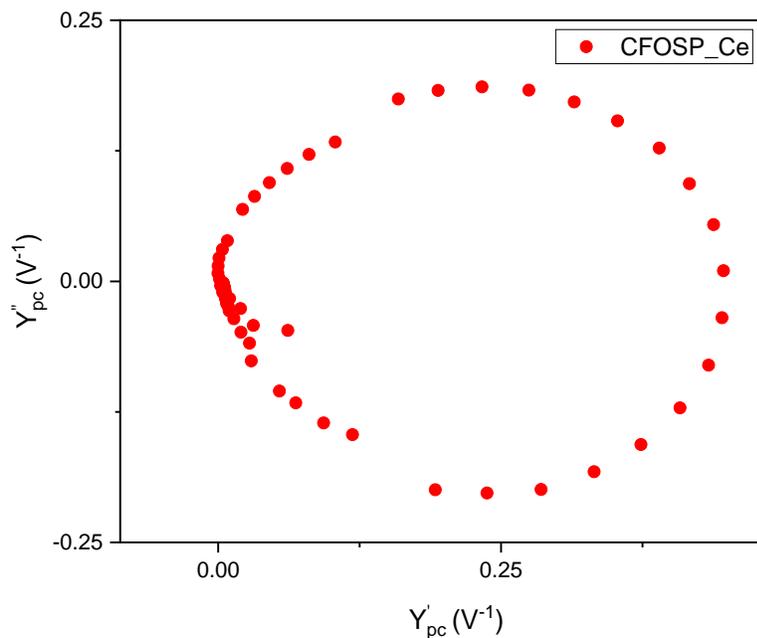


Fig. 53. Gráfico de Nyquist del espectro IMPS en la muestra de CFOSP_D5Ce en 1M NaOH a 0.08 W cm^{-2} de iluminación LED azul a -0.2 V vs RHE.

El dopaje con elementos posiblemente no logró eliminar o contrarrestar completamente la influencia de los estados superficiales que favorecen la recombinación. Sivula demostró que esta recombinación no es dependiente solo del método de síntesis y fabricación de los fotoelectrodos respecto a lo que se ha encontrado en la literatura, que se puede atribuir al método de síntesis sol-gel, por el contrario. Se demostró que a pesar de modificar el método de síntesis no logró eliminar la condición, en conclusión, Sivula sugiere entender más a profundidad esta recombinación superficial con el electrolito, lo que corresponde con nuestros resultados. [13], [18]

En la propuesta evaluada de dopar el material para que actuaran como medios de creación de portadores de carga no satisfacía el objetivo, por lo tanto, se recomienda que en trabajos futuros se puedan solucionar los problemas aquí detectados y se refuercen los puntos en la síntesis e interpretación de resultados.

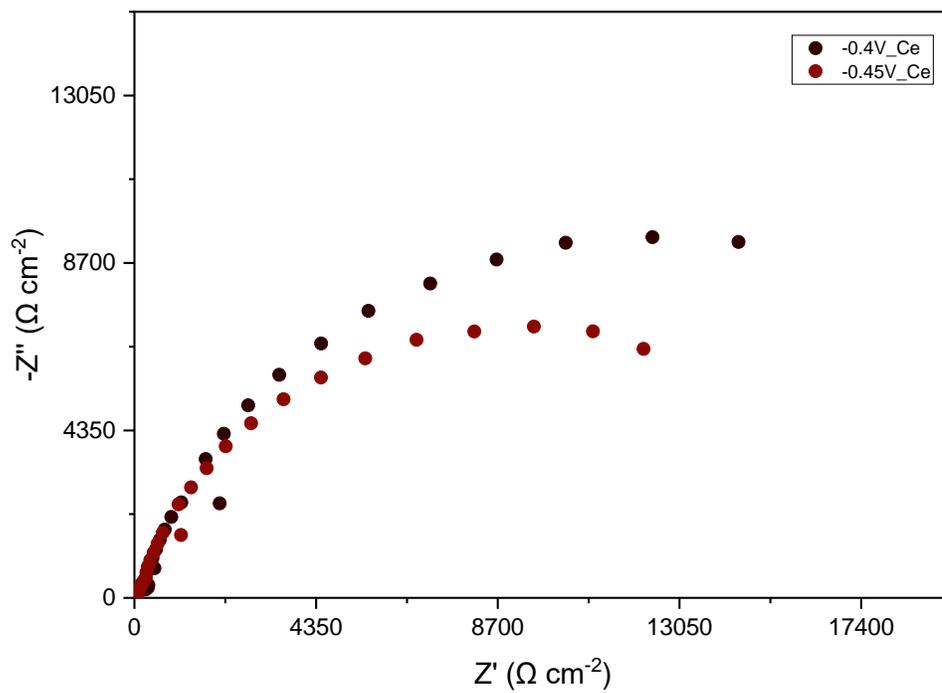


Fig. 54. Gráfico de Nyquist del espectro PEIS en la muestra de CFOSP_D5Ce en 1M NaOH a 0.08 W cm^{-2} de iluminación LED azul a -0.15 V vs RHE y -0.2 V vs RHE .

7. CONCLUSIONES

Durante el proceso de experimentación y ajuste de parámetros para la síntesis de fotoelectrodos se comprendió el impacto de las variables que influyen para obtener un método de síntesis exitoso.

Identificamos como el solvente utilizado de agua destilada, etanol y etilenglicol presentan gran influencia en la producción de películas homogéneas, por un lado, el agua y el etanol, favorecen como medio de transporte de precursores y dispersión sobre la superficie, sin embargo, al añadir etilenglicol al 1% en volumen, este fue el determinante para la obtención de películas uniformes, sin defectos, grietas o partículas aisladas que podían generar la caída de la fotocorriente. La adición de etilenglicol como agente tensoactivo ayudó a la obtención de películas más homogéneas.

Adicionalmente, se evidenció que al aumentar el número de pasadas sobre la superficie estábamos obteniendo un mayor espesor de capa, debido al aumento de la intensidad de las bandas Raman y una mayor fotocorriente, coherente con lo reportado en la literatura. Por lo tanto, se estipuló realizar 30 pasadas en spray durante 5 segundos cada una, con un tiempo de descanso de 60 segundos entre pasada a una temperatura de sustrato de 450°C según como se ha indicado en la revisión bibliográfica.

También, se identificó como el tratamiento térmico utilizado de recocido en atmósfera de argón es un limitante en la fabricación de los fotoelectrodos de base FTO. El FTO utilizado en el presente estudio al ser de un grado comercial, posiblemente afectó la calidad de algunos fotoelectrodos, se demostró como al aumentar la temperatura a más de 600°C o el tiempo de recocido mayor a 5 minutos, se aumentaban la resistencia eléctrica del electrodo, ocasionando que en la primera parte del experimento se retrasara más de lo esperado, a causa del ajuste de la parametrización del horno, ocasionando degradación de las muestras.

El tiempo óptimo de recocido se definió a 5 minutos a una temperatura de 600 °C, este tiempo permitió la compactación, disminución de defectos y la formación de cristales de delafosita, demostrado en los resultados DRX y en las micrografías SEM, se realizó el comparativo entre materiales sin y con tratamiento térmico, cabe resaltar que en las bandas Raman luego del tratamiento térmico sufrían un adelgazamiento característico de la organización en cristales e influenciando a la fotocorriente generada en iluminación.

Se encontró que para las muestras fabricadas con concentración de precursores de 0.2 M de cobre y 0.2 M de hierro, hay formación abundante de óxidos de hierro, concuerdan con los resultados de Raman, EDS y reportado en la literatura. Se observa que hay un exceso de hierro y deficiencia de cobre, debido a la baja estabilidad del cobre para formar complejos y la velocidad de deposición del hierro, además, se identificó que los precursores utilizados estaban hidratados, lo que puede ocasionar que las concentraciones finales de la película varíen.

Para subsanar la novedad con fases binarias de hierro, se aumenta la concentración del precursor de cobre hasta 0.8 M, esto para balancear las cantidades elementales con una concentración de hierro a 0.2 M, después de la modificación se evidencia mejora en la fotocorriente y comportamiento tipo p, además, formación de óxidos de cobre y delafosita apreciable en los resultados DRX y coherente al porcentaje elemental de la delafosita mostrado en el mapeo elemental realizado a la muestra CFOSP.

Al comparar los diferentes elementos dopantes de acuerdo con la fotocorriente y estabilidad en el tiempo, se encuentra que el fotoelectrodo con 5 % de cerio logra satisfacer ambas características con un valor de 0.038 mAcm^{-2} , más catalítico y buena estabilidad en el tiempo, respecto al valor reportado de un fotoelectrodo en base delafosita, esta fotocorriente representa un 38 % de la fotocorriente reportada.

Para el análisis fotoelectroquímico es apreciable resaltar que no se logró el objetivo de calcular la eficiencia de transferencia de carga, posiblemente el añadir elementos no logra eliminar o contrarrestar la influencia de los estados superficiales que favorecen la recombinación, además,

comparado a los trabajos desarrollados por Sivula, no se logra realizar una caracterización correcta y, por el contrario se recomienda explorar aún más el método de síntesis, a su vez, detallar el método que impacta en la medición de la eficiencia de carga interfacial.

8. RECOMENDACIONES

En los diferentes retos encontrados durante el desarrollo del presente trabajo se recomienda mejorar y ajustar el equipo de spray pirólisis, para que el movimiento durante el tiempo de spray se realice automático, permitiendo la obtención de recubrimientos más uniformes y con mayor precaución de otros parámetros, que a causa del movimiento manual no se lograron tener en cuenta.

Con la solución precursora se recomienda explorar otros precursores que tengan una velocidad de deposición y formación muy similar, al tener un exceso o mayor velocidad de deposición entre los precursores, puede favorecer la formación de fases binarias, algo que se encontró en las caracterizaciones presentadas.

Se recomienda buscar un sustrato de mayor calidad o de grado experimental para que se logren realizar tratamientos térmicos a mayor temperatura y tiempo de recocido, esto con el fin de establecer la correcta cristalización de la fase delafosita, como se evidenció en el trabajo una alta temperatura aumentaba la resistencia de los sustratos.

Se sugiere continuar y ampliar las investigaciones en este tipo de método de fabricación, con el fin de ampliar los conocimientos para el grupo CIDEMAT y para Colombia, como eje clave para Latinoamérica en la transición energética y el uso de hidrogeno verde.

Finalmente, se recomienda explorar y detallar el fenómeno por el cual atraviesa los fotoelectrodos de delafosita, para lograr la medida de la eficiencia de transferencia de carga interfacial.

9. REFERENCIAS

- [1] José M Bermúdez and Taku Hasegawa, “Hidrógeno - Análisis - IEA,” Jun. 2020. <https://www.iea.org/reports/hydrogen> (accessed May 19, 2021).
- [2] A. M. Oliveira, R. R. Beswick, and Y. Yan, “A green hydrogen economy for a renewable energy society,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 33, p. 100701, 2021, doi: 10.1016/j.coche.2021.100701.
- [3] D. Gregory, C. L. Tsaros, J. L. Arora, and P. V. Nevrekar, *Economics of Hydrogen Production.*, no. 116. Elsevier Ltd, 2015.
- [4] M. Y. Recalde, D. H. Bouille, and L. O. Girardin, “Limitations for renewable energy development in argentina,” *Probl. Desarro.*, vol. 46, no. 183, pp. 89–115, 2015, doi: 10.1016/j.rpd.2015.10.005.
- [5] G. J. Conibeer and B. S. Richards, “A comparison of PV/electrolyser and photoelectrolytic technologies for use in solar to hydrogen energy storage systems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 14, pp. 2703–2711, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.012.
- [6] P. Dias, A. Vilanova, T. Lopes, L. Andrade, and A. Mendes, “Extremely stable bare hematite photoanode for solar water splitting,” *Nano Energy*, vol. 23, pp. 70–79, 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.03.008.
- [7] F. Decker and S. Cattarin, “Photoelectrochemical Cells | Overview,” *Encycl. Electrochem. Power Sources*, pp. 1–9, 2009, doi: 10.1016/B978-044452745-5.00035-6.
- [8] Y. Oh, W. Yang, J. Tan, H. Lee, J. Park, and J. Moon, “Boosting Visible Light Harvesting in p-Type Ternary Oxides for Solar-to-Hydrogen Conversion Using Inverse Opal Structure,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 17, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/adfm.201900194.
- [9] S. M. Thahab, A. H. Omran, and I. Abdulah, “Materials Science in Semiconductor Processing Influences of post-annealing temperature on the structural and electrical properties of mixed oxides (CuFeO_2 and CuFe_2O_4) thin films prepared by spray pyrolysis technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 41, pp. 436–440, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.10.013.
- [10] A. Forslund, “Synthesis and characterisation of delafossite CuFeO_2 for solar energy applications,” 2016, Accessed: Jul. 10, 2021. [Online]. Available: <http://www.teknat.uu.se/student>.
- [11] A. Yengantiwar, P. S. Shinde, S. Pan, and A. Gupta, “Delafossite CuFeO_2 Photocathodes Grown by Direct Liquid Injection Chemical Vapor Deposition for Efficient Photoelectrochemical Water Reduction,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 13, pp. H831–H837, 2018, doi: 10.1149/2.0471813jes.
- [12] L. E. Moreno, “Caracterización mecánica de compuestos poliéster/fibra de guadua y

- poliéster/fibra de guadua-vidrio - Dialnet,” 2018. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6760218> (accessed Jun. 08, 2021).
- [13] F. Boudoire, Y. Liu, F. Le Formal, N. Guijarro, C. R. Lhermitte, and K. Sivula, “Spray Synthesis of CuFeO₂ Photocathodes and In-Operando Assessment of Charge Carrier Recombination,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 20, pp. 10883–10890, 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c02282.
- [14] Y. Oh, W. Yang, J. Kim, S. Jeong, and J. Moon, “Enhanced Photocurrent of Transparent CuFeO₂ Photocathodes by Self-Light-Harvesting Architecture,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 16, pp. 14078–14087, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01208.
- [15] H. M. Abdelwahab, A. Ratep, A. M. Abo Elsoud, M. Boshta, and M. B. S. Osman, “Influences of annealing temperature on sprayed CuFeO₂ thin films,” *Results Phys.*, vol. 9, pp. 1112–1115, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.01.068.
- [16] Y. Liu, F. Le Formal, F. Boudoire, L. Yao, K. Sivula, and N. Guijarro, “Insights into the interfacial carrier behaviour of copper ferrite (CuFe₂O₄) photoanodes for solar water oxidation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 4, pp. 1669–1677, 2019, doi: 10.1039/c8ta11160j.
- [17] “Colombia será en 2050 el cuarto país a nivel mundial con el hidrógeno más barato.” <https://www.larepublica.co/economia/colombia-sera-en-2050-el-cuarto-pais-a-nivel-mundial-con-el-hidrogeno-mas-barato-3375978> (accessed Mar. 09, 2023).
- [18] M. S. Prévot *et al.*, “Evaluating Charge Carrier Transport and Surface States in CuFeO₂ Photocathodes,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 4952–4962, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b01284.
- [19] A. González García-Conde, “Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno.”
- [20] B. Beata, A. Zaleska-medynska, and N. Joanna, *Application of metal oxide-based photocatalysis 4*. 2018.
- [21] F. E. Bedoya-Lora, M. E. Valencia-García, A. Hankin, D. Klotz, and J. A. Calderón, “Determination of photon-driven charge transfer efficiency: Drawbacks, accuracy and precision of different methods using Hematite as case of study,” *Electrochim. Acta*, vol. 402, p. 139559, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139559.
- [22] D. S. Jung, S. Bin Park, and Y. C. Kang, “Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 6, pp. 1621–1645, 2010, doi: 10.1007/s11814-010-0402-5.
- [23] A. Ivan *et al.*, “Accepted Article,” doi: 10.1002/cptc.201900136.
- [24] A. H. Omran, S. M. Thahab, and I. Abdulah, “Optik Structure , surface morphology and optical properties of post-annealed delafossite CuFeO₂ thin films,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 8, pp. 3745–3749, 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.12.144.
- [25] H. Mohamed, E. Chikoidze, A. Ratep, A. M. A. Elsoud, M. Boshta, and M. B. S. Osman, “Synthesis of conducting single-phase CuFeO₂ thin films by spray pyrolysis technique,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 107, no. July 2019, p. 104831, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104831.

- [26] E. A. Kirupa, A. Moses, and E. Raj, "Characterization of polycrystalline p-type transparent conducting CuFeO₂ thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique," *J. Appl. Sci. Eng. Methodol.*, vol. 2, no. 3, pp. 311–316, 2016, [Online]. Available: www.scientistlink.com/jasem.
- [27] A. Korjenic, K. S. Raja, and J. E. Soc, "Electrochemical Stability of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coating at Different pH Conditions Electrochemical Stability of Fluorine Doped Tin Oxide (FTO)," 2019, doi: 10.1149/2.0811906jes.
- [28] A. R. Paloly and M. J. Bushiri, "The effect of solvents on the growth and key properties of tin oxide thin films deposited via chemical spray pyrolysis," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 261, no. June 2020, p. 124209, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.124209.
- [29] M. Dudita, L. Isac, and A. Duta, "Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis," vol. 35, no. 6, pp. 997–1002, 2012.
- [30] A. A. Ajayi, A. B. Alabi, and O. W. Abodunrin, "Influence of Solvents on Properties of ZnS Thin Films Synthesized by Chemical Spray Pyrolysis Technique," vol. 14, no. 4, pp. 347–356, 2021.
- [31] W. Wu, G. Zhao, G. Han, and B. Song, "Effect of binders on microstructure and photoelectrochemical properties of the TiO₂ film photoelectrodes," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 8–9, pp. 1922–1925, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.185.
- [32] V. K. SINGH, NO, V. K. SINGH, and NO, "Thin Film Deposition By Spray Pyrolysis Techniques," *Jetir*, vol. 4, no. 11, pp. 910–918, 2017, [Online]. Available: <https://www.jetir.org/view?paper=JETIR1711148>.
- [33] W. Yang, R. R. Prabhakar, J. Tan, S. D. Tilley, and J. Moon, "Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 19, pp. 4979–5015, 2019, doi: 10.1039/c8cs00997j.
- [34] A. B. Garg and R. Rao, "Copper delafossites under high pressure—A brief review of XRD and raman spectroscopic studies," *Crystals*, vol. 8, no. 6, Jun. 2018, doi: 10.3390/CRYST8060255.
- [35] I. L. E. Gonzaga and C. C. Mercado, "Copper ternary oxides as photocathodes for solar-driven CO₂ reduction," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 61, no. 1, pp. 430–457, 2022, doi: 10.1515/rams-2022-0043.
- [36] Y. Hermans *et al.*, "Pinning of the Fermi Level in CuFeO₂ by Polaron Formation Limiting the Photovoltage for Photochemical Water Splitting," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 10, p. 1910432, Mar. 2020, doi: 10.1002/adfm.201910432.
- [37] T. Nozaki, K. Hayashi, and T. Kajitani, "Thermoelectric properties of delafossite-type oxide CuFe_{1-x}Ni_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05)," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 40, no. 13, pp. 1205–1209, 2007, doi: 10.1252/jcej.07WE146.
- [38] M. S. Prévot, Y. Li, N. Guijarro, and K. Sivula, "Improving charge collection with delafossite photocathodes: A host-guest CuAlO₂/CuFeO₂ approach," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 8, pp. 3018–3026, 2016, doi: 10.1039/c5ta06336a.

-
- [39] J. Gu *et al.*, “Mg-Doped CuFeO₂ photocathodes for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 24, pp. 12415–12422, 2013, doi: 10.1021/jp402007z.
- [40] F. E. Bedoya-Lora, I. Holmes-Gentle, and A. Hankin, “Electrochemical techniques for photoelectrode characterisation,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 29, p. 100463, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100463.
- [41] Clara Alivisatos, “Photo-cathode Materials for Photo-electrochemical Reactors,” 2018.
- [42] Y. Jin and G. Chumanov, “Solution synthesis of pure 2H CuFeO₂ at low temperatures,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 31, pp. 26392–26397, 2016, doi: 10.1039/c6ra01901c.
- [43] M. Roble, S. D. Rojas, R. Wheatley, S. Wallentowitz, A. L. Cabrera, and D. E. Diaz-Droguett, “Hydrothermal improvement for 3R-CuFeO₂ delafossite growth by control of mineralizer and reaction atmosphere,” *J. Solid State Chem.*, vol. 271, no. November 2018, pp. 314–325, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2019.01.014.
- [44] J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. H. Choi, and D. H. Youn, “Facile CuFeO₂ microcrystal synthesis for lithium ion battery anodes via microwave heating,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 12, pp. 9408–9414, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03480-x.
- [45] B. Gunawardana and P. Swedlund, “Dechlorination of Pentachlorophenol by Zero Valent Iron and Bimetals: Effect of Surface Characteristics and Bimetal Preparation Procedure,” *Water and Energy*, vol. 17, no. January, pp. 67–81, 2012.
- [46] A. C. Scheinost and U. Schwertmann, “Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 63, no. 5, pp. 1463–1471, 1999, doi: 10.2136/sssaj1999.6351463x.
- [47] T. H. Tran and V. T. Nguyen, “Phase transition of Cu₂O to CuO nanocrystals by selective laser heating,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 46, pp. 6–9, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2016.01.021.
- [48] D. Klotz, D. A. Grave, H. Dotan, and A. Rothschild, “Empirical Analysis of the Photoelectrochemical Impedance Response of Hematite Photoanodes for Water Photo-oxidation,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 6, pp. 1466–1472, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b00096.
- [49] K. Sivula and R. Van De Krol, “Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 2, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2015.10.