



UNIVERSIDAD TÉCNICA  
FEDERICO SANTA MARÍA

PROGRAMA CONJUNTO DOCTORADO EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA  
UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA  
UNIVERSIDAD DE VALPARAÍSO

***Fotoelectrodos a partir de la combinación de  $TiO_2$  y  
nanomateriales de carbono: Un acercamiento a  
fenómenos superficiales e interfaciales.***

Tesis presentada por:

**Francisco Javier Peón Díaz**

Director de Tesis:

**Dr. Rodrigo Segura del Río (UV)**

Comisión Evaluadora:

**Dra. Loreto Hernández Díaz (UV)**

**Dr. Gonzalo Riveros Patroni (UV)**

**Dr. Franz Thomet Isla (USM)**

**Dr. Samuel Hevia Zamora (PUC)**

**Diciembre 2023**

# AGRADECIMIENTOS

---

Esta investigación fue posible gracias al financiamiento otorgado por diversas instituciones académicas. Se agradece el respaldo financiero de la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) a través de la Beca Nacional de Doctorado 2020 (212003662), así como los Beneficio Complementario Beca Pasantía 2022 y Gastos Operacionales de Tesis Doctoral.

Además, se reconoce el continuo apoyo del Departamento de Postgrados y Programas de la Universidad Técnica Federico Santa María a través de las Beca de Pasantía 2023 y 2022, las Becas de Asistencia a Congresos en 2023 y 2022 y los Fondos PIIC 2022 y 2021. La Universidad de Valparaíso contribuyó significativamente mediante la Beca FIB 2023 y 2019.

Se agradece también a la AUIP por la Beca de Movilidad entre Universidades Iberoamericanas y Andaluzas en 2021. Estos respaldos financieros han sido fundamentales en el desarrollo académico y la realización de esta investigación.

De igual modo, se agradece el apoyo en la caracterización y análisis de materiales permitido gracias a varias instituciones y proyectos: Laboratorio INMALAB, Universidad Pablo de Olavide; Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido UV (FONDEQUIP EQM190179); Laboratorio Espectroscopía Raman, Departamento de Física UTFSM; Laboratorio XPS Departamento de Física (Universidad Católica de Chile; FONDEQUIP EQM170087). Laboratorio XPS, Universidad Católica del Norte (Fondequip EQM140044).

También se agradece todo el apoyo científico, asesoramiento y guía del Tutor de esta Tesis de Doctorado (Dr. Rodrigo Segura del Río) y las diferentes colaboraciones de colegas y profesores: Ms.C. Juan Carlos Expósito (UPO), Dr. Ricardo Henríquez (USM); Dr. Samuel Hevia (UC); Dr. Gerko Oskam (UPO-CINVESTAV); Dr. Juan Anta (UPO); Dra. Fernanda Olivares (USM), Dr. Renán Escalante (UPO), Dr. Antonio Riquelme (CEA), Dra. Karen Valadez (UPO), Dr. Paul E.D. Soto Rodríguez (ULL), y Dra. Sandra Fuentes (UCN).

Finalmente, se agradece al Programa de Doctorado Conjunto en Ciencias con mención en Química (UV-UTFSM) y sus académicos, así como a la comisión evaluadora de este trabajo de tesis doctoral.

# ABSTRACT

---

This thesis provides a comprehensive analysis of carbon-modified titanium dioxide photoanodes for photoelectrochemical applications, with a focus on the relationship between their morphological, structural, and optoelectronic properties and their photoelectrochemical performance.

The study begins by exploring the effects of oxidative treatment on carbon nanotubes (CNTs) during the synthesis of CNTs/TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. The study finds that a 90-minute period achieves optimal performance by varying the oxidation time. This results in superior TiO<sub>2</sub> homogeneity, a minimized bandgap, and enhanced photoelectrochemical efficiency.

Moving forward, we examine CNTs/TiO<sub>2</sub> composites and analyze their performance dependencies on CNTs-TiO<sub>2</sub> ratio and surface-interface phenomena. By adjusting the CNTs content, the study finds that optimal performance is associated with a shift in charge extraction mechanism. This transition, from a trap-limited diffusion scenario in TiO<sub>2</sub> to direct charge extraction in CNTs/TiO<sub>2</sub> composites with optimal CNTs content and TiO<sub>2</sub> thickness, provides valuable insights for designing and optimizing such composites for photoelectrochemical applications.

The investigation also extends to the synthesis of carbon-doped titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>(C)) photoanodes using a one-step Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LCPVD) method. This research explores the influence of carbon doping and oxygen vacancies (OVs) on morphological, structural, and photoelectrochemical characteristics. TiO<sub>2</sub>(C) photoanodes exhibit enhanced performance attributed to improved charge separation and collection. A detailed explanation of their photoelectrochemical performance is provided, showcasing the potential of Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS) for understanding charge carrier dynamics in the materials.

Overall, these investigations provide a thorough understanding of the intricate factors influencing the performance of carbon-modified TiO<sub>2</sub> photoanodes, offering valuable insights into the design and optimization of photoelectrochemical systems.

# RESUMEN

---

Esta tesis ofrece un análisis integral de fotoánodos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) combinado a nanomateriales de carbono para aplicaciones fotoelectroquímicas, centrándose en la relación entre sus propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas, y su rendimiento fotoelectroquímico.

El estudio comienza explorando los efectos del tratamiento oxidativo en nanotubos de carbono (CNTs) durante la síntesis de fotoelectrodos CNTs/ $\text{TiO}_2$ . Los resultados demuestran que un periodo de oxidación de 90 minutos logra un rendimiento óptimo, lo que resulta en una superior homogeneidad del  $\text{TiO}_2$ , reducción en el valor de *bandgap* y como resultado un mejor rendimiento fotoelectroquímico.

Posteriormente, se examinan los compuestos CNTs/ $\text{TiO}_2$  y se analiza la dependencia del rendimiento fotoelectroquímico en relación con la proporción CNTs- $\text{TiO}_2$  y los fenómenos superficie-interfaz. Al ajustar el contenido de CNTs, el estudio revela que el rendimiento óptimo se asocia con un cambio en el mecanismo de extracción de cargas. Esta transición, desde un escenario de difusión limitada por trampas en el  $\text{TiO}_2$  a una extracción directa de carga en los compuestos CNTs/ $\text{TiO}_2$  con contenido óptimo de CNTs y grosor de  $\text{TiO}_2$ , proporciona valiosos conocimientos para el diseño y la optimización de dichos compuestos para aplicaciones fotoelectroquímicas.

La investigación se extiende también a la síntesis de fotoánodos de dióxido de titanio dopados con carbono ( $\text{TiO}_2(\text{C})$ ) utilizando el método de Deposición Química en Vapor a Baja Presión (LCPVD) en un solo paso. Este trabajo explora la influencia del dopaje con carbono y las vacantes de oxígeno (OVs) en las características morfológicas, estructurales y fotoelectroquímicas. Los fotoánodos  $\text{TiO}_2(\text{C})$  muestran un rendimiento mejorado atribuido a una mejor separación y recolección de carga. Se proporciona una explicación detallada de su rendimiento fotoelectroquímico, destacando el potencial de la Espectroscopía de Fotocorriente Modulada en Intensidad (IMPS) para entender la dinámica de portadores de carga en los materiales.

En conjunto, estas investigaciones ofrecen una comprensión completa de los factores intrincados que influyen en el rendimiento de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  modificados con carbono, proporcionando valiosos conocimientos

# CONTENIDO

---

Lista de abreviaturas y acrónimos .....	1
Introducción .....	2
Capítulo 1 Revisión Bibliográfica y Estado del Arte .....	6
1.1 Hidrógeno verde a partir de luz solar .....	7
1.2 Celdas PEC para la fotoelectrólisis de agua .....	13
1.2.1 La interfase semiconductor-electrolito .....	13
1.2.2 Celdas PEC en iluminación: principio de funcionamiento .....	14
1.2.3 Métodos de caracterización, análisis y diagnóstico de fotoelectrodos .....	21
1.2.4 Diseño de Celdas PEC .....	36
1.2.5 Semiconductores empleados en celdas PEC .....	39
1.2.6 Estrategias de mejora de la fotoconversión .....	41
1.3 Fotoelectrodos de TiO <sub>2</sub> combinados a nanomateriales de carbono .....	45
1.3.1 Fotoelectrodos de dióxido de titanio .....	45
1.3.2 Fotoelectrodos de TiO <sub>2</sub> combinados a nanotubos de carbono (CNTs-TiO <sub>2</sub> ) .....	50
1.3.3 Fotoelectrodos de TiO <sub>2</sub> dopado con carbono (TiO <sub>2</sub> C) .....	56
Investigación propuesta .....	59
Capítulo 2 Materiales y procedimientos experimentales .....	63
2.1 Reactivos y materiales .....	64
2.2 Síntesis, purificación y funcionalización de nanotubos de carbono .....	64
2.3 Fabricación de fotoelectrodos .....	65
2.3.1 Síntesis CVD de dióxido de titanio sobre ITO .....	65
2.3.2 Fotoánodos ITO/CNTs-TiO <sub>2</sub> .....	66
2.3.3 Fotoánodos ITO/TiO <sub>2</sub> _C .....	68
2.3.4 Tratamiento térmico de ITO/TiO <sub>2</sub> en presencia de oxígeno .....	68
2.4 Caracterización de nanotubos de carbono .....	69
2.5 Caracterización de películas de TiO <sub>2</sub> , CNTs/TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> _C y TiO <sub>2</sub> _O <sub>2</sub> .....	69

2.5.1	Microscopía Electrónica Superficial (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX).	69
2.5.2	Espectroscopía Raman .....	69
2.5.3	Difracción de Rayos X.....	70
2.5.4	Espectroscopía UV-Vis-Reflectancia Difusa.....	70
2.6	Caracterizaciones (foto)electroquímicas.....	71
2.6.1	Celda fotoelectroquímica.....	71
2.6.2	Fotorrespuesta en función de la longitud de onda de la iluminación.....	72
2.6.3	Mediciones fotoelectroquímicas .....	72
2.6.4	Eficiencia ABPE.....	73
2.6.5	Espectroscopía de fotocorriente con intensidad modulada (IMPS).....	73
Capítulo 3	Fotoánodos CNTs / TiO <sub>2</sub> . Efecto de la funcionalización oxidativa de nanotubos de carbono en las propiedades morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas. ....	75
3.1	Funcionalización oxidativa de nanotubos de carbono .....	76
3.1.1	Análisis de la presencia de grupos funcionales superficiales.....	76
3.1.2	Análisis morfológico y estructural.....	81
3.2	Fotoelectrodos CNTs-ox / TiO <sub>2</sub> .....	84
3.2.1	Propiedades estructurales y morfológicas.....	85
3.2.2	Propiedades ópticas.....	93
3.2.3	Propiedades fotoelectroquímicas .....	96
3.3	Conclusiones del capítulo.....	100
Capítulo 4	Fotoánodos CNTs / TiO <sub>2</sub> Efecto de los CNTs en las propiedades electrónicas, ópticas y fotoelectroquímicas: entendimiento de la dinámica de portadores de carga.....	102
4.1	Fotoánodos CNTs/TiO <sub>2</sub> con diferente contenido de CNTs .....	103
4.1.1	Propiedades morfológicas y estructurales.....	103
4.1.2	Propiedades ópticas.....	108
4.1.3	Propiedades fotoelectroquímicas .....	111

4.1.4	Análisis mediante Espectroscopía de Fotocorriente con Intensidad Modulada (IMPS).	116
4.2	Conclusiones del capítulo	127
Capítulo 5	Fotoánodos de TiO <sub>2</sub> dopado con carbono. Análisis estructural, óptico y fotoelectroquímico.	129
5.1	Películas de TiO <sub>2</sub> con diferente contenido de carbono	130
5.1.1	Propiedades morfológicas y estructurales	130
5.1.2	Propiedades ópticas	140
5.1.3	Propiedades fotoelectroquímicas	142
5.2	Conclusiones del capítulo	150
Capítulo 6	Conclusiones y perspectivas futuras. Potencialidades de los fotoelectrodos para su empleo en celdas fotoelectroquímicas.	152
6.1	Optimización de fotoelectrodos: principales hallazgos	153
6.2	Potencialidad para el empleo en celdas PEC	155
6.2.1	Eficiencia	155
6.2.2	Estabilidad	157
6.2.3	Reproducibilidad	158
6.3	Validación de hipótesis de investigación	159
6.4	Cumplimiento de objetivos de investigación	161
6.5	Propuestas de trabajo futuro	163
6.5.1	Puntos cuánticos	164
6.5.2	Partículas plasmónicas	164
6.5.3	Dispositivos TANDEM	164
6.5.4	Electrocatalizadores	165
6.5.5	Perovskitas	165
6.5.6	Fotocátodos ITO/CNTs-ox/Cu <sub>x</sub> O/TiO <sub>2</sub>	166
6.6	Productividad científica, becas y estancias de investigación	168
6.6.1	Artículos científicos	168

6.6.2	Participación en Congresos y Eventos Científicos.....	169
6.6.3	Pasantías y estancias de investigación.....	170
6.6.4	Becas y financiamiento obtenidos durante el período .....	171
Anexos	.....	172
Anexo 6.1	.....	172
Anexo 6.2	.....	173
Anexo 6.3	.....	174
Anexo 6.4	.....	175
Anexo 6.5	.....	176
Referencias	.....	177

## LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

<b>ABPE</b>	Eficiencia de conversión con potencial externo aplicado
<b>BC</b>	Banda de Conducción
<b>BV</b>	Banda de Valencia
<b>CNTS</b>	Nanotubos de Carbono
<b>CV</b>	Voltametría Cíclica
<b>CVD</b>	Depósito Químico de Vapor
<b>EIS</b>	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
<b>EDX</b>	Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X
<b>EQE</b>	Eficiencia Cuántica Externa
<b>FT-IR</b>	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>HER</b>	Reducción del Agua (Hydrogen Evolution Reaction)
<b>IMPS</b>	Espectroscopía de Fotocorriente Modulada en Intensidad
<b>IMVS</b>	Espectroscopía de Voltametría Modulada en Intensidad
<b>IPCE</b>	Eficiencia de Conversión Fotón a Corriente
<b>IQE</b>	Eficiencia Cuántica Interna
<b>ITO</b>	Óxido de Indio y Estaño
<b>J<sub>PHOTO</sub></b>	Densidad de fotocorriente
<b>L<sub>D</sub></b>	Longitud de difusión
<b>LSV</b>	Voltametría de Barrido Lineal
<b>OCP</b>	Potencial de Circuito Abierto
<b>OER</b>	Oxidación del Agua (Oxygen Evolution Reaction)
<b>OVS</b>	Vacancias de oxígeno
<b>PEC</b>	Celda Fotoelectroquímica
<b>PC</b>	Celda Fotocatalítica
<b>PB</b>	Celda Fotobiológica
<b>PV-EC</b>	Celda Fotovoltaica Acoplada a un Electrolizador
<b>RD</b>	Reflectancia Difusa
<b>RHE</b>	Electrodo de Hidrógeno Reversible
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido
<b>STC</b>	Celda Solar-Termoquímica
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>TIO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio
<b>TIO<sub>2</sub>_C</b>	Dióxido de Titanio Dopado con Carbono
<b>TIO<sub>2</sub>_O<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titanio Tratado en Atmósfera de Oxígeno
<b>UV-VIS</b>	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
<b>W (SCE)</b>	Región de Carga Espacial
<b>XPS</b>	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

## INTRODUCCIÓN

---

Como parte de las metas trazadas en la Agenda 2030 de Objetivos para el Desarrollo Sostenible (ODS), uno de los principales retos es mitigar los nefastos efectos del cambio climático y la crisis energético-ambiental causada por la explotación excesiva de combustibles fósiles [2]. Para abordar estos problemas, es crucial realizar un cambio en la matriz energética hacia el uso fuentes renovables de energía, como se enfatiza en el Acuerdo de París de 2015 [3].

Entre las diversas fuentes renovables, la radiación solar destaca como una solución prometedora. Solo una fracción de la energía solar irradiada en los desiertos de la Tierra es lo suficientemente abundante para satisfacer las necesidades energéticas de la humanidad [4]. Ello ha motivado el enorme auge del desarrollo de tecnologías fotovoltaicas en las últimas décadas [5–10]. No obstante, a pesar del progreso continuo prevalecen importantes desafíos tales como la ausencia de luz solar durante la noche, la distribución irregular de la radiación en el planeta y las limitaciones asociadas a los métodos de almacenamiento de la electricidad generada [11].

Por lo tanto, una prometedora estrategia recae en el uso de energía química para almacenar la energía solar empleando celdas fotoelectroquímicas (PEC) [12]. Estas celdas combinan los principios de la fotocatalisis y la electroquímica para convertir directamente la energía solar en energía química almacenada. En esencia, utilizan materiales semiconductores que absorben la luz solar y generan portadores de carga que a su vez son transferidos a través de una interfase electroquímica para realizar reacciones químicas redox.

Una aplicación destacada de las celdas fotoelectroquímicas es la fotoelectrólisis del agua para la generación de hidrógeno [13]. Esta técnica aprovecha la energía solar capturada por los materiales semiconductores de la celda para descomponer el agua en dihidrógeno y dióxígeno mediante reacciones químicas controladas. El hidrógeno producido en este proceso se considera "verde" porque no se emiten gases de efecto invernadero durante su generación y puede ser utilizado como una fuente de energía limpia y renovable.

Asimismo, el hidrógeno verde es un excelente vector energético debido a su versatilidad y aplicabilidad en diversas áreas. Constituye un combustible limpio que no emite dióxido de

carbono ni otros contaminantes durante su empleo en celdas de combustible para generar energía eléctrica. Además, tiene una elevada densidad energética, lo cual ofrece enormes ventajas con respecto al almacenamiento de energía, en comparación a otros dispositivos como las baterías. Por último, el gas puede ser transportado a otras áreas, lo cual resuelve el problema de la disponibilidad en zonas donde la energía solar no es suficiente. Sin embargo, existen retos importantes para lograr el transporte seguro y eficiente de hidrógeno, lo cual es un área de investigación en desarrollo [14–18].

En Chile, el hidrógeno verde adquiere una relevancia especial debido a su excepcional potencial en recursos renovables, especialmente en energía solar. Este elevado potencial renovable convierte a Chile en el país con la capacidad de producción de hidrógeno verde más económica a nivel mundial [19]. Por ello, recientemente se ha presentado uno de los planes nacionales de hidrógeno verde más ambiciosos del planeta [20].

En este contexto, la investigación científica en la academia chilena desempeña un papel primordial. En particular, el diseño de fotoelectrodos para la división del agua se vuelve aún más relevante, ya que puede contribuir de manera significativa al desarrollo de tecnologías para la producción de hidrógeno verde y, por lo tanto, al cumplimiento de los objetivos de desarrollo sostenible establecidos por Chile y la comunidad internacional.

Sin embargo, a pesar de las numerosas ventajas de la división del agua impulsada por energía solar, varios desafíos obstaculizan su implementación a gran escala. Primeramente, en el diseño de los dispositivos es necesario emplear semiconductores de bajo costo y alta disponibilidad en la Tierra [21]. En muchas ocasiones los materiales de mejor rendimiento fotoelectroquímico no cumplen con estos requisitos.

Por ello, es necesario partir del empleo de materiales económicos y abundantes, y resolver los inconvenientes asociados a los mismos [13]. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es el semiconductor más estudiado hasta la fecha para aplicaciones fotoelectroquímicas debido a su excelente estabilidad química, actividad fotocatalítica, no toxicidad, bajo costo y abundancia en el planeta [22,23]. Sin embargo, también presenta importantes desventajas como su amplio *bandgap* (que limita la absorción de luz solo a la región ultravioleta del espectro solar) y su baja movilidad de los portadores de carga (generando altas tasas de recombinación).

Para resolver estos inconvenientes, se han desarrollado diversas estrategias, como la modificación morfológica y estructural [4,24–26], la sensibilización con tintes [27], el dopaje con

otros metales y no metales [28–33] así como el acoplamiento a otros materiales tales como nanopartículas plasmónicas[34–39], puntos cuánticos [40], materiales conductores de carbono [28,31,41,42] y electrocatalizadores o cocatalizadores [43–47].

Dentro de este amplio espectro de estrategias, la combinación de  $\text{TiO}_2$  a nanomateriales de carbono sigue siendo atractiva y prometedora. Estos materiales híbridos permiten aumentar la separación de cargas, la movilidad de portadores libres y la estabilidad a largo plazo [24, 25]. Los materiales más comunes empleados son el grafeno y los óxidos de grafeno [26–30], los nitruros de carbono [31–34], los puntos cuánticos de carbono [48–52] y los nanotubos de carbono [28, 35–37]. De igual modo, el dopaje con carbono es otra estrategia empleada para mejorar simultáneamente la absorción luminosa y la separación y extracción de cargas [53–58].

No obstante, a pesar de las numerosas ventajas de los composites entre nanomateriales de carbono y  $\text{TiO}_2$ , aún persisten importantes limitaciones debido al entendimiento poco detallado de los procesos que gobiernan las mejoras observadas. Al tratarse de materiales con un elevado grado de nano-estructuración, interfases y alta superficie, la complejidad e interconexión entre los procesos de absorción de luz, recolección y transferencia de cargas dificultan en gran medida el análisis de las propiedades de estos materiales [59,60].

Por ello, en aras de lograr un buen control de las propiedades finales de estos materiales híbridos resulta imprescindible comprender en detalle los procesos superficiales e interfaciales que tienen lugar. De igual modo, estos estudios son estrictamente necesarios para poder escalar estos dispositivos, así como optimizar su acoplamiento a otros materiales en estructuras terciarias o cuaternarias.

En esa dirección se enfoca este trabajo de Tesis Doctoral, dónde se aborda la ***fabricación de estructuras híbridas entre nanomateriales de carbono y dióxido de titanio para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas***. Se presentan dos estrategias fundamentales: el acoplamiento de  $\text{TiO}_2$  a nanotubos de carbono oxidados, y el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con carbono. En específico, se discuten de manera detallada fenómenos superficiales e interfaciales a partir de la combinación de varias técnicas de caracterización y análisis estructurales, morfológicos, ópticos y fotoelectroquímicos. A través de estos estudios, se arriban a conclusiones relevantes que permiten relacionar las estrategias de fabricación con las propiedades finales de los fotoelectrodos obtenidos, comprendiendo la sinergia entre los numerosos y complejos procesos que tienen lugar durante su funcionamiento.

El **primer capítulo** de este texto aborda conceptos generales sobre la fotoelectrólisis del agua empleando películas delgadas de semiconductores. De igual modo, se analizan los más recientes avances con respecto al diseño, fabricación y caracterización de fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  y en especial de los composites entre nanomateriales de carbono y este semiconductor. El estudio bibliográfico se enfoca específicamente en los entendimientos de fenómenos interfasiales y superficiales alcanzados hasta el momento con respecto a estos materiales.

Posteriormente, en el **segundo capítulo** se discuten las metodologías y procedimientos experimentales utilizados para la fabricación, caracterización y análisis de los materiales estudiados.

A continuación, los **capítulos tercero y cuarto** abordan resultados referentes a fotoánodos obtenidos a partir de la combinación de nanotubos de carbono y  $\text{TiO}_2$ . Los análisis en esta sección se enfocan en la relación entre la funcionalización de los CNTs y las propiedades finales de los ánodos. También se estudia la influencia de la proporción CNTs- $\text{TiO}_2$  en la presencia de estados electrónicos interfasiales, y cómo estos gobiernan las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de los materiales. Importantes conclusiones se obtienen con respecto al mecanismo de separación y recolección de cargas fotogeneradas en los materiales híbridos.

Por otra parte, el **quinto capítulo** de esta tesis se enfoca en la comprensión del dopaje de  $\text{TiO}_2$  con carbono durante el proceso sintético mediante deposición química de vapor. A través de estrategias de adición de carbono y el tratamiento térmico posterior en presencia de oxígeno, se analiza cómo la presencia de carbono y vacancias de oxígeno modula las propiedades de los fotoánodos. De igual modo se presenta un entendimiento detallado de los mecanismos de separación y recolección de cargas, y como estos se relacionan con las propiedades morfológicas y estructurales de los electrodos.

A modo de **conclusión**, se discute el potencial de los fotoánodos óptimos desarrollados para su empleo en celdas fotoelectroquímicas. Además, se presentan algunas propuestas de mejora y de trabajo futuro, que pudieran emplear estos fotoánodos optimizados para generar estructuras de mayor complejidad, enfocadas en obtener fotoelectrodos más eficientes.

# Capítulo 1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO DEL ARTE

---

La generación de hidrógeno verde empleando como precursores agua y luz solar es probablemente una de las más prometedoras estrategias hasta la fecha analizadas para resolver el problema energético global [61].

En este capítulo se discuten los principales conceptos asociados a los dispositivos donde se emplean semiconductores en contacto con electrolitos acuosos en celdas fotoelectroquímicas.

De igual modo, se discuten las principales limitaciones actuales de estos dispositivos, y las estrategias empleadas hasta el momento para dar solución a las mismas.

Por último, se discuten los métodos de caracterización y análisis utilizados para comprender el amplio abanico de procesos fisicoquímicos que tienen lugar en estos dispositivos.

## 1.1 HIDRÓGENO VERDE A PARTIR DE LUZ SOLAR

Como se mencionó previamente en la sección introductoria, el hidrógeno es un vector energético prometedor con vistas a dar solución a los numerosos inconvenientes ambientales asociados a la producción de energía empleando hidrocarburos. Una de las principales ventajas de este gas, es su elevada densidad energética en comparación con otros combustibles (Figura 1.1). De igual forma, al ser un combustible gaseoso, se pueden almacenar y transportar altas cantidades mediante compresión, lo cual ofrece significativos beneficios con respecto a otras tecnologías de almacenamiento de energía como las baterías [17].

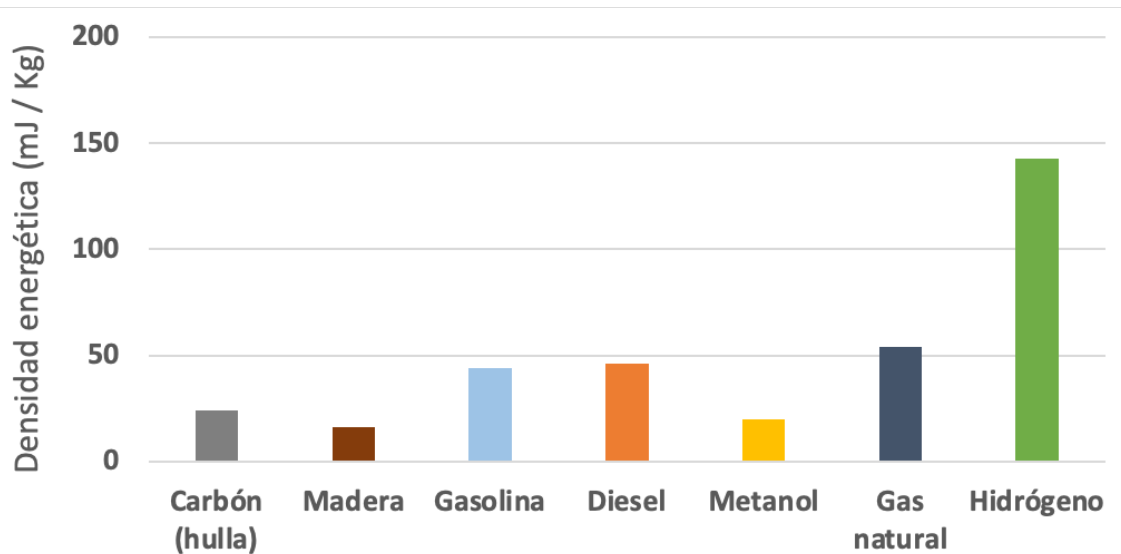


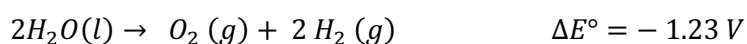
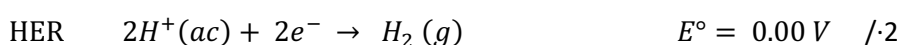
Figura 1.1. Densidad energética gravimétrica de algunos combustibles [62].

Varios métodos de fabricación han sido estudiados hasta la fecha, siendo su costo ambiental el principal parámetro analizado para clasificarlos [63]. En primera instancia, el llamado "hidrógeno gris" es aquel que se produce a través del reformado de gas natural, siendo un proceso que emite elevados volúmenes de dióxido de carbono. Luego, el "hidrógeno azul" también se obtiene a partir del gas natural, pero se añaden tecnologías de captura y almacenamiento del CO<sub>2</sub> generado durante el proceso. La integración de estos procesos reduce significativamente el impacto ambiental, convirtiendo al hidrógeno azul en una opción más limpia que el hidrógeno gris.

Por último, el hidrógeno verde es aquel que se obtiene sin emisiones de dióxido de carbono asociadas. Para ello, se emplean fuentes renovables de energía como la solar, eólica,

mareomotriz para producir energía eléctrica que es posteriormente utilizada para llevar a cabo la electrólisis del agua y separar el hidrógeno del oxígeno.

La electrólisis del agua es el proceso electroquímico que implica la reducción-oxidación de las moléculas de agua en sus componentes elementales (dihidrógeno y dióxígeno). Dado que la reacción de descomposición del agua es no espontánea, para que tenga lugar se requiere el suministro de energía externa. La energía libre de Gibbs involucrada es de 237 kJ/mol, lo cual corresponde a una diferencia de potencial de 1.23 V [64]. El proceso redox involucra dos reacciones: la de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés; 0.00 V Vs NHE) y la de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés; 1.23 V Vs NHE):

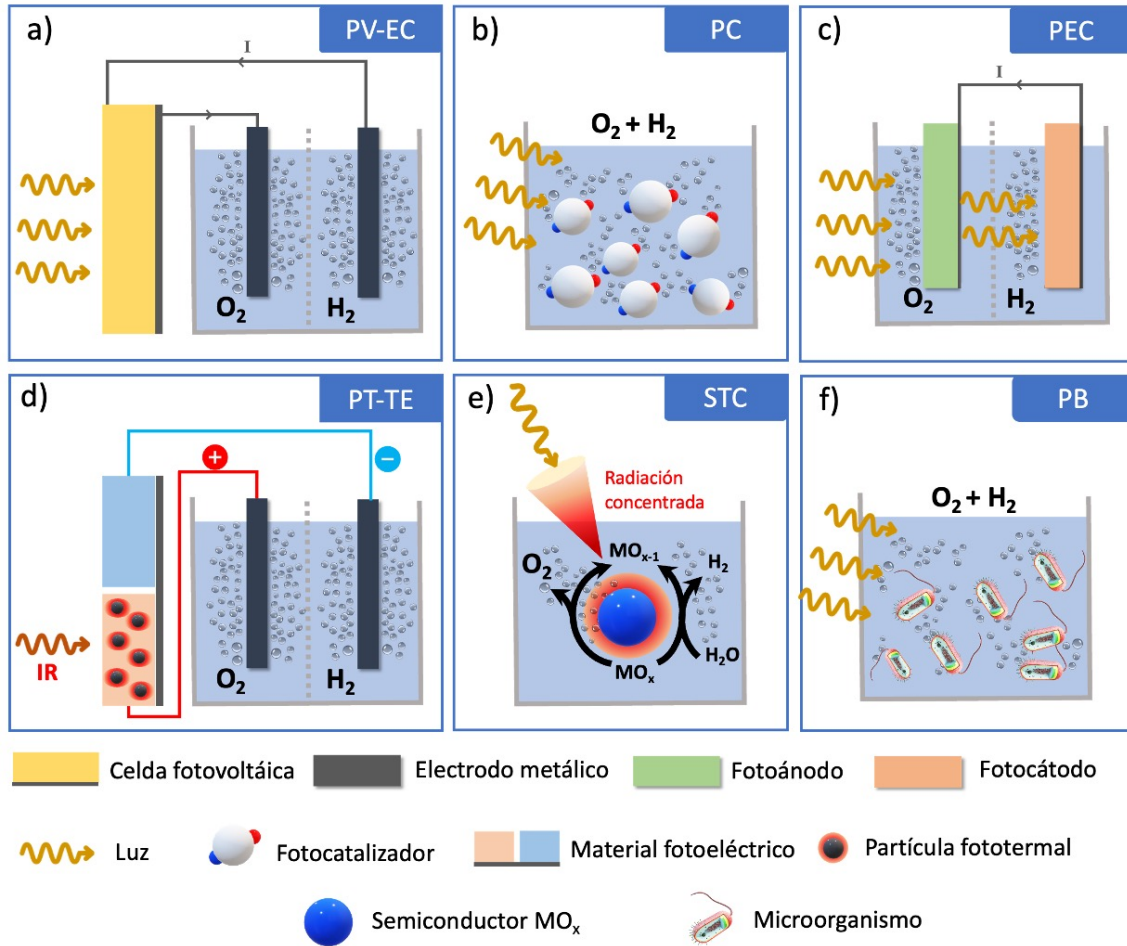


Sin embargo, en la práctica es necesario suministrar una diferencia de potencial mayor (1.6-1.8 V) para superar la energía de activación de la reacción. Este sobrepotencial se debe a la lenta cinética de la OER, que involucra la transferencia de cuatro cargas por cada molécula de O<sub>2</sub> evolucionada [61]. Asimismo, varios otros desafíos limitan considerablemente la escalabilidad de la electrólisis del agua para generar hidrógeno verde. Estos incluyen los altos costos asociados a los electrocatalizadores basados en metales preciosos, las complicaciones asociadas a la mezcla de los gases evolucionados (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), así como los costos asociados a la producción y almacenamiento de la energía eléctrica generada a partir de las fuentes renovables que es necesaria para llevar a cabo la electrólisis [65].

En esta dirección, una estrategia muy prometedora recae en el uso de energía solar para dar lugar a la electrólisis del agua empleando un dispositivo único. El uso eficiente de la energía solar reduce considerablemente el costo energético de la electrólisis del agua [61]

Entre las variantes estudiadas se encuentra el acoplamiento directo de una celda fotovoltaica a una celda electrolítica (**PV-EC**) - [Figura 1.2a](#) -. Aquí la luz solar es colectada por la celda, generando el voltaje y la fotocorriente necesarios para llevar a cabo la electrólisis en la celda aledaña. La celda PV se conecta directamente a la celda EC, pero no se encuentra en contacto con el electrolito acuoso, para prevenir su degradación. Esta metodología ofrece importantes ventajas, dado que se elimina el paso de almacenamiento de la energía eléctrica producida a

través de la energía solar. Sin embargo, presenta varios inconvenientes asociados al costo de fabricación de las celdas solares y la complejidad tecnológica de los dispositivos [66].



**Figura 1.2** Varias estrategias estudiadas para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua: **a)** Celda fotovoltaica acoplada a un electrolizador (PV-EC), **b)** Celda fotocatalítica (PC), **c)** Celda fotoelectroquímica (PEC), **d)** Dispositivo fototermal-termoeléctrico acoplado a un electrolizador (PT-TE), **e)** Celda solar-termoquímica (STC) y **f)** Celda fotobiológica (PB).

Otra alternativa recae en las **celdas fotocatalíticas (PC)** (Figura 1.2b) en las cuales se utilizan nanopartículas semiconductoras dispersas en el líquido o soportadas sobre un sustrato. Estas partículas absorben la luz solar generando portadores de carga fotogenerados (electrones y huecos) que son a su vez transferidos a las moléculas de agua en el electrolito para generar la OER y HER. [67]. La estrategia PC es la que presenta menor costo en comparación con otras, sin

embargo, trae asociados varios inconvenientes con respecto a la separación de los gases producidos ( $H_2$  y  $O_2$ ) [68].

Por otro lado, el enfoque **fotoelectroquímico (PEC)** implica el uso de fotoelectrodos constituidos por semiconductores en contacto con el electrolito. En este caso, se emplean semiconductores tipo n para fabricar fotoánodos (donde tiene lugar la OER) y semiconductores tipo p para preparar fotocátodos (donde ocurre la HER). Luego, dos tipos de dispositivos fundamentales pueden estudiarse: aquellos donde se usa un solo fotoelectrodo (fotoánodo o fotocátodo) conectado a un contraelectrodo (Pt, por ejemplo) o celdas con esquema tipo Z, donde se emplean a la vez un fotoánodo y un fotocátodo, como la ejemplificada en la **Figura 1.2c** [69]. El funcionamiento de estos dispositivos es análogo a las celdas PC: el semiconductor en contacto con el electrolito absorbe luz solar, generando portadores de carga (electrones y huecos) que son posteriormente transferidos al electrolito para dar lugar a la OER o HER en función de la naturaleza del semiconductor (tipo-n o tipo-p). La principal diferencia con las celdas PC, es que en las celdas PEC, los portadores de carga mayoritarios fotogenerados se conducen a través de un circuito externo, hasta llegar al otro electrodo, mientras que los portadores de carga minoritarios se transfieren al electrolito [70]. Este diseño, permite por tanto que la OER y la HER ocurran en electrodos separados, por lo cual no es necesaria la separación posterior del  $O_2$  y el  $H_2$  generados.

Otras tecnologías en estudio con un elevado potencial son la fototermal-termoeléctrica (**PT-TE**), solar-termoquímica (**STC**) y la fotobiológica (**PB**) (**Figura 1.2 d, e y f** respectivamente).

En el primer caso, las celdas **PT-TE** emplean materiales termoeléctricos (aquellos capaces de convertir energía calórica en energía eléctrica) y para sensibilizarlos a la luz solar, son modificados con materiales fototermales (PT). Luego, los materiales PT absorben radiación infrarroja generando calor, este calor es absorbido por los materiales TE, generando la energía eléctrica necesaria para la electrólisis.

Por otra parte, los dispositivos **STC** están constituidos por óxidos semiconductores en solución acuosa, donde la radiación solar se concentra para generar calor y provocar la reducción endotérmica del óxido, acompañada de la generación de  $O_2$ . Luego, la especie reducida del óxido metálico tiene un elevado poder reductor, provocando la reducción de la molécula de agua para evolucionar  $H_2$  mientras el óxido regresa a su estado inicial. Esta tecnología se encuentra en

evolución, pero aún se deben resolver importantes retos asociados a las altas temperaturas necesarias (1300-1800 °C) [67].

Por último, los dispositivos fotobiológicos (**PB**) son aquellos que emplean microorganismos, biomasa y agua para dar lugar a la electrólisis de agua a partir de luz solar en un proceso conocido como biofotólisis [71]. Esta es una muy interesante tecnología, pues solo necesita material biológico, es limpia y sustentable y funciona a bajas intensidades de luz. Sin embargo, aún se deben resolver varios problemas asociados a su estabilidad en el tiempo, las tasas de conversión y los costos asociados [67].

Al comparar todas estas tecnologías en términos de eficiencia, los sistemas PV-EC reportan el mayor rendimiento (~32%), seguido de los sistemas PEC (~19 %), luego los fotocatalíticos y fotobiológicos (1-3 %) y por último los termoquímicos y fototermales-termoeléctricos (<1%) [67]. Con respecto a la durabilidad de los dispositivos, las celdas PV-EC son las que han sido estudiadas por tiempos de operación más largos (~4500 horas), seguidas de las termoquímicas (~600 horas). En la mayoría de las celdas PEC y PC sólo se reportan tiempos de operación bajos (<100 horas). Por último, otros parámetros relevantes son los costos asociados y el costo ambiental de fabricación.

De estos dispositivos, solo las celdas PC presentan un potencial bajo costo ( $\$/H_2$ ), pero para ello se debe mejorar considerablemente su eficiencia de conversión. Mientras tanto, las celdas PV-EC, a pesar de su elevada eficiencia y cada vez menor costo de fabricación, tienen un importante impacto ambiental asociado a la fabricación de las celdas solares.

En resumen, para lograr una aplicación realizable de estas tecnologías, es necesario desarrollar materiales a partir de materias primas abundantes en la corteza terrestre [21] y de bajo costo, mejorar la estabilidad en el tiempo, la fotoconversión, así como la complejidad de los procesos involucrados [18]. De igual modo, es necesario minimizar el costo ambiental asociado a la fabricación de los dispositivos empleados.

Luego, la tecnología fotoelectroquímica, a pesar de sus actuales limitaciones, es una de las más prometedoras en aras de cumplir en conjunto con estos requisitos. Sin embargo, numerosos aspectos deben ser mejorados, y en especial, se debe lograr un entendimiento más específico de las problemáticas que limitan estos dispositivos

En la siguiente sección se discuten los principales fenómenos que tienen lugar en la superficie de un electrodo en contacto con un electrolito en celdas PEC, así como algunas de las estrategias desarrolladas hasta la fecha para optimizar estos dispositivos.

## 1.2 CELDAS PEC PARA LA FOTOELECTRÓLISIS DE AGUA

### 1.2.1 La interfase semiconductor-electrolito

La obtención de  $H_2$  a partir de la fotoelectrólisis del agua fue por primera vez reportada por Fujishima y Honda en 1972 empleando obleas de  $TiO_2$  tipo-n en una celda fotoelectroquímica [72]. A partir de este pionero trabajo, el campo de la fotoelectrólisis de agua ha atraído el interés de la comunidad científica en las últimas cinco décadas [13,73–76], adquiriendo un especial interés en los últimos años debido al desarrollo cada vez mayor de la nanotecnología y la ciencia de materiales.

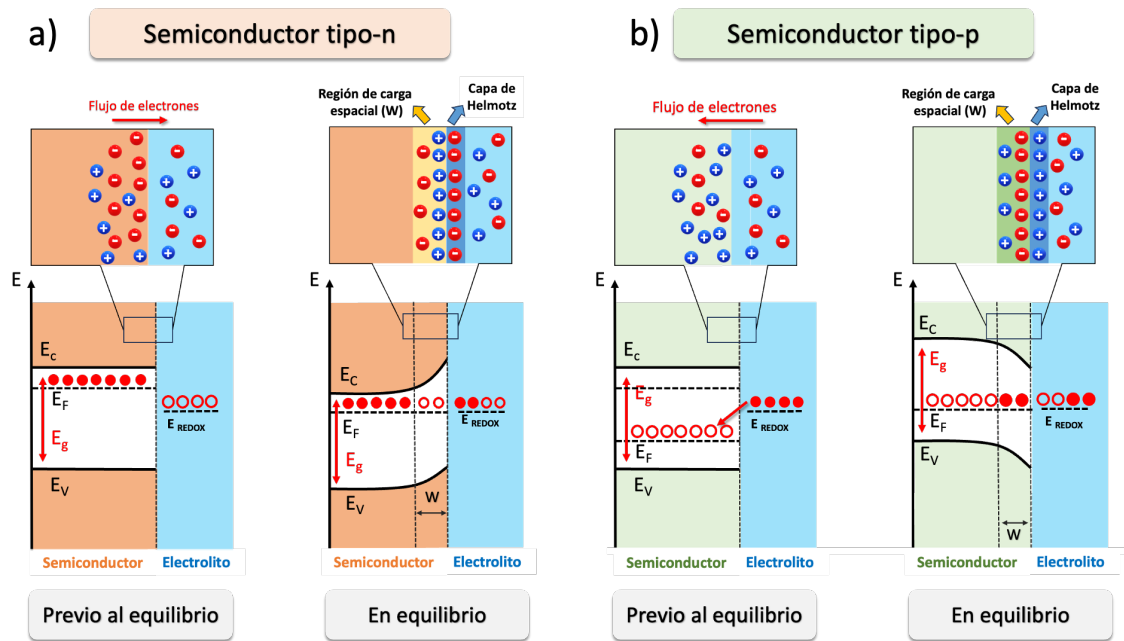
En una celda PEC, el semiconductor se encuentra en contacto directo con un electrolito. El potencial electroquímico del semiconductor está determinado por su nivel de Fermi, mientras que el del electrolito depende del par REDOX en disolución. Luego, al ponerse en contacto, el potencial electroquímico en la superficie varía hasta llegar a un punto de equilibrio. El equilibrio se alcanza cuando el nivel de Fermi del semiconductor se iguala al potencial redox de la cupla redox en disolución.[76].

La naturaleza del semiconductor define que tipo de transferencia de cargas ocurre para alcanzar dicho estado de equilibrio. En un semiconductor tipo n, existe un exceso de portadores de carga negativos (electrones), por lo cual el nivel de Fermi se ubica cercano a la banda de conducción. En contacto con un electrolito, ocurre entonces una transferencia electrónica desde el semiconductor hacia la solución, hasta que se establece un potencial de equilibrio (**Figura 1.3a**). Esto da lugar al doblaje de las bandas de valencia y conducción hacia potenciales superiores y genera un campo eléctrico en la región de carga espacial (capa de empobrecimiento) [1].

Por otro lado, en un semiconductor tipo p ocurre el proceso contrario. Estos materiales poseen un exceso de cargas positivas (huecos) y por tanto el nivel de Fermi se ubica cercano a la banda de valencia. En este caso el flujo electrónico ocurre desde el electrolito hacia el semiconductor una vez puestos en contacto, ocurriendo el doblaje de bandas hacia energías inferiores y generando una capa de acumulación electrónica en la superficie (**Figura 1.3b**).[77]

Luego, en la interfase semiconductor-electrolito en condiciones de equilibrio, se pueden identificar varias regiones (**Figura 1.3, recuadros**). Estas zonas son: **1)** *Bulk* del semiconductor, que corresponde a la zona más alejada de la interfase **2)** Región de carga espacial, que es aquella donde se establece el campo eléctrico en la superficie del semiconductor, y se caracteriza por

poseer un exceso de cargas (huecos si el semiconductor es tipo-n, y electrones si el semiconductor es tipo-p) **3)** Capa de Helmholtz, que es la región del electrolito más cercana a la interfase con el semiconductor ( $2-5 \text{ \AA}$ ), y donde abundan iones adsorbidos con carga opuesta a las presentes en la región de carga espacial. **4)** La región de carga difusa, ubicada en el electrolito y más alejada de la interfase, donde la distribución de cargas es más homogénea y abundan los iones solvatados [62].



**Figura 1.3** Diagrama de bandas y de la distribución espacial de portadores de carga en la interfase semiconductor electrolito para **a)** un semiconductor tipo-n y **b)** un semiconductor tipo p. En cada caso se señalan las posiciones de las bandas de valencia ( $E_v$ ) y conducción ( $E_c$ ), así como la posición del nivel de Fermi ( $E_f$ ) y el valor de *bandgap* ( $E_g$ ).  $W$  corresponde a la capa de empobrecimiento electrónico (semiconductor n) y capa de enriquecimiento electrónico (semiconductor p).

Esta distribución de cargas en la interfase, y el consiguiente doblaje de bandas, provoca la aparición de un campo eléctrico en la interfase, que determina el funcionamiento de la celda PEC en iluminación, y que se describe a continuación.

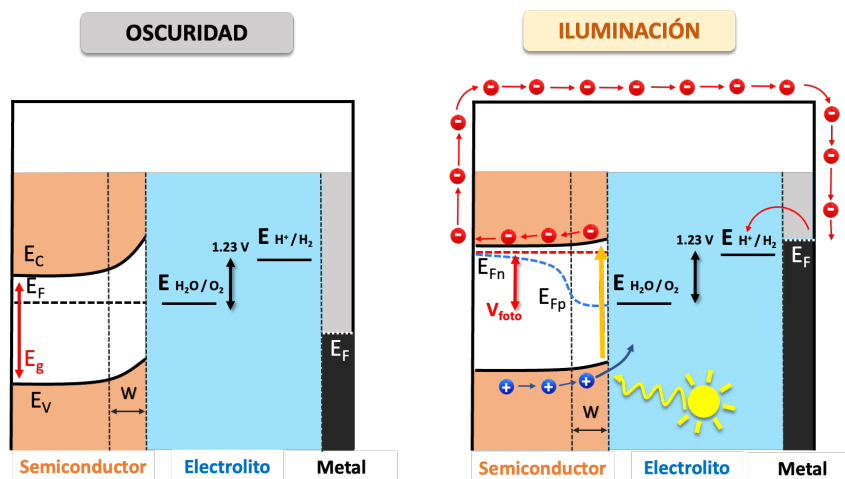
### 1.2.2 Celdas PEC en iluminación: principio de funcionamiento

Al incidir luz sobre la interfase semiconductor-electrolito con energía suficiente para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción, el campo eléctrico de la interfase

(capa de enriquecimiento o empobrecimiento) define el comportamiento de los pares electrón-hueco formados [62].

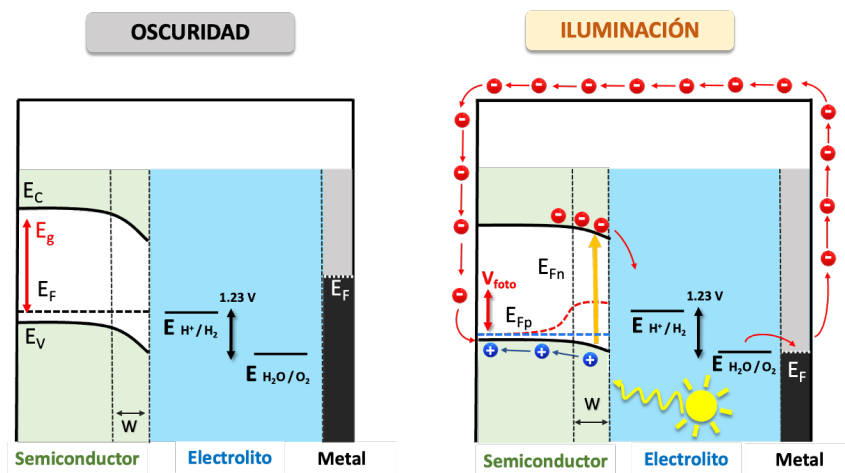
En el caso de semiconductores tipo n, los electrones fluyen desde el electrolito hacia el semiconductor, buscando compensar el campo eléctrico existente debido al exceso de huecos en la región de carga espacial [62]. Por otra parte, los huecos se acumulan en la superficie y son transferidos al electrolito a las especies negativas adsorbidas ( $\text{OH}^-$ ), provocando su oxidación a  $\text{O}_2$  (Figura 1.4).

Cuando el fotoelectrodo se encuentra conectado a un contraelectrodo (por ejemplo, un alambre de platino), los electrones fluyen por el circuito externo hasta alcanzar el contraelectrodo. Ello provoca también un aumento en el nivel de Fermi electrónico en el metal. Cuando el nivel de Fermi en el metal alcanza un potencial superior al del par redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , ocurre la transferencia electrónica desde el contraelectrodo al electrolito, generando la formación de  $\text{H}_2$  en su superficie. Como resultado, con una celda PEC basada en un semiconductor tipo-n, se genera  $\text{O}_2$  en el fotoánodo y  $\text{H}_2$  en el contraelectrodo.



**Figura 1.4** Diagrama de bandas para una celda PEC basada en un fotoánodo (semiconductor tipo-n) conectado a un contraelectrodo de metal. En equilibrio en la oscuridad (izquierda) y bajo iluminación (derecha). Se esquematiza el flujo electrónico y de huecos cuando el electrodo está iluminado, así como las variaciones en el nivel de Fermi.  $V_{\text{foto}}$  corresponde al fotopotencial, mientras que  $E_{\text{Fn}}$  y  $E_{\text{Fp}}$  corresponden a los cuasi-niveles de Fermi de electrones y huecos, respectivamente (ver Sección 1.2.2.1).

Por el otro lado, si el semiconductor es tipo p, al incidir fotones y generarse pares electrón-hueco, las cargas positivas migran hacia el electrodo, mientras que los electrones son transferidos a la interfase [62]. Allí, son captados por los protones adsorbidos, provocando su reducción a  $H_2$ . Para contrarrestar el déficit electrónico generado en el semiconductor, ocurre un flujo de electrones desde el contraelectrodo a través del circuito externo, generándose la presencia de huecos en la superficie de este. Luego estos huecos son transferidos al electrolito al par redox  $H_2O/O_2$  (Figura 1.5, derecha).[77] Como resultado, con una celda PEC basada en un semiconductor tipo-p, se genera  $H_2$  en el fotocátodo y  $O_2$  en el contraelectrodo.



**Figura 1.5** Diagrama de bandas para una celda PEC basada en un fotocátodo (semiconductor tipo-p) conectado a un contraelectrodo de metal. En equilibrio en la oscuridad (izquierda) y bajo iluminación (derecha). Se esquematiza el flujo de electrones y de huecos cuando el electrodo está iluminado, así como las variaciones en el nivel de Fermi.  $V_{foto}$  corresponde al fotopotencial, mientras que  $E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$  corresponden a los cuasi-niveles de Fermi de electrones y huecos, respectivamente (ver Sección 1.2.2.1).

De igual modo, para que una celda PEC con esta configuración funcione, es importante la posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción del semiconductor con respecto a los potenciales de reducción y oxidación del agua [70]. En un fotoánodo, el valor energético del tope de la banda de valencia debe ser inferior al potencial de reducción del par  $O_2/H_2O$ . De esta manera, bajo iluminación, la molécula de agua cede electrones hacia la banda de valencia del semiconductor, oxidándose a  $O_2$  (Figura 1.4).

En el fotocátodo, por otra parte, el fondo de la banda de conducción debe corresponder a un valor energético superior al potencial de reducción del par  $H^+/H_2$ . En este caso, bajo iluminación

los electrones fotogenerados son transferidos desde la banda de conducción del semiconductor hacia los protones en disolución, reduciéndolos a H<sub>2</sub> (Figura 1.5) [1].

### 1.2.2.1 Cuasi-niveles de Fermi, fotopotencial y fotocorriente

En la Figura 1.4 y la Figura 1.5, el nivel de Fermi en iluminación se representa como dos niveles de Fermi diferentes, denotados como cuasi-niveles de Fermi de electrones y huecos. Estos conceptos son necesarios debido al pseudo-equilibrio en que se encuentran los electrodos en condiciones de iluminación [62].

En el caso de un fotoánodo, en oscuridad el sistema se encuentra en equilibrio con el electrolito, y por tanto el nivel de Fermi del semiconductor se ubica a un valor de potencial cercano al del par redox H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> (Figura 1.4, izquierda). Luego, al ser iluminado, la formación de pares electrón-hueco provoca un desplazamiento del nivel de Fermi hacia potenciales superiores [78]. En otras palabras, aumenta la población electrónica en la región de carga espacial del semiconductor. El potencial correspondiente a este nuevo nivel electrónico es denotado como cuasi-nivel de Fermi de electrones (E<sub>Fn</sub>). La diferencia de potencial entre el E<sub>F</sub> en oscuridad y el E<sub>Fn</sub> corresponde al fotopotencial de la celda (ΔV<sub>foto</sub>)[4]. De igual modo, ocurre la acumulación de huecos en la interfaz entre el semiconductor y el electrolito, los cuales son transferidos al par redox, apareciendo un cuasi-nivel de Fermi asociado a los huecos (E<sub>Fp</sub>)

Los cuasi-niveles de Fermi son una medida directa de la concentración de electrones (n) y huecos (p) en un punto x específico del semiconductor [62]:

$$n = n_o + \Delta n = N_c e^{-(E_c - E_{F,n})/kT} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

$$p = p_o + \Delta p = N_v e^{-(E_v - E_{F,p})/kT} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Aquí Δn y Δp corresponden a los electrones y huecos fotogenerados respectivamente. N<sub>c</sub> y N<sub>v</sub> son las concentraciones intrínsecas de electrones y huecos en el semiconductor y E<sub>c</sub> y E<sub>v</sub> corresponden a los valores de energía de la banda de conducción y valencia respectivamente. k es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Para un semiconductor tipo-n, la variación en portadores de carga negativos (electrones) es despreciable debido a la alta concentración electrónica, luego:  $n = n_o + \Delta n \approx n_o$ , por lo cual el cuasi-nivel de Fermi de los electrones no varía en función de la distancia al electrolito (Figura 1.4) [62]. Por otra parte, la concentración de portadores de carga minoritarios (huecos) es muy

baja antes de ser iluminado el electrodo, y aumenta considerablemente en iluminación. Luego, en la interfase (donde se genera la mayor cantidad de portadores de cargas al iluminar el electrodo):  $p = p_o + \Delta p \approx \Delta p$ . Luego, el cuasi-nivel de Fermi de huecos es más bajo a mayor cercanía con el electrolito (**Figura 1.4**).

En un semiconductor tipo-p ocurre todo lo contrario, siendo entonces constante el cuasi-nivel de Fermi de los huecos a lo largo de todo el semiconductor, mientras que el cuasi-nivel de Fermi de los electrones aumenta a medida que la cercanía con la interfase semiconductor-electrolito es mayor (**Figura 1.5**).

La condición de pseudo-equilibrio antes descrita origina un flujo electrónico, como se mencionó anteriormente. Por tanto, en iluminación este flujo electrónico da lugar a la aparición de una **fotocorriente** entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo. El signo de la fotocorriente depende del tipo de fotoelectrodo empleado: siendo positiva cuando se usa un fotoánodo (flujo de electrones hacia el contraelectrodo) y negativa en el caso de un fotocátodo (flujo de electrones desde el contraelectrodo) [78].

En una celda PEC, el valor de fotocorriente alcanzado se asocia directamente a los cambios químicos que ocurren en el electrolito. En otras palabras, la fotocorriente medida en iluminación está asociada a los portadores de carga fotogenerados que son consumidos en el ánodo (generando la oxidación del agua, y formando  $O_2$ ) y en el cátodo (generando la reducción del agua, y formando  $H_2$ ) [4].

#### **1.2.2.2 Absorción luminosa, separación, recombinación y transferencia de cargas**

Hasta aquí se han descrito los principales fenómenos termodinámicos que regulan la interfase semiconductor-electrolito en celdas PEC en oscuridad, y en operación (iluminadas). Sin embargo, es también necesario analizar la capacidad de absorción de los materiales, así como el trasfondo cinético de los procesos que tienen lugar con los portadores de carga fotogenerados.

A continuación, se abordan minuciosamente los procesos asociados a un semiconductor tipo-n cuando está en contacto con un electrolito. El análisis se limita al caso de fotoánodos, en consonancia con el enfoque principal de la presente tesis, que se concentra en electrodos de  $TiO_2$ .

Cuando un fotoánodo es iluminado, los procesos sucesivos que tienen lugar se pueden resumir en: **i)** absorción de fotones y generación de pares electrón-hueco **ii)** separación de pares electrón-hueco, **iii)** recombinación de pares electrón-hueco, **iv)** transporte de electrones por el semiconductor y **v)** transferencia de huecos al electrolito.

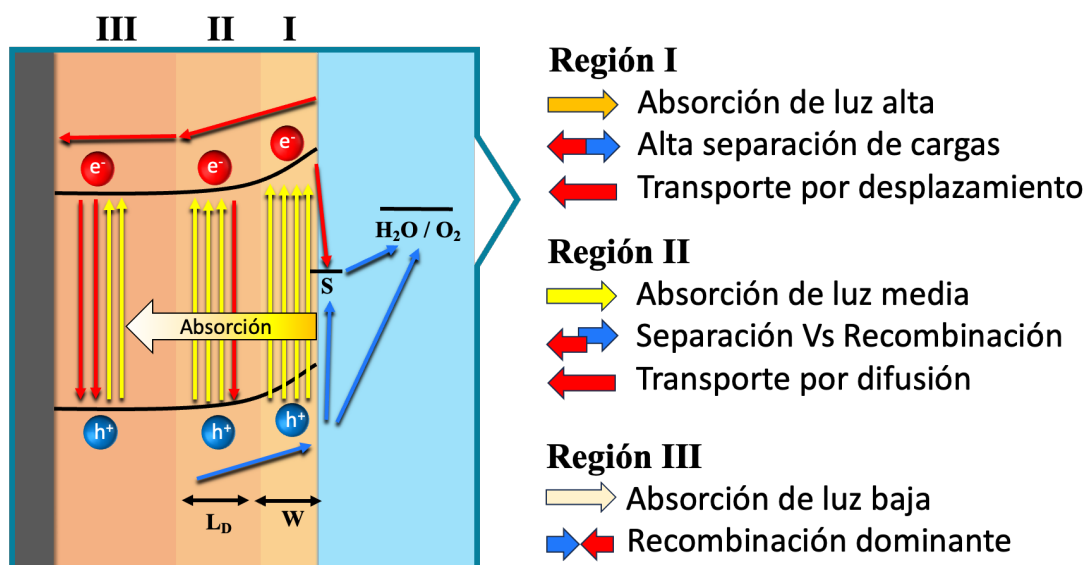
La absorción de luz en un semiconductor es función de su espesor, disminuyendo exponencialmente con la distancia desde la zona iluminada según la ley de Lambert-Beer:

$$A \propto e^{-\alpha x} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde A es la absorción,  $\alpha$  es el correspondiente coeficiente de absorción y x es la distancia desde la superficie.

Por tanto, cuando se ilumina desde la interfase semiconductor-electrolito, la mayor parte de la absorción de fotones ocurre en la cercanía a dicha interfase (Región I en **Figura 1.6**) [13].

Los fotones absorbidos, dan lugar a la generación de pares electrón-hueco. Luego, estos portadores de carga pueden separarse o bien recombinarse. La separación o “desplazamiento” de los portadores de carga (*drift* por su término anglófono) es favorecida en la región de carga espacial debido al campo eléctrico existente (Región I en **Figura 1.6**). Luego, en esta región los electrones son transportados mediante desplazamiento hacia el interior del semiconductor, mientras los huecos se desplazan hacia la interfase con el electrolito.



**Figura 1.6** Dependencia de la absorción de luz y los procesos de transporte y transferencia de cargas como función de la distancia desde la interfase electrodo / electrolito. En la **Región I** (región de carga espacial  $W$ ) domina el campo eléctrico, siendo alta la absorción de luz y separación de portadores de carga. Los electrones son transportados a la parte posterior del electrodo, mientras que los huecos se transfieren a estados superficiales (S). En la **Región II** (correspondiente a la longitud de difusión ( $L_d$ )), la absorción de luz es menor y el transporte de electrones compite con la recombinación. En esta región el transporte electrónico ocurre por difusión. En la **Región III**, la absorción luminosa es mínima y los huecos fotogenerados no son capaces de alcanzar la superficie, por lo cual se recombinan en su totalidad con electrones fotogenerados.

A medida que la distancia desde la superficie es mayor, la absorción de luz es menor y también los portadores de carga generados. En esta zona, el transporte electrónico ocurre netamente por difusión (**Región II en Figura 1.6**). Asimismo, al disminuir el campo eléctrico que provoca la separación de cargas, la recombinación adquiere un rol determinante. Por ello, en la región más interna (**Región III en Figura 1.6**), todos los pares electrón-hueco generados se recombinan en su totalidad. La probabilidad de recombinación está asociada a la longitud de difusión de los portadores de carga minoritarios (huecos) denotada como  $L_D$ , y que se describe como la distancia promedio que viaja un portador de carga minoritario por el semiconductor antes de recombinarse. A distancias menores de  $L_D$ , la difusión de huecos hacia el electrolito es posible, mientras que, a distancias mayores, la totalidad de los portadores de carga fotogenerados se recombinan [79].

Por otra parte, los huecos que se desplazan hacia la superficie del electrodo en la interfase con el electrolito pueden acumularse en estados superficiales (S). Desde estos estados, los huecos pueden o bien transferirse al par REDOX o recombinarse con electrones de la banda de conducción. Esta recombinación superficial, es mayor a medida que la acumulación de huecos sea más alta, lo cual depende de la cinética de la reacción de evolución de oxígeno (OER). Dado el hecho de que esta reacción es muy lenta (pues por cada molécula de  $O_2$  evolucionada implica la transferencia de 4 cargas electrones), la eficiencia con que se transfieren huecos al electrolito depende de la relación entre la velocidad de dicho proceso, y la velocidad del proceso de recombinación [80].

En resumen, el rendimiento de conversión de energía luminosa en trabajo electroquímico está determinado por una serie de complejos procesos, que a su vez dependen de la naturaleza del semiconductor: absorción de luz, movilidad de portadores de carga, distancia de difusión de portadores de carga mayoritarios y minoritarios, presencia de estados superficiales, cinética de la OER, entre otros factores. Esto denota la elevada complejidad de estos dispositivos y la necesidad de comprender en detalle la influencia de cada parámetro en aras de optimizar su funcionamiento.[4]

### **1.2.3 Métodos de caracterización, análisis y diagnóstico de fotoelectrodos**

La complejidad de los procesos que tienen lugar en un fotoelectrodo en iluminación conlleva a la necesidad de estudiar de forma precisa cada uno de estos fenómenos, en aras de comprender las limitaciones de los dispositivos. Aunque en las últimas décadas se ha evidenciado un aumento considerable en métodos teóricos que permiten analizar estos comportamientos, la caracterización de dispositivos fotoelectroquímicos sigue siendo un campo mayoritariamente experimental [62].

El principal desafío consiste en establecer correlaciones entre las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales y su rendimiento óptico y fotoelectroquímico. Este análisis se ve complicado por la alta nanoestructuración de los materiales, la presencia de múltiples interfases, la distribución de estados electrónicos superficiales y la presencia de defectos. Estos parámetros adicionales añaden una capa de complejidad en la comprensión de los procesos fundamentales que ocurren en los fotoelectrodos.

Por ello, se hace necesario emplear una amplia gama de técnicas de caracterización y análisis que permiten describir las características estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales, así como comprender los diferentes procesos involucrados en el rendimiento fotoelectroquímico de los mismos. En este sentido, es importante diagnosticar qué procesos limitan la fotoconversión de los materiales. A continuación, se describen brevemente algunas de las técnicas empleadas en esta dirección.

#### **1.2.3.1 Morfología y estructura**

La caracterización morfológica y estructural de los materiales es imprescindible para comprender qué propiedades son responsables de los resultados obtenidos con respecto al rendimiento fotoelectroquímico. Esta caracterización proporciona información crucial sobre las

propiedades físicas y químicas de los materiales, lo que permite comprender su desempeño y optimizar su eficiencia en la conversión de energía solar en energía química.

Por ejemplo, la absorción luminosa y reflectividad de las muestras dependen en gran medida de las características de la superficie. La presencia de estructuras tridimensionales como nano barras o columnas dan lugar a una mejor absorción y disminución de la reflexión. De igual modo, los materiales en escala nanométrica presentan importantes diferencias con estructuras macroscópicas, debido a efectos de confinamiento cuántico. Ello influencia varias propiedades como la absorción de fotones, la transferencia de cargas o el transporte electrónico.

Una técnica ampliamente utilizada para la caracterización morfológica es la **Microscopía Electrónica de Barrido** (SEM, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de los materiales con resoluciones nanométricas. Para ello, se utiliza un haz de electrones que se hace incidir en la superficie del material y se colecta información sobre los electrones retro dispersados, electrones secundarios y rayos X que emergen de la muestra. A partir de estos datos, se obtiene información sobre la topografía y la morfología de la superficie del material.

De igual modo, se puede analizar la sección transversal de las películas de semiconductor. De esta forma, se obtiene información muy relevante del espesor de cada una de las capas de materiales. Como se mencionó en la sección 1.2.2.2, este parámetro es crucial puesto que la absorción de luz y la difusión de portadores de carga es función del espesor del material.

Asimismo, la **Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X** (EDX o EDS) es una técnica que se utiliza en conjunto con el SEM para obtener información sobre la composición elemental de los materiales. El detector de EDX se acopla al Microscopio de Barrido, y permite detectar los rayos X característicos que emergen de la muestra luego de ser irradiada con el haz de electrones. Estos rayos X son resultado de mecanismos de desexcitación del material, y están asociados a transiciones electrónicas en las capas internas de los átomos presentes. La energía que porta cada rayo X emergente es por tanto dependiente de la transición electrónica correspondiente, y por tanto porta información de la de los elementos que componen la muestra. Como resultado, el análisis EDX permite identificar qué átomos se encuentran presentes en el material, así como la composición relativa entre ellos. Esto es especialmente útil para determinar la distribución de elementos en los materiales y para identificar la presencia de impurezas o dopantes que puedan afectar el desempeño de las celdas PEC.

Otra técnica permite investigar la composición química de la superficie de las películas delgadas para aplicaciones PEC es la **Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**. Para ello se emplean rayos X de alta energía que se hacen incidir sobre la superficie de la muestra para excitar los electrones y generar fotoelectrones que son analizados para determinar los elementos químicos presentes y su estado de oxidación. Esto proporciona información valiosa sobre la presencia de dopantes, la concentración de impurezas y la distribución de estados electrónicos en la superficie de los materiales. Además, el XPS puede revelar información sobre la estructura electrónica, los niveles de energía y los estados de valencia de los materiales, lo que ayuda a comprender los procesos de transferencia de carga y las reacciones en las celdas PEC.

Por otro lado, es importante poder determinar la presencia de una u otra fase cristalina, dado el hecho de que diferentes fases de un mismo material pueden tener propiedades fotoelectroquímicas completamente distintas. Igual relevancia tiene la identificación de la presencia de dopantes, así como su distribución y cuantificación para poder correlacionarlas con las modificaciones en las propiedades electrónicas y fotoelectroquímicas.

En esta dirección, la **Difracción de Rayos X (XRD)** permite describir en detalle la estructura cristalina de los materiales. Al incidir rayos X sobre la muestra, los átomos de la red cristalina dispersan los rayos en diferentes direcciones, produciendo un patrón característico de difracción. Este patrón permite determinar la estructura cristalina, la orientación de los cristales y la presencia de fases cristalinas en los materiales.

La **Espectroscopia Raman** es otra técnica de caracterización que puede complementar el análisis de la estructura cristalina proporcionado por la difracción de rayos X (XRD) en el contexto de las celdas PEC. Esta técnica permite obtener información detallada sobre las vibraciones de enlaces químicos presentes en estructuras cristalinas o amorfas. En el caso de las celdas PEC, la espectroscopia Raman puede revelar información sobre las características de los enlaces químicos, la presencia de defectos, la orientación cristalina y la existencia de fases cristalinas específicas. Esta técnica resulta especialmente relevante cuando se analizan materiales híbridos, dado el hecho de que las vibraciones de los enlaces se modifican al haber interacciones con otros materiales o estructuras.

En resumen, la caracterización de la morfología y estructura de los materiales empleados en celdas PEC es esencial para comprender y optimizar su desempeño. Técnicas como SEM, EDX,

XPS, XRD y Raman proporcionan información sobre la nano-estructuración, presencia de dopantes, defectos, composición elemental, estructura cristalina y otros parámetros relevantes. Estos resultados son fundamentales para el diseño y desarrollo de materiales fotoelectroquímicos eficientes en la conversión de energía solar.

### **1.2.3.2 Absorción de fotones, reflectancia y eficiencia cuántica externa e interna**

Las propiedades ópticas de los fotoelectrodos son especialmente relevantes para comprender su capacidad de foto generación en función de la iluminación. De igual manera, permiten comprender parámetros relevantes asociados a la estructura electrónica de los materiales, que se pueden correlacionar con las propiedades estructurales y morfológicas del dispositivo en aras de optimizar su rendimiento.

La **Espectroscopía UV-Vis**, es el método de caracterización primario para analizar las propiedades ópticas de los materiales. En especial, la configuración de **Reflectancia Difusa** permite obtener información relevante de la capacidad de absorción del material en función de la longitud de onda de la radiación incidente.

Cuando se hace incidir un haz de luz de cierta energía ( $I_0$ ), parte de ella es absorbida por el material ( $A$ ), otra es transmitida ( $T$ ) y otra reflejada ( $R$ ) y dispersada ( $S$ ) por la superficie:

$$I_0 = A + R_e + R_d + T + S \quad \text{Ecuación 1.4}$$

La reflectancia tiene además dos componentes: la especular ( $R_e$ ) y la difusa ( $R_d$ ). La primera se refiere a la reflectividad de una superficie en igual ángulo al de incidencia (con respecto a la normal a la superficie), mientras que la segunda se refiere a la reflectividad de una superficie en todas las direcciones de incidencia. Por tanto, las mediciones de  $R_d$  son especialmente relevante en materiales con una elevada superficie y nanoestructuración, como es el caso de los materiales empleados en celdas PEC.

En un experimento de Reflectancia Difusa, se colecta la componente de la luz reflejada en todas las direcciones usando una esfera integradora:

$$R_d = I_0 - (A + R_e + T + S) \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Por tanto, mediante el análisis de la reflectancia difusa del material en función de la longitud de onda, se puede obtener información relevante sobre las zonas del espectro dónde el material absorbe luz, pero también de las propiedades superficiales de reflexión. Este segundo

parámetro es relevante, pues a mayor rugosidad se generan una serie de procesos de reflexión difusa que aumentan la probabilidad de absorción de los fotones por el material.

Asimismo, el método desarrollado por Kubelka y Munk permite transformar la data de Reflectancia Difusa en función de la longitud de onda para obtener el valor de *bandgap* a partir del ajuste lineal e interpolación de la banda de absorción principal. El *bandgap* del semiconductor determina la energía necesaria que deben portar los fotones incidentes para generar procesos de excitación electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por tanto, es un parámetro de elevada relevancia en celdas PEC: conociendo el *bandgap*, se puede evaluar la eficiencia de absorción de luz del fotoelectrodo y optimizar su diseño para lograr una mayor eficiencia en la conversión de energía solar.

Sin embargo, a pesar de la utilidad del método de Reflectancia Difusa, posee importantes limitaciones ya que solo proporciona información sobre la absorción de luz en la superficie del fotoelectrodo y no brinda detalles sobre la distribución de la absorción en profundidad. De igual modo, la determinación del *bandgap* mediante el Método de Tauc puede ser complicado debido a la presencia de impurezas, defectos y efectos de superficie en los fotoelectrodos, lo que puede afectar la medición y la interpretación de los resultados.

Otro método que permite completar y comprender en más detalle las propiedades electrónicas y ópticas del material es la medición de la **Fotocorriente en función de la longitud de onda incidente**. De esta forma, se puede analizar qué regiones del espectro luminoso dan lugar a transiciones electrónicas en el semiconductor que a su vez se relacionan con la generación de fotocorriente. De igual modo, calibrando correctamente la energía de los fotones a cada longitud de onda para la fuente de luz, se puede obtener un valor de eficiencia cuántica externa (IPCE o EQE) según la **Ecuación 1.6**:

$$IPCE(\lambda) = EQE(\lambda) = \frac{\text{electrones}}{\text{fotones}} = \frac{J_{ph} \left( \frac{mA}{cm^2} \right) \times 1238 (V \times nm)}{P_{mono} \left( \frac{mW}{cm^2} \right) \times \lambda (nm)} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Esta eficiencia permite comprender qué porción de los fotones incidentes a la superficie dan lugar a fotoelectrones que son medidos por el circuito externo. De esta manera, es un excelente complemento a la medición de Reflectancia Difusa, pues en esta una disminución de reflexión puede estar asociada o bien a fenómenos de absorción, o bien a otros fenómenos como la dispersión superficial en materiales de muy alta nanoestructuración. Luego, la eficiencia

cuántica externa si permite identificar qué porción de la luz incidente es responsable de transiciones electrónicas con utilidad fotoelectroquímica.

Otro parámetro relevante es la **Eficiencia Cuántica Interna (IQE o APCE)**. En este caso, se mide la eficiencia solo en función de los fotones absorbidos, y no de la totalidad de fotones incidentes. Como se mencionó previamente, parte de los fotones que llegan a la superficie son también reflejados o dispersados, por lo cual resulta de interés conocer qué porción de los fotones absorbidos dan lugar a la generación de fotocorriente. Esto permite evaluar el rendimiento inherente del material y encontrar el equilibrio óptimo entre la absorción de fotones y el transporte efectivo de electrones / huecos.

La IQE se calcula utilizando la absorbancia (A) medida experimentalmente mediante espectroscopia UV-Vis, asumiendo que el número de pares electrón-hueco generados es igual al número de fotones absorbidos. Para ello es necesario conocer los valores de transmisión (T) y reflexión (R) de la superficie [62]:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{A(\lambda)} = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R - T} \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Tanto para la determinación, de la EQE e IQE, es importante tener en cuenta posibles limitaciones, como la necesidad de una calibración precisa de los equipos de medición. Esto puede ser especialmente complejo debido a la baja intensidad de la fuente monocromática empleada que genera valores de fotocorrientes muy bajas (orden de los nanoamperios) en ciertos fotoelectrodos [81]. Asimismo, la absorbancia del material debe determinarse en condiciones específicas, empleando una esfera integradora donde se logre conocer con exactitud la porción de la radiación que es reflejada y transmitida por el dispositivo, lo cual suele ser igualmente complejo para la mayoría de los fotoelectrodos que no son transparentes.

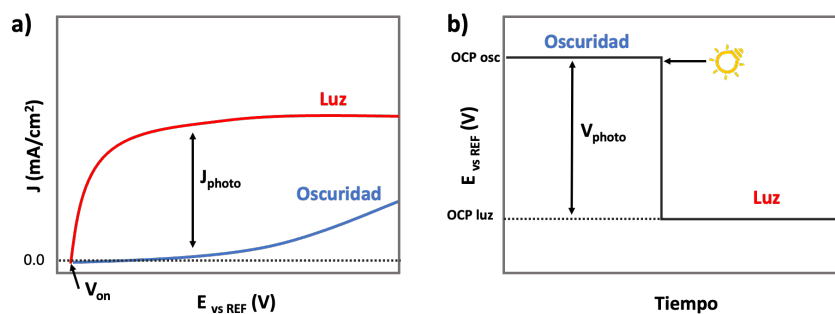
### **1.2.3.3 Fotocorriente, fotopotencial, eficiencia de conversión con potencial externo aplicado (APBE) y estabilidad**

Las **curvas de densidad de corriente vs potencial aplicado (JV)** representan el método más versátil para caracterizar el comportamiento de un fotoelectrodo. En una celda con configuración de tres electrodos, se mide la corriente que fluye entre el fotoelectrodo y el electrodo de referencia, mientras se varía el potencial entre el fotoelectrodo y un contraelectrodo. El barrido de potencial se lleva a cabo a una velocidad constante, generalmente entre 1 y 50 mV/s [82]. Las curvas JV pueden ser lineales (una sola dirección de barrido), o cíclicas

(una vez se completa el barrido en una dirección de potencial, se realiza en sentido contrario). Las mediciones cíclicas son de utilidad para comprender fenómenos como la acumulación de cargas en caso de materiales capacitivos. A mayor histéresis (mayor diferencia entre la curva en dirección anódica y catódica), mayor es la acumulación de carga en el material [83,84].

Las curvas JV se miden en oscuridad y bajo iluminación. En oscuridad, para un fotoánodo la corriente medida es nula hasta alcanzar valores lo suficientemente positivos, donde la corriente aumenta, indicando la ocurrencia de la OER en la superficie del electrodo. A medida que se aumenta el potencial positivo aplicado, el nivel de Fermi del electrodo se desplaza en dirección de la Banda Valencia. Por tanto, en oscuridad, en toda la región donde el nivel de Fermi se ubica a potenciales incluidos dentro del *bandgap*, no existe flujo eléctrico en la superficie. Sin embargo, a potenciales muy positivos, el nivel de Fermi se acerca a la banda de valencia del semiconductor, lo cual aumenta la densidad de huecos libres cerca de la superficie, propiciando la oxidación del agua.

En iluminación, se observa un aumento en el valor de corriente a partir de cierto valor de potencial, el cual se denota como "potencial de inicio de la fotocorriente ( $V_{on}$ ). A partir de este potencial, la transferencia de huecos fotogenerados hacia el par redox es mayor que la recombinación superficial, dando lugar a la aparición de una corriente de oxidación (**Sección 1.2.2**). Luego, la diferencia de corriente obtenida entre ambas curvas (oscuridad y luz) corresponde a la fotocorriente ( $J_{photo}$ ) que es capaz de generar el fotoelectrodo (**Figura 1.7a**) [85]. Luego, la fotocorriente es indicativa de los portadores de carga fotogenerados que se separan y dan lugar a un cambio químico en el electrolito.



**Figura 1.7 a)** Curvas J-V para un semiconductor tipo-n en la oscuridad (línea azul) y bajo iluminación (línea roja). Se señalan los valores del potencial de inicio de la fotocorriente ( $V_{on}$ ) y fotocorriente máxima ( $J_{photo}$ ) **b)** Determinación del potencial de circuito abierto en oscuridad y al iluminar un

fotoelectrodo. La diferencia entre ambos valores puede asociarse al fotovoltaje de la celda ( $V_{photo}$ ).

Por otra parte, El potencial de inicio de la fotocorriente ( $V_{on}$ ) está relacionado con la energía externa necesaria para que ocurra un flujo de los portadores de carga fotogenerados en el semiconductor hacia el electrolito (**Figura 1.7a**). Mientras más bajo sea dicho potencial para un fotoánodo, significa que el semiconductor es capaz de generar un flujo de corriente a partir de una menor energía externa aplicada.

Este valor idealmente debe corresponderse con el potencial de circuito abierto (OCP) en las mismas condiciones de iluminación. El OCP por su parte indica el potencial en el cual la celda se encuentra en condiciones de pseudo-equilibrio o, en otras palabras, el cuasi-nivel de Fermi de los electrones en iluminación. Este valor se obtiene en igual configuración de tres electrodos, midiendo el potencial al cual la corriente que fluye por el circuito es nula (**Figura 1.7 b**). Sin embargo, el  $V_{on}$  y el OCP en iluminación suelen ser diferentes cuando se realizan mediciones fotoelectroquímicas. Ello se debe a los sobrepotenciales necesarios en ciertas ocasiones para generar transferencia de huecos al electrolito, en especial en materiales con alta densidad de estados superficiales [86].

Luego, la medición de ambos parámetros es de elevada utilidad para comprender ciertos fenómenos como el anclaje del Nivel de Fermi (*Fermi Level Pinning*). Este ocurre en materiales con una elevada densidad de estados superficiales trampa, que impiden el desdoblamiento del nivel de Fermi cuando el electrodo es iluminado, limitando por tanto la transferencia de cargas en la superficie [87].

Otra medida relevante que se puede extraer de las curvas JV es la **Eficiencia de Fotoconversión del electrodo en función del potencial externo aplicado** (*Applied bias photon to current efficiency, ABPE* [88]) que se calcula según:

$$n_{ABPE} = \frac{J_{photo} (mA/cm^2) \cdot (1.23 V - V_{bias})}{P_{in} (mW/cm^2)} \quad \text{Ecuación 1.8}$$

En este caso  $J_{photo}$  representa la densidad de fotocorriente y puede ser obtenida sustrayendo la densidad de corriente en oscuridad de la densidad de corriente bajo iluminación para cada valor de potencial aplicado. Dicho potencial externo aplicado queda descrito en el término  $V_{bias}$  de la ecuación anterior. En este caso  $P_{in}$  corresponde a la irradiancia de la fuente de luz que llega a la

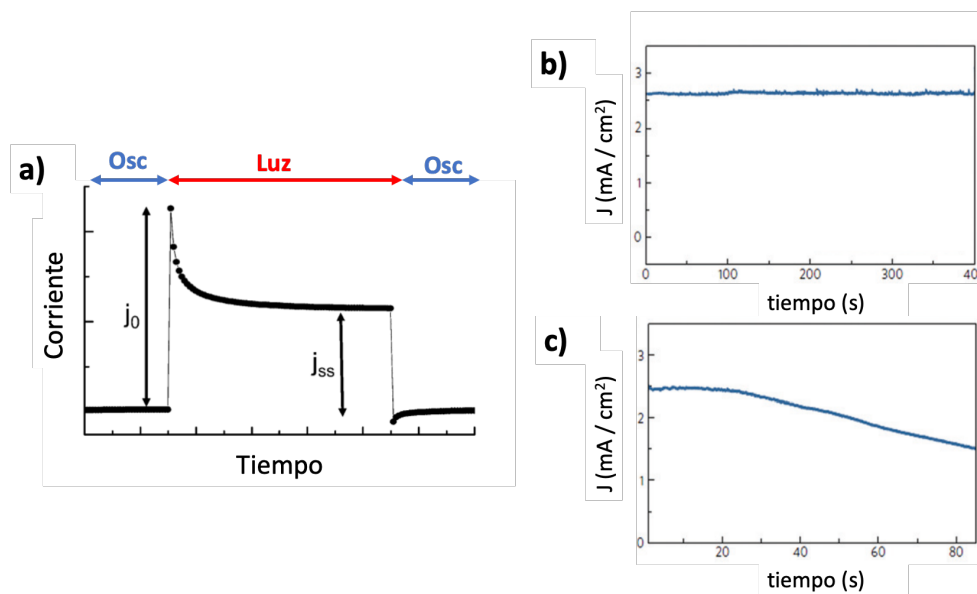
superficie del electrodo. 1.23 V se usa como voltaje de referencia, debido a que es el voltaje necesario para llevar a cabo la electrólisis del agua (sin tener en cuenta sobrepotenciales). Luego, esta eficiencia analiza el trabajo electroquímico generado por el sistema, el cual es menor a medida que el voltaje aplicado se acerca a 1.23 V, siendo nulo a este valor de voltaje externo aplicado. En otras palabras, a 1.23 V se entiende que no existe trabajo fotoelectroquímico, y por tanto que la celda PEC no ofrece ventaja alguna en comparación con usar un electrolizador convencional [81].

En términos prácticos el valor de ABPE es de extrema importancia, pues es deseable que un sistema fotoelectroquímico sea capaz de generar elevados valores de fotocorriente a los menores potenciales posibles, de forma tal que se logre una mayor conversión empleando un mínimo de energía externa aplicada [88]. Sin embargo, importantes consideraciones deben ser tenidas en cuenta para que este valor tenga sentido físico. En primera instancia, el voltaje aplicado debe ser medido entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y no como un potencial en función del potencial de un electrodo de referencia. De igual modo, es imprescindible que el valor de corriente medido tanto en oscuridad como iluminación corresponda a la corriente de estado estacionario, por lo cual las mediciones deben hacerse o bien a velocidades de barrido muy bajas (curva de polarización) o a partir de mediciones cronoamperométricas [81].

En este sentido, las mediciones de **Cronoamperometría** son otro método importante de análisis de fotoelectrodos, tanto en oscuridad como en operación. En este caso, se mide la fotocorriente generada en función del tiempo, manteniendo el potencial aplicado constante. De esta manera, se puede comprender el rendimiento de la celda en estado estacionario, así como posibles contribuciones de procesos redox a la fotocorriente medida en las curvas JV.

Asimismo, durante la medición se pueden alternar ciclos de iluminación y oscuridad. En la **Figura 1.8a** se muestra un ejemplo de curva cronoamperométrica alternando ciclos de oscuridad e iluminación. Al iluminar el electrodo, la fotocorriente aumenta hasta su valor máximo, y luego decae hasta llegar a un estado estacionario (fotocorriente constante). Este decaimiento indica procesos de recombinación entre portadores de carga fotogenerados y puede ser causado por varios procesos: acumulación de huecos en la superficie, o por electrones en el interior del semiconductor, y procesos de atrapamiento de electrones o huecos en estados trampa.

En el caso de la acumulación de huecos (debido a la lenta cinética de la OER), al apagar la fuente luminosa ocurre también un decaimiento de la corriente catódica. Ello se debe a que, al suspender la iluminación, los electrones del semiconductor se recombinan con los huecos en la superficie (dando un valor de corriente negativo). Luego, el sistema alcanza el equilibrio hasta llegar al valor de corriente en oscuridad. Una buena forma de analizar la influencia de la acumulación superficial de huecos es realizar las mediciones de curvas JV o cronoamperometría en presencia de una sustancia colectora de huecos en el electrolito ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Estas sustancias permiten que la cinética de transferencia de huecos al electrolito sea rápida, y por tanto la comparación de las mediciones fotoelectroquímicas en su ausencia / presencia pueden arrojar información relevante con respecto a los procesos superficiales de transferencia y recombinación [82].



**Figura 1.8 a)** Cronoamperometría medida para un electrodo de  $\text{BiVO}_4$  alternando ciclos de oscuridad (*light off*) e iluminación (*light on*).  $J_0$  indica la fotocorriente obtenida inicialmente al iluminar, mientras que  $J_{ss}$  indica la fotocorriente de estado estacionario [82]. Mediciones de cronoamperometrías durante un prolongado tiempo de operación para dos fotoelectrodos con diferente composición: NiFe-OEC/Mo:  $\text{BiVO}_4/\text{Ni}/\text{Sn}$  (b) y NiFe-OEC/Mo:  $\text{BiVO}_4/\text{Ti}/\text{Sn}$  (c). El primer material muestra una elevada estabilidad en el tiempo (fotocorriente constante), mientras que en el segundo caso la fotocorriente decae continuamente debido a procesos de fotocorrosión superficial [89].

Por último, las mediciones de cronoamperometría son útiles para analizar la estabilidad de los electrodos en funcionamiento a diferentes potenciales aplicados. Aquellos que muestran signos de degradación, o bien fotocorrosión, tienen marcadas caídas en el valor de fotocorriente en función del tiempo. Mientras tanto, materiales estables muestran fotocorrientes constantes a escalas prolongadas de tiempo, así como luego de varios ciclos de medición (**Figura 1.8b**).

En resumen, las curvas JV son el principal método de diagnóstico de la capacidad de fotoconversión de electrodos semiconductores en contacto con un electrolito. Además, las mediciones de potencial y fotocorriente en función del tiempo son un excelente complemento ya que permiten analizar fenómenos puntuales como el fijado del Nivel de Fermi, la acumulación superficial de cargas, o la recombinación superficial.

Sin embargo, la fotocorriente de estado estacionario medida en curvas JV o cronoamperometrías, es el resultado de una serie de procesos que ocurren a diferentes escalas de tiempo: generación y separación de portadores de carga, transporte electrónico, transferencia superficial de cargas y recombinación (superficial y el interior del semiconductor). Por ende, el entendimiento detallado de estos fenómenos requiere de otras técnicas avanzadas que permiten deconvolucionar y analizar cada uno en detalle. A continuación, se discuten algunas de ellas.

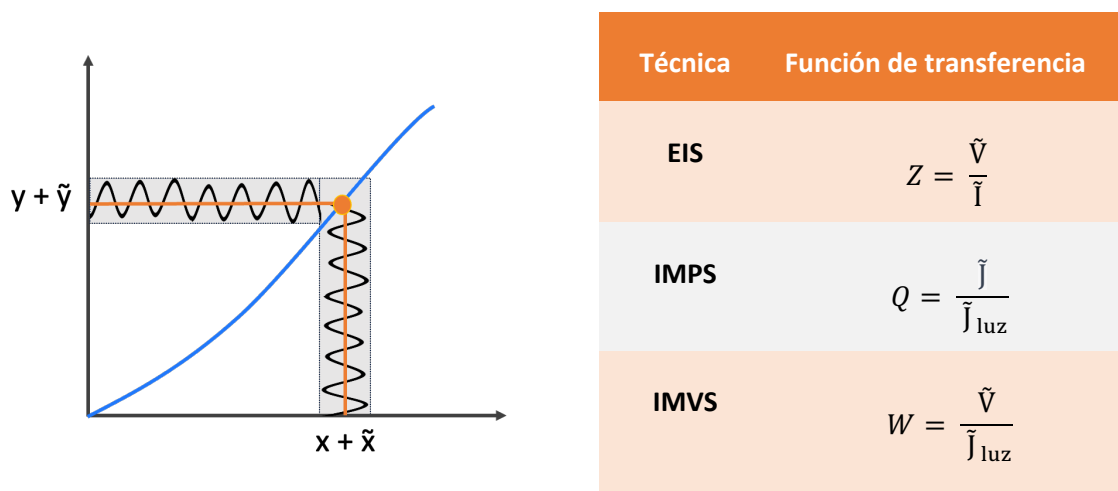
#### ***1.2.3.4 Separación de cargas, transferencia y recombinación: métodos de pequeña perturbación.***

Varios métodos han sido desarrollados para estudiar cada uno de los fenómenos puntuales que tiene lugar en un fotoelectrodo y que van desde la absorción de fotones hasta la recolección electrónica en la parte posterior del semiconductor. En esta dirección, las técnicas de baja perturbación permiten analizar diferentes procesos que tienen lugar a escalas de tiempo distintas, y por tanto son de mucha utilidad para comprender las causas del mejor rendimiento o las limitaciones de los fotoelectrodos.

Estas técnicas se basan en mantener el sistema fotoelectroquímico en condiciones de estado estacionario a cierto valor de potencial e intensidad de iluminación. Luego, se genera una pequeña perturbación mediante la imposición de una señal modulada, ya sea en forma de voltaje aplicado o intensidad de la iluminación incidente, mientras el dispositivo está en funcionamiento. Luego, se analiza la respuesta que genera esta perturbación en una variable

específica, como la corriente o el voltaje (Figura 1.9). De esta forma, variando la frecuencia con que se realiza la perturbación, se puede obtener información relevante sobre los procesos que ocurren a diferentes escalas de tiempo.

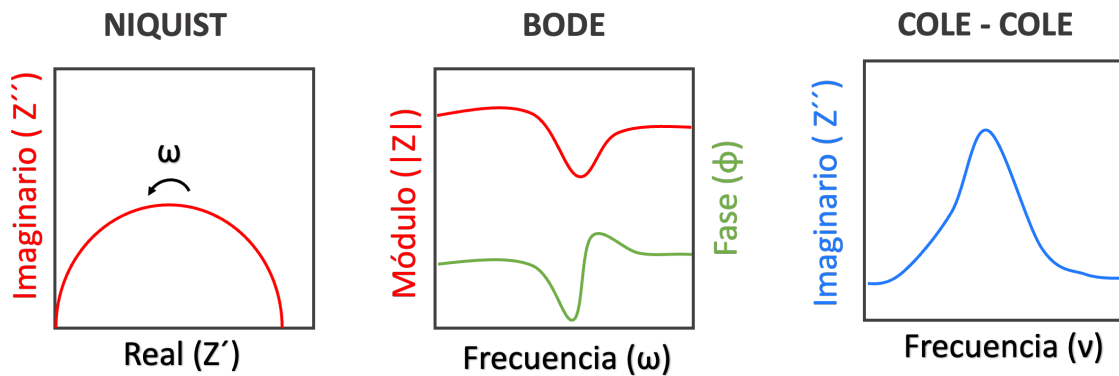
En función de la perturbación realizada y la señal colectada, existen tres técnicas de caracterización para fotoelectrodos: **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**, **Espectroscopía de Fotocorriente con Intensidad Modulada (IMPS)** y **Espectroscopía de Fotovoltaje con Intensidad Modulada (IMVS)**. En la impedancia, se realiza una perturbación sinusoidal al voltaje aplicado ( $\tilde{V}$ ) y se mide la corriente modulada resultante ( $\tilde{I}$ ). Si la medición se realiza en iluminación, se mide la correspondiente fotocorriente modulada resultante, y la técnica se denomina **Espectroscopía de Impedancia Fotoelectroquímica (PEIS)**. Por otro lado, en IMPS e IMVS la perturbación se realiza a la intensidad de la fuente luminosa ( $\tilde{J}_{\text{luz}}$ ) y se mide la respuesta en fotocorriente (IMPS) o fotovoltaje (IMVS). Luego, las respectivas funciones de transferencia se definen como un cociente entre la señal aplicada y la señal de respuesta (Tabla adyacente en Figura 1.9).



**Figura 1.9 a)** Esquema representativo de la perturbación sinusoidal aplicada ( $\tilde{x}$ ) a la señal de entrada ( $x$ ) y la respuesta generada ( $\tilde{y}$ ) en la señal de salida ( $y$ ). **b)** Resumen de las funciones de transferencia para cada tipo de medición, expresadas como cociente entre la perturbación aplicada y la señal medida.

Luego, en las mediciones de baja perturbación, se obtiene una data con una componente real y una compleja de la variable de salida según la frecuencia de la medición. De esta manera, los

resultados se pueden analizar en un gráfico tipo Nyquist (componente imaginaria vs componente real), tipo Bode (módulo de la perturbación y fase en función de la frecuencia) o en un gráfico tipo Cole (componente imaginaria en función de la frecuencia). En la **Figura 1.10** se muestran gráficos representativos de cada uno



**Figura 1.10** Gráficos más comunes a partir de los cuales se analizan los resultados obtenidos de mediciones de EIS, IMPS e IMVS: **a)** Gráfico Nyquist: representa la componente imaginaria de la función de transferencia en función de la componente real, **b)** Gráfico Bode: muestra el módulo de la función de transferencia y la fase como función de la frecuencia de la modulación y **c)** Gráfico Cole-Cole: se analiza la componente imaginaria de la señal en función de la frecuencia de la modulación.

Las tres técnicas mencionadas se desarrollaron por separado, y la interpretación de los resultados varía entre ellas. En las mediciones de EIS o PEIS, el análisis de la información se realiza a partir de la construcción de circuitos equivalentes, donde se hace una analogía entre las diferentes secciones del electrodo con componentes de un circuito eléctrico (resistores, capacitores, elementos de fase constante, entre otros [90]). El principal reto de esta técnica es la construcción de circuitos equivalentes que reproduzcan los procesos que tienen lugar en una celda PEC. Esta complicación es aún más relevante en electrodos con una elevada superficie, densidad de dopantes, presencia de estados superficiales o estructuras que combinan varios materiales o semiconductores [82,91].

Por otra parte, la interpretación de los resultados obtenidos de las técnicas IMPS e IMVS se limita al estudio de las constantes de tiempo a partir de modelos dinámicos [92]. En el caso del IMPS, el modelo desarrollado por Ponomarev y Peter [93] permite describir el sistema

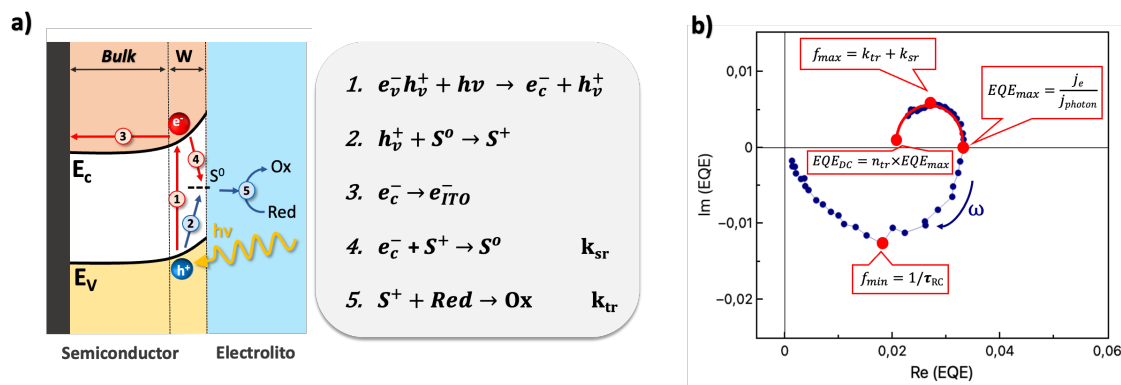
fotoelectroquímico en términos de las constantes de tiempo de los diferentes procesos involucrados. Como resultado, se logra obtener información relevante sobre las velocidades de transferencia de cargas, recombinación, así como sobre el transporte electrónico y la capacidad de separación de cargas del fotoelectrodo.

Como se introdujo anteriormente, la función de transferencia IMPS corresponde a la relación entre la fotocorriente modulada como función de la modulación de la intensidad de la iluminación. Luego, dicha función corresponde a la eficiencia cuántica externa diferencial (es decir, el número de electrones medidos dividido por el número de fotones incidentes) de la siguiente manera:

$$EQE(\omega) = \frac{j_e(\omega)}{j_{photon}(\omega)} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

Donde  $j_e$  es la fotocorriente modulada medida, mientras que  $j_{photon}$  es el flujo de fotones expresado en unidades de corriente fotogenerada:  $j_{photon} = q\Phi$  (es decir, el flujo de fotones multiplicado por la carga elemental) [94].

El modelo desarrollado por Ponomarev y Peter describe los diferentes procesos que tienen lugar entre la absorción de fotones y su recolección en el circuito externo. En la **Figura 1.11a** se ilustran estos procesos para un semiconductor tipo-n como resultado de la fotogeneración de huecos en la banda de valencia (portadores minoritarios) y electrones en la banda de conducción (portadores mayoritarios)



**Figura 1.11 a)** Esquema y ecuaciones de los principales procesos que tienen lugar en la interfase semiconductor / electrolito para un semiconductor tipo-n iluminado: **(1)** Absorción de luz y generación de un par electrón-hueco a partir de la promoción de un electrón de la banda de valencia ( $E_v$ ) a la banda de conducción ( $E_c$ ), dejando un hueco en la banda de valencia ( $h_v$ ). **(2)**

Transferencia de huecos a un estado superficial (S). **(3)** Transporte de electrones en el *bulk* del semiconductor hacia la parte posterior del electrodo. **(4)** Recombinación de un electrón de la banda de conducción con un hueco en el estado superficial (con una constante de tiempo  $k_{sr}$ ). **(5)** Transferencia de huecos desde un estado superficial para generar la oxidación de una especie en el electrolito (con una constante de tiempo  $k_{tr}$ ). **b)** Gráfico de Nyquist de una medición IMPS tipo, donde se representan la componente imaginaria de EQE frente a la parte real de EQE. La flecha azul muestra la dirección del incremento de frecuencia; mientras tanto, los puntos y recuadros rojos representan los valores determinados a partir de los espectros.

Luego, en el modelo de Ponomarev y Peter se asumen que el proceso de transferencia de cargas al electrolito ocurre en su totalidad a través de estados superficiales (S). Luego, se debe asumir también que el proceso de atrapamiento de huecos en estos estados es mucho más rápido que la transferencia de los mismos al electrolito. Bajo estas condiciones, el espectro IMPS analizado en un gráfico tipo Nyquist comprende dos semicírculos. En este, se representa la componente imaginaria [Im (EQE)] frente a la parte real [Re (EQE)], como se ilustra en la **Figura 1.11b**.

El semicírculo de alta frecuencia se encuentra en el cuarto cuadrante, comenzando desde un valor cercano a cero en altas frecuencias e interceptando el eje Re (EQE) en frecuencias medias. Este semicírculo está asociado con los procesos de carga y descarga e incluye elementos correspondientes al transporte de carga en el interior del electrodo. La frecuencia correspondiente a su mínimo ( $\omega_{min}$ ) se relaciona con la constante de tiempo de la celda electroquímica ( $\tau_{RC}$ ) de la siguiente manera:

$$\omega_{min} = \frac{1}{\tau_{RC}} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

Mientras tanto, la intercepción en frecuencias medias con el eje Re (EQE) se asocia a la **Eficiencia de Separación de Cargas** [93,95]. Esta intercepción puede denominarse como la máxima eficiencia cuántica externa ( $EQE_{max}$ ) e interpretarse como la eficiencia máxima teórica del electrodo si la recombinación en la superficie es despreciable. La eficiencia de captura de luz (LHE, por sus siglas en inglés) en este escenario es del 100 % [96].

Por otra parte, el semicírculo en el primer cuadrante corresponde a una competencia entre la **transferencia de carga** hacia el electrolito y la **recombinación en la superficie**. El valor máximo de este semicírculo corresponde por tanto a la suma de las constantes de transferencia ( $K_{tr}$ ) y

recombinación superficial ( $k_{sr}$ ) como se detalla en la **Ecuación 1.11**. En ausencia de recombinación en la superficie, este semicírculo no se observa.

$$\omega_{max} = k_{tr} + k_{sr} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

Por último, el semicírculo del primer cuadrante intercepta nuevamente el eje X a bajas frecuencia. El punto de intercepto se asocia por ende a la EQE que se puede medir para el electrodo, una vez ocurridos los procesos de recombinación superficial y que se denota como  $EQE_{DC}$ . El cociente entre  $EQE_{DC}$  y  $EQE_{max}$  refleja la eficiencia relativa de transferencia de huecos en la superficie y se denota como  $\eta_{tr}$ . Se puede describir de la siguiente manera:

$$\eta_{tr} = \frac{EQE_{DC}}{EQE_{Max}} = \frac{k_{tr}}{k_{tr} + k_{sr}}$$

En resumen, mediante IMPS se pueden entender los procesos del electrodo a distintas escalas de tiempo. Igualmente, mediciones a varios potenciales, en varias condiciones de iluminación, así como en algunos casos usando colectores de huecos en el electrolito permiten extraer valiosa información relativa a los fenómenos involucrados en el proceso de fotoconversión.

Información más detallada al respecto, así como modelos e interpretación de espectros IMPS para varios dispositivos puede encontrarse en la literatura [93,97,98].

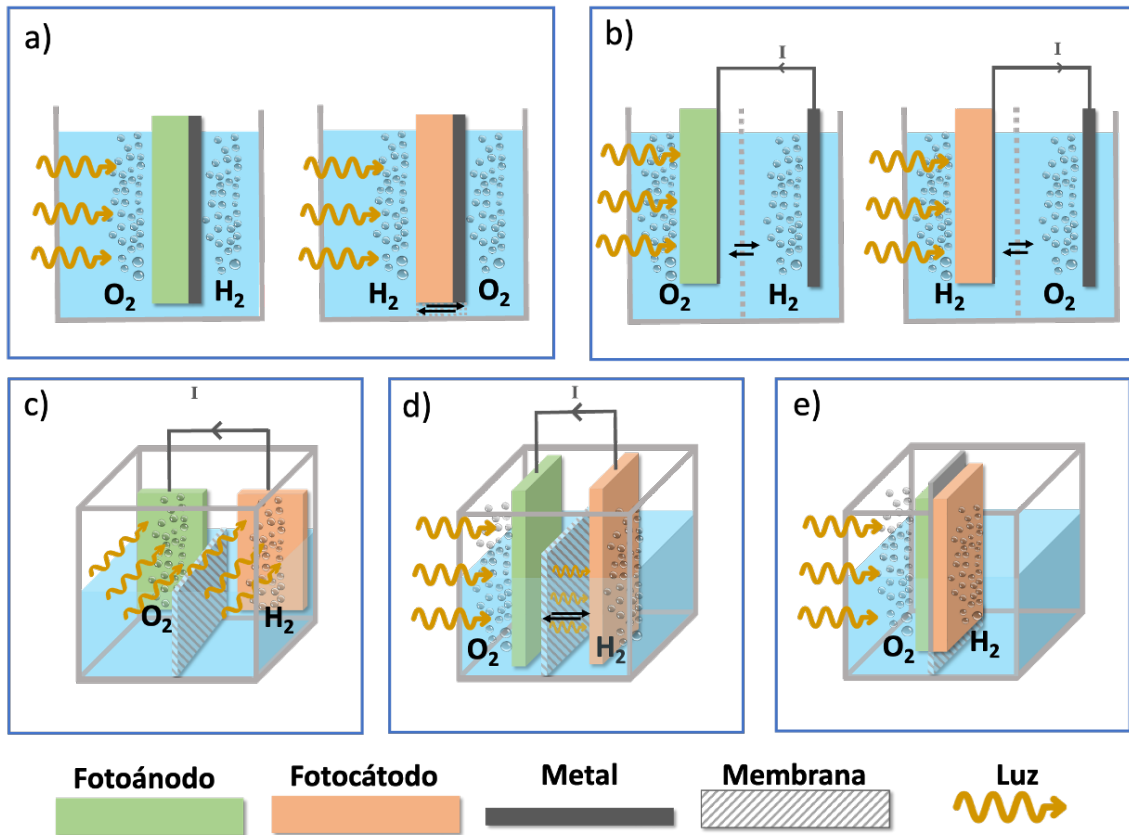
#### 1.2.4 Diseño de Celdas PEC

Varias configuraciones pueden emplearse en una celda PEC. El diseño más simple es el que emplea un fotoelectrodo acoplado a un conductor, sumergido en un electrolito (también conocido como hoja artificial, y que ese esquematiza en la **Figura 1.12a**). Luego, el diseño más común es el que emplea un fotoelectrodo en contacto con el electrolito, conectado por un circuito externo a un contraelectrodo metálico (**Figura 1.12 b**).

Otra variante es la que emplea dos fotoelectrodos: fotoánodo y fotocátodos conectados mediante el circuito externo. En este caso, existen de igual manera varias configuraciones: en paralelo (P), transversal con conectores (TC), y en transversal sin conectores (TSC) (**Figura 1.12 c, d y e** respectivamente).

Asimismo, se encuentran en estudio numerosas otras variantes, que incluyen el acoplamiento a celdas solares en diferentes configuraciones, la unión con celdas solares sensibilizadas con colorantes, dispositivos TANDEM que acoplan varios semiconductores en capas subsiguientes,

entre otros. En un reciente trabajo de M. Ahmed e I. Dincer se describen en detalle estos diseños más complejos y el estado del arte al respecto [99].



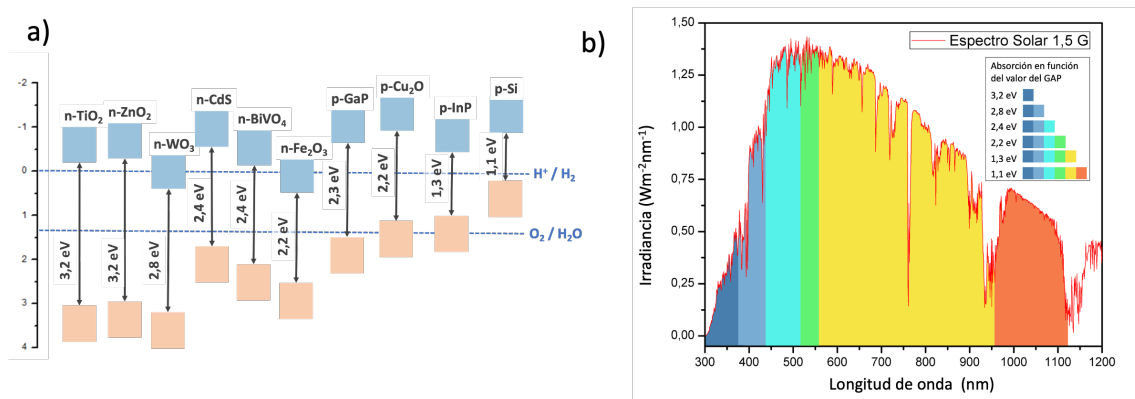
**Figura 1.12** Varias configuraciones de celdas PEC. **a)** Hoja artificial, que emplea un solo semiconductor inmerso en un electrolito. **b)** Celdas de un solo fotoelectrodo conectado mediante circuito externo a un contraelectrodo metálico. Celdas tipo TANDEM, que emplean un fotoánodo y un fotocátodo en simultáneo: **c)** en paralelo (P), **d)** en transversal con conectores (TC), y **e)** en transversal sin conectores (TSC)

En el modelo más simple (hoja artificial), el principal problema radica en la complicación de lograr con un solo semiconductor el fotovoltaje necesario para dar lugar a la fotoelectrólisis del agua. Como se mencionó en la sección 1.1, la electrólisis de agua requiere de la aplicación de un voltaje externo de 1.6-1.8 V, teniendo en cuenta sobrepotenciales.

El máximo fotopotencial teórico alcanzable usando un semiconductor es 0.4 V por debajo de su *bandgap*, por lo tanto, son necesarios semiconductores con *bandgap* > 2.0 – 2.2 V para que la reacción ocurra a velocidades razonables. Sin embargo, en la práctica el fotopotencial alcanzado es mucho menor que el valor teórico estimado.

Al mismo tiempo, la necesidad de usar semiconductores de alto *bandgap* genera un inconveniente, pues mientras mayor es el valor de *bandgap*, menor es la porción de luz solar que es capaz de absorber [4]. En la **Figura 1.13** se muestran algunos semiconductores y sus valores de *bandgap*, así como la porción del espectro solar que son capaces de absorber.

Luego, a menor absorción de luz, es más baja la fotocorriente máxima capaz de suministrar el semiconductor [4]. Lo antes expuesto denota la principal contradicción referente al empleo de un sólo semiconductor en una celda PEC: aquellos con elevado *bandgap* generan buenos valores de fotopotencial, pero absorben solo la región UV del espectro solar generando bajos valores de fotocorriente [100]. Por otra parte, semiconductores de pequeño *bandgap* son capaces de absorber una mayor porción del espectro solar, mejorando la fotocorriente generada, pero son incapaces de generar los valores de potencial necesarios para que ocurra la electrólisis del agua.



**Figura 1.13. a)** Diagramas de banda de varios semiconductores y valores de *bandgap* para cada uno de ellos. **b)** Espectro solar que irradia la Tierra (AM 1.5G) y zonas de absorción en dependencia del *bandgap* de los semiconductores empleados.

En esta dirección, una forma de mejorar el rendimiento es la conexión del fotoelectrodo y el contraelectrodo mediante un circuito externo (**Figura 1.12 b**). De esta manera, se puede aplicar un voltaje adicional que, sumado al fotovoltaje de la celda, da lugar a la electrólisis [69]. Asimismo, los dispositivos que emplean dos fotoelectrodos a la vez (**Figura 1.12 c, d, e**) simulan el proceso de fotosíntesis, donde dos fotosistemas distintos son cada uno responsable de una reacción REDOX. En estos casos se logra aprovechar con mayor eficiencia la radiación solar y es posible lograr la fotoelectrólisis de agua sin necesidad de suministrar energía al sistema [101].

### 1.2.5 Semiconductores empleados en celdas PEC

Varios han sido los semiconductores estudiados en las últimas décadas para su empleo en la construcción de fotoelectrodos en celdas PEC. Dentro de ellos, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) fue el primer semiconductor reportado con aplicaciones en la fotoelectrólisis de agua [71] y hasta la fecha constituye el más estudiado para esta finalidad [28,100].

Las tres fases conocidas del  $\text{TiO}_2$  (rutilo tetragonal, anatasa tetragonal y brookita hexagonal) han sido estudiadas en aplicaciones fotoelectroquímicas, siendo la anatasa la fase con mejor actividad fotocatalítica[102,103]. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$ -anatasa posee un *bandgap* de 3.2 eV, absorbiendo solamente la radiación ultravioleta del espectro solar, lo cual representa su principal limitación [100]. A pesar de ello, la facilidad con que puede ser modificada su estructura electrónica, la buena movilidad de portadores de carga, sus excelentes propiedades superficiales y estabilidad química, así como su abundancia y bajo costo le convierten en un buen candidato para fabricar celdas PEC [28,100,104–106].

Un amplio grupo de semiconductores de menor *bandgap* han sido también investigados en búsqueda de mejorar la eficiencia del proceso fotoelectroquímico logrando un mayor aprovechamiento de la radiación solar [65,107]. Entre los materiales estudiados con ese fin destacan el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , [108]  $\text{WO}_3$ , [109]  $\text{BiVO}_4$ , [110]  $\text{GaInP}_2$ , [111]  $\text{GaAs}$  [112],  $\text{Cu}_2\text{S}$  [113],  $\text{CdS}$  [114],  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , [115]  $\text{CuInS}_2$ , [116] entre otros. A pesar de que algunos de estos materiales permiten lograr eficiencias en celdas PEC por encima del 10 %, [65] el empleo de elementos de poca abundancia en la Tierra, los elevados costos, [65] así como ciertos fenómenos de corrosión y degradación [117] limitan su aplicación, fundamentalmente a escalas industriales. [69]

Dentro de los semiconductores de *bandgap* estrecho, los óxidos de cobre ( $\text{Cu}_x\text{O}$ ) destacan debido a su buena absorción luminosa, abundancia en la superficie terrestre, baja toxicidad y bajo costo [118]. Sus valores de *bandgap* (1.4 eV para el  $\text{CuO}$  y 2.2 eV para el  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) permiten la absorción de la radiación visible del espectro solar. Ambos son semiconductores tipo p por las vacancias de cobre, por lo que son candidatos para fabricar fotocátodos [119]. Sin embargo, la fotoconversión en estos materiales se ve limitada por la recombinación de los pares electrón-hueco y la baja estabilidad debido a la fotocorrosión [120].

De forma general, a pesar de tener valores de *bandgap* y posiciones de banda propicios, la mayoría de los semiconductores mencionados son incapaces de llevar a cabo por sí solos la fotoelectrólisis de agua con eficiencia. Si bien algunos destacan por los elevados valores de

fotocorriente y generación de hidrógeno, los altos costos y el empleo de elementos de poca abundancia impiden su aplicación a niveles masivos. La aplicación en gran escala de la fotoelectrólisis de agua en celdas PEC requiere el empleo de semiconductores baratos, abundantes y de sencilla fabricación como el  $\text{TiO}_2$  y los  $\text{Cu}_x\text{O}$ . Sin embargo, para lograrlo, los principales problemas (previamente descritos) de estos materiales han de ser resueltos.[65]

### 1.2.6 Estrategias de mejora de la fotoconversión

En los apartados previos, se ha destacado que el rendimiento de las celdas PEC se ve restringido tanto por la capacidad de absorción lumínica de los semiconductores utilizados como por los fenómenos internos de recombinación de los portadores de carga generados por la luz.

La mejora en la absorción de luz es determinante, especialmente para la adopción de la tecnología PEC con fines prácticos. Por ello, muchas de las investigaciones en el campo han estado enfocadas en mejorar las capacidades de absorción de la luz visible e infrarroja en semiconductores estables y baratos de elevado *bandgap* como el TiO<sub>2</sub> o el ZnO.

La luz visible corresponde aproximadamente al 50 % del espectro solar mientras la UV a menos del 5 % (**Figura 1.13b**). Por ello, la sensibilización de materiales como el TiO<sub>2</sub> a la radiación visible permite mejorar considerablemente su fotoconversión [121].

En el caso de los óxidos metálicos, una de las formas de mejorar la absorción es mediante la introducción de vacancias de oxígeno en la red cristalina del semiconductor [121]. Las vacancias de oxígeno provocan la formación de "centros de color" con electrones móviles que se ubican en estados energéticos localizados entre la banda de valencia y la de conducción, y denominados como "estados interbanda". Al ser iluminado el semiconductor, ocurren transiciones electrónicas hacia la banda de conducción originadas en estos estados. Estas transiciones son de baja energía y suelen ser de absorción de fotones con frecuencias correspondientes al espectro visible o infrarrojo [122]. Algunas de las estrategias más empleadas en la generación de vacancias de oxígeno incluyen tratamientos térmicos con hidrógeno o nitrógeno [123] o grabado de plasma [124]. También se han reportado vacancias de oxígeno en materiales que son dopados con otros átomos.[100]

Otra interesante estrategia que permite mejorar la absorción luminosa de la luz visible en semiconductores es mediante su acoplamiento con nanomateriales que bajo iluminación presentan fenómenos de resonancia plasmónica superficial (LSPR por sus siglas en inglés) [125]. Las nanopartículas plasmónicas absorben la radiación luminosa cuya frecuencia corresponde a la oscilación colectiva de los electrones en su superficie (plasmón), dando lugar a la ocurrencia de un fenómeno de resonancia superficial [126].

La energía de los fotones absorbidos puede ser luego transferida desde el material plasmónico hacia el semiconductor mediante distintos mecanismos, mejorando la fotoconversión en este

último [127]. De igual forma, las nanopartículas plasmónicas (fundamentalmente las de tamaños cercanos a los 100 nm) dispersan en gran medida la luz, por lo cual funcionan como “nano espejos” que contribuyen a la absorción de fotones por parte del semiconductor [128]. El empleo de fotocatalizadores plasmónicos en celdas PEC, aunque es un campo de estudio reciente, ha permitido obtener excelentes mejoras en la fotoconversión de varios semiconductores y mayor eficiencia en la generación de H<sub>2</sub> [129–131].

La funcionalización de semiconductores con moléculas orgánicas o puntos cuánticos (QDots) constituye otro método de sensibilización a la luz visible e infrarroja. Ambas estrategias han sido extensivamente estudiadas en celdas solares sensibilizadas con colorantes [132] y celdas solares QDots [133] respectivamente. También han tenido un importante auge en aplicaciones fotocatalíticas, como por ejemplo la foto-degradación de colorantes [134]. Recientemente, su aplicación se ha extendido al desarrollo de dispositivos PEC para la fotoelectrólisis de agua [135,136].

En ambos casos, las moléculas orgánicas o QDots absorben la radiación visible o infrarroja y, al estar en contacto directo con el semiconductor, son capaces de transferir las cargas fotogeneradas hacia el mismo. Este proceso de sensibilización contribuye a aumentar la conversión de fotones en corriente eléctrica, mejorando el rendimiento de los dispositivos. [136] De igual manera, los puntos cuánticos pueden actuar como cocatalizadores en las reacciones de oxidación o reducción del agua.[137]

El dopaje de semiconductores con elementos metálicos y no metálicos es otra estrategia ampliamente utilizada para mejorar la absorción de luz de los semiconductores [138–140]. En este caso, los heteroátomos incluidos contribuyen con nuevos estados electrónicos que se ubican por encima del tope de la banda de valencia, o por debajo del fondo de la banda de conducción.

En ambos escenarios, los nuevos estados electrónicos dan lugar a transiciones electrónicas cuya energía es menor que la del *bandgap* del semiconductor, dando como resultado la sensibilización del material a la radiación lumínica de menor energía. En el caso del TiO<sub>2</sub> se ha estudiado el dopaje con varios elementos metálicos como el platino o el hierro [28] y otros no metálicos como el carbono [141] y el flúor [142], obteniéndose considerables mejoras en la fotoconversión.

Otra importante ventaja del dopaje radica en el aumento de movilidad de portadores de cargas y por ende disminución de la recombinación. Esta mejora se logra dentro de ciertos límites de dopaje, pues una mayor cantidad de heteroátomos puede generar el efecto contrario.[100]

La disminución de la recombinación superficial y en el interior del semiconductor, es precisamente otra de las direcciones de mejora del rendimiento de semiconductores. Además del dopaje, varias otras metodologías han sido estudiadas en este sentido.

Tal es el caso del acoplamiento de los materiales semiconductores a nanoestructuras de materiales conductores [3]. Entre ellos destacan los nanomateriales de carbono como grafeno, nanotubos de carbono, puntos cuánticos de carbono y fullerenos, todas estructuras con excelentes propiedades conductoras. La inclusión de estos materiales en los fotoelectrodos provoca que los portadores de carga fotogenerados en el semiconductor tengan mucha mayor movilidad dentro del electrodo favoreciendo la separación y extracción de cargas [143]. También contribuyen mejorando el área superficial lo cual permite una mayor eficiencia en la absorción luminosa.[144] De igual forma, ciertas nanoestructuras de carbono en fotoelectrodos contribuyen como catalizadores en las reacciones de reducción / oxidación de agua. De esta manera, además de mejorar la fotoconversión y la separación de cargas, contribuyen activamente a mejorar la transferencia de cargas al electrolito y la cinética de las reacciones superficiales. [145]

En esa misma dirección, la sensibilización superficial de los semiconductores con cocatalizadores resulta otra línea de investigación activa. La lenta cinética de las reacciones REDOX en la superficie es una importante limitante del rendimiento de los dispositivos PEC. El caso de los fotoánodos es el más crítico, debido a que la reacción de evolución de oxígeno implica la transferencia de cuatro electrones por cada molécula de  $O_2$  evolucionada. Para mejorar este proceso, se han usado numerosos materiales que funcionan como electrocatalizadores: permiten una mejor transferencia de cargas hacia el electrolito [80]. En este grupo de materiales se incluyen complejos inorgánicos [146] y nanopartículas que presentan un centro activo de metales como el cobalto, hierro, níquel, irido y rutenio [147]. Debido a su bajo costo y abundancia, desatanca los electrocatalizadores basados en compuestos de Co y Ni, así como los que además de estos metales, incluyen Fe en su estructura.

Por último, la fabricación de dispositivos tándem entre varios semiconductores es una de las técnicas más prometedoras en aras de lograr mejores fotoelectrodos [121]. En este caso, cada

semiconductor absorbe luz con frecuencias correspondientes a su valor de *bandgap*; por lo cual combinando semiconductores de distintos *bandgap* se puede lograr la absorción de la mayor parte del espectro solar [107]. De igual manera, en la interfase entre dos semiconductores de distinto *bandgap* se forma una heterounión cuyo campo eléctrico favorece la separación de cargas fotogeneradas [101]. En este contexto, es importante la selección de semiconductores cuyas posiciones de banda favorezcan el transporte electrónico en la dirección deseada. Una comprensión detallada al respecto puede encontrarse en un reciente estudio [101]

El empleo de las estrategias antes mencionadas de forma sinérgica en fotoelectrodos puede ser la solución para mejorar al mismo tiempo los problemas de absorción y recombinación, mejorando la eficiencia y la fotoconversión. Por ejemplo, la utilización de materiales conductores como las nanopartículas metálicas o nanomateriales de carbono en electrodos TANDEM, permite mejorar aún más la transferencia de carga entre los semiconductores empleados [101]. Por otra parte, el uso de semiconductores dopados en la formación de heterouniones también ha mostrado excelentes resultados [140].

En este sentido, el principal reto constituye la fabricación de fotoelectrodos a partir de semiconductores baratos, empleando varias de estas estrategias de forma sinérgica y a la vez métodos de síntesis de sencilla implementación, escalado y con una elevada reproducibilidad.

### 1.3 FOTOELECTRODOS DE $\text{TiO}_2$ COMBINADOS A NANOMATERIALES DE CARBONO

En la sección 1.2.5 se discutió el uso de diferentes tipos de semiconductores para su uso en la preparación de fotoelectrodos. Dentro de estos, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha sido el más estudiado hasta la fecha y sigue siendo una excelente alternativa a pesar de sus limitaciones respectivas al amplio *bandgap* y las deficiencias en separación y transporte de cargas,

Asimismo, como se introdujo en la sección 1.2.6, la combinación de dióxido de titanio a nanomateriales de carbono es una estrategia prometedora para optimizar su rendimiento. Varios estudios en las últimas dos décadas han presentado dispositivos híbridos de nanomateriales de carbono y dióxido de titanio para su uso como fotoelectrodos [30,59,148].

Sin embargo, aún persisten importantes retos con respecto a estos dispositivos, asociados a la necesidad de utilizar métodos reproducibles para su obtención, la necesidad de controlar parámetros relevantes como la proporción, configuración u otros muy específicos como la funcionalización previa de los nanomateriales de carbono. Asimismo, aún existen discusiones importantes sobre las razones que generan mejoras – o empeoran el rendimiento – en estos dispositivos combinados [149–152].

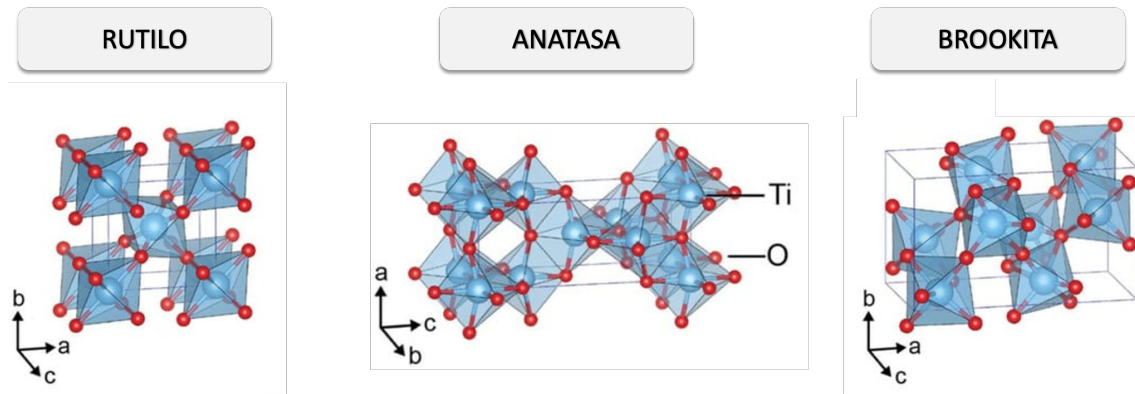
En esta sección, se describe brevemente algunos aspectos teóricos sobre la estructura del dióxido de titanio y su uso en fotoelectrodos. De igual modo, se discute el estado del arte de su combinación a nanotubos de carbono y de dopaje con carbono para su empleo en fotoelectrodos .

#### 1.3.1 Fotoelectrodos de dióxido de titanio

La primera vez que se reportó el uso del  $\text{TiO}_2$  en un fotoelectrodo, fue en el trabajo de Fujishima y Honda en 1972 [71]. Desde este pionero estudio, cientos de trabajos han enfatizado la relevancia de este semiconductor con aplicaciones en celdas solares, fotocátalisis y dispositivos fotoelectroquímicos. A continuación, se resumen algunos aspectos relevantes sobre las propiedades estructurales, ópticas y la actividad fotocatalítica de este semiconductor, con especial énfasis en películas delgadas y su uso como fotoánodo en celdas PEC.

### 1.3.1.1 Propiedades estructurales

El  $\text{TiO}_2$  presenta diferentes fases cristalinas, siendo las tres más comunes la anatasa, el rutilo y la brookita (Figura 1.14). Cada una de estas fases tiene propiedades distintas que influyen en su comportamiento y aplicaciones.



**Figura 1.14** Estructuras cristalinas de las tres fases más abundantes del dióxido de titanio: Anatasa, Rutilo, Brookita (Figura adaptada a partir de Fig. 2 en Ref. [153])

El rutilo es la fase de mayor estabilidad termodinámica del  $\text{TiO}_2$ , con una estructura cristalina tetragonal compacta. Esto lo hace adecuado para aplicaciones que requieren resistencia a altas temperaturas y ambientes agresivos, como revestimientos protectores y pigmentos en la industria [154]. Por otro lado, la anatasa también posee una estructura tetragonal y es la fase con mayor actividad fotocatalítica. Ello se debe al mayor tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados, que hace que los mismos tengan más probabilidad de participar en reacciones en la interfase con el electrolito [155]. Además, la anatasa es altamente estable y resistente a la corrosión [156].

Finalmente, la brookita es la tercera fase del  $\text{TiO}_2$ , aunque es menos común que la anatasa y el rutilo. Tiene una estructura ortorrómbica y muestra propiedades intermedias entre la anatasa y el rutilo. La brookita exhibe una actividad fotocatalítica moderada y una buena estabilidad química. Aunque se ha investigado en menor medida que las otras dos fases, su estructura única y sus propiedades pueden brindar oportunidades interesantes en aplicaciones específicas [157].

La obtención de una u otra fase de  $\text{TiO}_2$ , depende mayoritariamente de la temperatura y del método de fabricación. Entre los métodos de fabricación empleados, los más comunes son aquellos desarrollados en fase acuosa en condiciones de presión y temperaturas ambientales. Estos procedimientos, como la hidrólisis [158] o sol-gel [159,160], provocan la obtención de

partículas de  $\text{TiO}_2$  amorfo. Luego, estas deben ser sometidas a tratamientos de calcinación para obtener la fase cristalina deseada [153].

Por otra parte, es posible obtener directamente estructuras de  $\text{TiO}_2$  cristalinas a partir de métodos donde se emplean mayores valores de temperatura y presión, como es el caso del método sovotermal [161], el de Pirólisis por llama [162] o métodos en fase vapor como Deposición Atómica en Capas Delgadas (ALD) [163], Deposición Física en Fase Vapor (PVD) o Deposición Química en Fase Vapor (CVD) [164,165].

También se han desarrollado varias técnicas electroquímicas tales como el anodizado y electrodeposición [166,167] que permiten la obtención de películas de  $\text{TiO}_2$  con un elevado grado de nanoestructuración. Esta es una de las estrategias más empleadas para obtener estructuras tridimensionales de  $\text{TiO}_2$  tales como nanocolumnas, nanotubos o nano-barras [168,169].

Las técnicas en fase vapor ofrecen importantes ventajas, pues se pueden regular de forma muy específica parámetros como la temperatura, presión, tiempo o composición de la atmósfera. De esta manera se logra controlar las propiedades de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas, tales como la cristalinidad, morfología, orientación, espesor, composición, entre otras.

En la mayoría de los casos, la fase obtenida inicialmente es anatasa, y la transformación a rutilo ocurre solo en ciertas condiciones de temperatura y presión de forma gradual. Luego, en dependencia de las condiciones de síntesis, se puede obtener una u otra fase, o bien una mezcla de ambas [170,171].

#### ***1.3.1.2 Propiedades ópticas, electrónicas y aplicaciones fotoelectroquímicas.***

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor tipo-n con un ancho de banda prohibida que varía entre 3,0 eV (en la fase cristalina del rutilo) y 3,2 eV (en la fase cristalina de la anatasa) [20]. Esta característica determina las propiedades ópticas del material.

El  $\text{TiO}_2$  tiene un ancho de banda prohibida en el rango de la radiación ultravioleta (UV), lo que significa que es transparente a la radiación visible e infrarroja, permitiendo que pase a través del material sin ser absorbido significativamente. Sin embargo, puede absorber radiación UV debido a la energía de su ancho de banda prohibida, lo que provoca la excitación de electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción [20].

La estructura y la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  son factores clave que influyen en sus propiedades ópticas. En presencia de nanoestructuras, la distribución de estados electrónicos es más discreta, observándose valores de ancho de banda prohibida mayores ( $\sim 3.8$  eV) [172]. Asimismo, la presencia de estructuras tridimensionales como nanobarras o nanotubos genera una disminución en la reflexión superficial, dando lugar a procesos de absorción mejorados.

Otro aspecto que determina las propiedades ópticas y electrónicas es la presencia de defectos. En el  $\text{TiO}_2$ , estos están mayoritariamente asociados a vacancias de átomos de oxígeno en su estructura [173]. El déficit en cargas negativas provoca que algunos centros metálicos de Ti presenten un estado de oxidación  $\text{Ti}^{3+}$ . De esta forma, los defectos de oxígeno generan un material con mayor densidad de electrones donores (semiconductor tipo-n). Esta propiedad facilita la conductividad electrónica en el material y es una de las principales razones de las excelentes propiedades fotoelectroquímicas del  $\text{TiO}_2$  [173,174].

Estos defectos generan estados electrónicos dentro del ancho de banda prohibida, lo que influye en la movilidad electrónica y la respuesta fotocatalítica del material. Los estudios de DFT realizados por Martínez y Col. demuestran que la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie del  $\text{TiO}_2$  puede facilitar la transferencia de carga a especies adsorbidas en la superficie [175]. Sin embargo, un exceso de defectos va en detrimento del rendimiento fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ , al favorecer procesos de recombinación.

De hecho, la recombinación rápida de pares electrón-hueco es uno de los principales inconvenientes del  $\text{TiO}_2$ . Esta se hace especialmente relevante en materiales con un elevado grado de nanoestructuración, debido a que los portadores de carga fotogenerados deben difundir entre las numerosas fronteras de grano de la estructura [176,177]. En estos casos, el transporte electrónico dentro del fotoelectrodo ocurre a través de mecanismos de atrapamiento y liberación de electrones en trampas. Luego, cuando el proceso ocurre a velocidades lo suficientemente lentas, la recombinación en el interior del semiconductor se hace mayor. Por ende, mientras mayor sea el grado de desorden en el material, la recombinación tiene mayor predominancia [178].

La recombinación de portadores de carga puede disminuirse al mejorar la cristalinidad del material, dado el hecho de que un mayor grado cristalino favorece la movilidad electrónica [58]. En esta dirección, la fase anatasa posee una mayor densidad de estados, lo cual le confiere una mejor actividad fotocatalítica [179].

Finalmente, otro aspecto relevante constituye la difusión y transferencia de huecos a las especies químicas en el electrolito. Como se discutió anteriormente, los huecos fotogenerados a cierta distancia de la interfase semiconductor/electrolito deben difundir hasta alcanzar la superficie, para luego ser transferidos a especies químicas en disolución. En el caso del  $\text{TiO}_2$ , la longitud de difusión de huecos en fotoelectrodos de  $\text{TiO}_2$  se ha encontrado que es menor a los 50 nm, lo cual limita considerablemente su rendimiento, dado el hecho de que los huecos fotogenerados a distancias mayores desde la superficie se recombinan por completo [180].

Luego, la presencia de defectos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , como vacancias de oxígeno o grupos de coordinación insaturados, también influye en la coordinación de especies químicas, así como la probabilidad de transferencia de huecos hacia éstas. Sin embargo, la lenta cinética de la OER (necesidad de transferir cuatro cargas positivas para evolucionar una molécula de  $\text{O}_2$ ) hace que la acumulación de huecos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  sea inevitable. Como resultado, los procesos de recombinación superficial ocurren en gran medida en la superficie del material, limitando su rendimiento fotoelectroquímico [181].

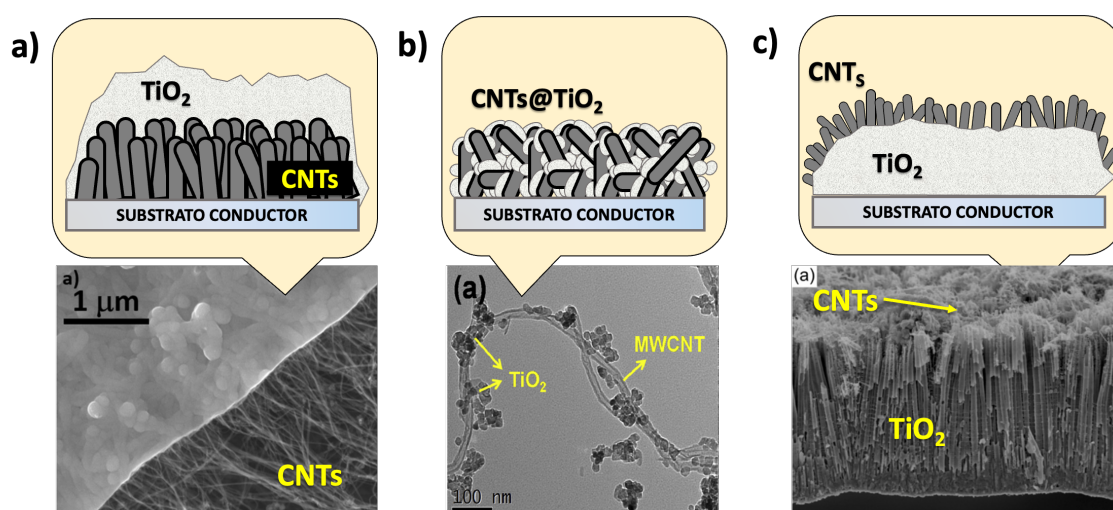
Es importante destacar que el mecanismo de transferencia de huecos y las propiedades fotoelectroquímicas del  $\text{TiO}_2$  pueden variar dependiendo de varios factores, como la morfología del material, el nivel de dopaje, la presencia de cocatalizadores y las condiciones experimentales específicas. Por lo tanto, es necesario realizar estudios detallados y optimizar las condiciones experimentales para maximizar la eficiencia y selectividad de las reacciones fotoelectroquímicas en el  $\text{TiO}_2$  [153]

El rendimiento fotoelectroquímico del  $\text{TiO}_2$  está relacionado con sus propiedades ópticas y electrónicas, que dependen de parámetros como la composición, fase cristalina y morfología del semiconductor. Muchos esfuerzos se han dirigido a controlar estos fenómenos de forma específica mediante procedimientos sintéticos. En esa dirección, varios estudios se han enfocado en optimizar la proporción anatasa-rutilo para mejorar el rendimiento fotoelectroquímico [154–156,170,171]. También otro grupo de trabajos se dirigió a controlar la dimensionalidad y morfología del  $\text{TiO}_2$ , para aumentar el área superficial y los sitios activos y mejorar la absorción de fotones al disminuir la reflexión [182–186].

### 1.3.2 Fotoelectrodos de TiO<sub>2</sub> combinados a nanotubos de carbono (CNTs-TiO<sub>2</sub>)

#### 1.3.2.1 Estrategias de fabricación

La mayoría de los materiales híbridos de CNT-TiO<sub>2</sub> preparados para aplicaciones fotoelectroquímicas se pueden agrupar en tres grupos [187] **i)** entramados de CNTs recubiertas con una película delgada de dióxido de titanio (CNTs / TiO<sub>2</sub>), **ii)** nanocompuestos en suspensión (CNT@TiO<sub>2</sub>) que son luego depositados en un electrodo **iii)** CNTs crecidos sobre TiO<sub>2</sub> utilizando el semiconductor como catalizador (TiO<sub>2</sub>/CNTs). En la **Figura 1.15** se representan esquemas representativos de cada estructura, así como ejemplos de cada una de ellas.



**Figura 1.15** Diferentes estructuras híbridas de CNTs-TiO<sub>2</sub>, dónde varía la distribución de los componentes: **a)** Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> crecidas sobre entramados de CNTs (CNTs/TiO<sub>2</sub>) [188] **b)** composites CNTs@TiO<sub>2</sub> obtenidos en suspensión [189] y **c)** CNTs crecidos sobre películas nanoestructuradas de TiO<sub>2</sub> usando el semiconductor como catalizador en un proceso CVD [31].

Entre ellos, la estructura más común es la de CNTs / TiO<sub>2</sub> donde los CNTs actúan como soporte para el crecimiento de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> en una película. De esta manera, se logra una estructura tipo sándwich, donde los CNTs funcionan como una plataforma conductora para extraer los electrones fotogenerados en el TiO<sub>2</sub>, y transportarlos hacia el sustrato conductor. Comúnmente, la fabricación de este tipo de dispositivos se divide en dos pasos: depósito de nanotubos de carbono en el sustrato conductor y posterior depósito de TiO<sub>2</sub>. En el primer paso, los CNTs pueden ser directamente crecidos sobre el sustrato empleando técnicas como Depósito Químico de Vapor (CVD) [190], o bien sintetizados previamente y depositados sobre el sustrato

usando métodos como deposición por gota [191] o *spin-coating* [192]. Luego, en un segundo paso, el crecimiento de TiO<sub>2</sub> se lleva a cabo sobre los CNTs empleando técnicas como ALD [188], CVD [191,193] o drop-casting seguido de tratamientos térmicos [194].

De igual modo, en la mayoría de los casos, los CNTs pasan por una etapa de funcionalización previa a su depósito en el sustrato conductor. Esto permite la introducción de grupos polares en su superficie que favorecen la dispersión de los CNTs en solventes polares, así como la nucleación del TiO<sub>2</sub> cuando este es depositado sobre los CNTs. Lo primero es de especial importancia teniendo en cuenta que la mayoría de los procesos sintéticos implican la dispersión de los CNTs en solventes polares [195]. Mientras tanto, la presencia de grupos funcionales superficiales es primordial para favorecer la cohesión entre los CNTs y el TiO<sub>2</sub> [191,196].

Entre los procedimientos oxidativos más empleados, destacan el uso de agentes oxidantes como el HNO<sub>3</sub> y mezclas de HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en varias relaciones de aspecto. En la mayoría de los casos, se han obtenido CNTs funcionalizados con grupos oxigenados (C=O, C-OH, OCO; COOH), y existen algunos reportes dónde también se ha estudiado la introducción de grupos funcionales nitrogenados. [50, 51]. En este último caso, se ha demostrado que la introducción de nitrógeno en los nanotubos de carbono mejora el rendimiento electrocatalítico y fotocatalítico de los composites resultantes [197].

En este sentido, en trabajos desarrollados en nuestro grupo, depositamos TiO<sub>2</sub> utilizando un procedimiento sencillo de CVD en sustratos de Si/CNTs y Si/CNTs@TiO<sub>2</sub>NPs [191,193]. Los CNTs fueron sintetizados en un primer paso mediante CVD, luego tratados con una mezcla oxidante (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y finalmente depositados sobre el sustrato deseado desde dispersiones en propanol. La oxidación de los CNTs resultó crucial para mejorar la interacción con el TiO<sub>2</sub> y, por lo tanto, mejorar el rendimiento fotoelectroquímico de los fotoánodos.

Moya y Col. también reportaron un procedimiento de fabricación semejante [188]. En su estudio, se sintetizaron fibras de CNTs mediante electrohilado sobre sustratos de ITO. Luego, se depositó TiO<sub>2</sub> sobre el entramado de CNTs mediante varios ciclos de ALD, obteniendo una película compuesta de fibra de CNT/TiO<sub>2</sub> (**Figura 1.15a**). Un procedimiento similar ha sido presentado recientemente por Prasad y Col. [198], donde se creció directamente una película altamente ordenada de CNTs mediante CVD sobre un sustrato de silicio. Posteriormente, se depositó una capa de TiO<sub>2</sub> sobre los CNTs utilizando la técnica de ALD.

Por otro lado, también se han desarrollado procedimientos de fabricación de fotoánodos CNTs-TiO<sub>2</sub> a partir de la síntesis en fase acuosa de CNTs@TiO<sub>2</sub> y su posterior depósito en sustratos conductores (**Figura 1.15b**). La síntesis previa de estos se ha desarrollado a partir de diferentes procedimientos, siendo los más empleados el hidrotérmal y métodos tipo sol-gel [187]. En estos casos, el procedimiento comprende tres pasos principales. Primeramente, la funcionalización de los CNTs para mejorar su dispersabilidad e interacción con el TiO<sub>2</sub>, seguido del crecimiento *in situ* de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en fase acuosa. Posteriormente, el composite obtenido se prepara en forma de suspensión o pasta y se deposita sobre el sustrato deseado empleando técnicas como *spin-coating* [192] y *spray-coating* [189]. Además, debido a las propiedades conductoras de los CNTs@TiO<sub>2</sub> proporcionadas por los CNTs, en algunos casos, el composite se puede depositar directamente en un sustrato inerte. Por ejemplo, Le y Col. reportaron la fabricación de un fotoánodo de CNTs@TiO<sub>2</sub> depositado directamente sobre barras de plástico [199]; mientras que Suwazono y sus colaboradores prepararon composites de nanotubos de pared simple y dióxido de titanio (SWCNT/TiO<sub>2</sub>) directamente sobre sustratos de vidrio de cuarzo [192].

Finalmente, otra estrategia para la fabricación de composites de CNT-TiO<sub>2</sub> comprende la síntesis de CNTs mediante deposición química en fase vapor (CVD) sobre un sustrato de TiO<sub>2</sub>. En este caso, el TiO<sub>2</sub> se impregna o se modifica previamente con algún catalizador como Fe y Co. Estos centros metálicos actúan luego como puntos de nucleación para el crecimiento de los CNTs en fase vapor [31,200–202]. Por ejemplo, Ahmed et al. prepararon nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>/CNTs que luego se depositaron en electrodos de grafito [201]. En el primer paso, se fabricaron nano barras de TiO<sub>2</sub> mediante una reacción hidrotérmica y se modificaron con un catalizador de Fe-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante un método de sol-gel *in situ*. El composite Fe-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> se utilizó posteriormente como catalizador para la síntesis de nanotubos de carbono (CNTs) mediante deposición química en fase vapor (CVD) utilizando acetileno como fuente de carbono. De manera similar, Guaglianoni y colaboradores [31,202] desarrollaron un procedimiento novedoso para la síntesis de CNTs mediante CVD utilizando TiO<sub>2</sub> dopado con cobalto como catalizador. Como resultado, se obtuvo una película de TiO<sub>2</sub> modificada en su superficie con nanotubos de carbono (CNTs), que pueden funcionar como canales para la transferencia de carga hacia el electrolito (**Figura 1.15c**).

### **1.3.2.2 Rendimiento fotoelectroquímicas de composites CNTs-TiO<sub>2</sub>: relación con sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas.**

El mejor rendimiento fotoelectroquímico y fotocatalítico de los sistemas híbridos CNTs-TiO<sub>2</sub> se ha asociado a varias razones, que van desde propiedades morfológicas y estructurales, hasta complejos procesos electrónicos en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub>.

Con respecto a las propiedades estructurales y morfológicas, los CNTs presentan una alta relación área superficial/masa y forman una red tridimensional cuando se depositan sobre un sustrato. Por lo tanto, cuando el TiO<sub>2</sub> se deposita sobre esta red, el resultado es un compuesto CNTs-TiO<sub>2</sub> con una alta área superficial. La extensa superficie en estas estructuras tridimensionales favorece la absorción de luz al actuar como una red anti-reflectante. En varios estudios se ha analizado el efecto de la menor reflexión de luz de estos compuestos, ya sea para estructuras tipo CNTs/TiO<sub>2</sub> [198], CNTs@TiO<sub>2</sub> [201,203], o películas de TiO<sub>2</sub>/CNTs [31].

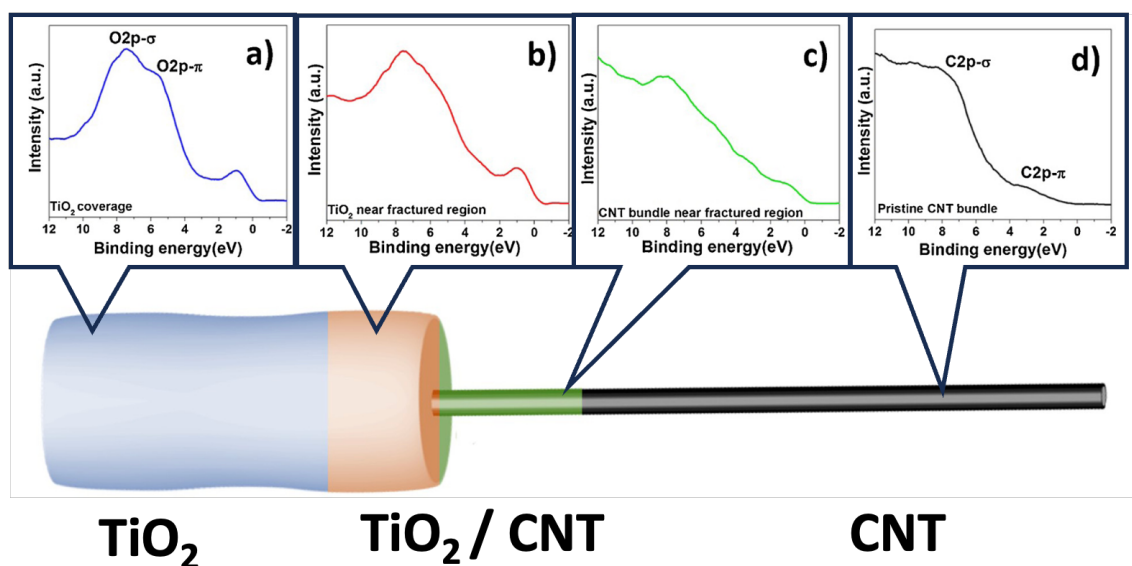
Por otro lado, la elevada área superficial de los composites CNTs-TiO<sub>2</sub>, radica en la mejor absorción de más especies químicas al electrodo [204]. Como resultado, existe un alto número de sitios activos en la superficie que favorecen la adsorción de las moléculas de OH<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O, así como los intermediarios formados durante la OER. Este efecto se ha asociado a una mejor cinética de transferencia de huecos al electrolito [31]. Por ejemplo, Ahmed y Col. fabricaron CNTs@TiO<sub>2</sub> y encontraron un aumento de más de 5 veces en el área superficial y porosidad en comparación con nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, lo que provocó el doble de generación de fotocorriente que el TiO<sub>2</sub>. [201].

Sin embargo, una mayor área superficial no necesariamente implica un mejor rendimiento fotoelectroquímico. Así lo demostró un reciente estudio, dónde se compararon dos composites de CNTs/TiO<sub>2</sub> con depósitos de TiO<sub>2</sub> de 10 nm y 78 nm de espesor [198]. En el primer caso, el área superficial se estimó de 401 cm<sup>2</sup> mientras que para el segundo se determinó un área de 209 cm<sup>2</sup>. A pesar de la menor área de la estructura con mayor espesor de TiO<sub>2</sub>, esta mostró 10 veces mayor fotocorriente. En este caso, el mayor espesor del TiO<sub>2</sub> resulta en una mejor absorción de luz, lo que justifica los resultados obtenidos.

Con respecto a la absorción luminosa, en varios estudios se ha encontrado que la combinación de TiO<sub>2</sub> a CNTs genera una disminución en el *bandgap* del material [191,205]. Este fenómeno se ha asociado con la presencia de estados electrónicos en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub> que modifican la estructura de las bandas electrónicas del semiconductor, dando lugar a estados "intra*bandgap*".

Luego, las transiciones electrónicas que involucran a estos estados requieren de fotones con menor energía que la necesarios para provocar transiciones entre la banda de valencia y la de conducción en el  $\text{TiO}_2$ .

La naturaleza de estos estados electrónicos se ha asociado a la formación de enlaces Ti-O-C y Ti-C en la interfase CNTs/ $\text{TiO}_2$  [188,206]. En este sentido, Moya y Col. analizaron la interfase de los compuestos CNT- $\text{TiO}_2$  fabricados por ALD mediante análisis micro-XPS y demostraron que la distribución de energía de los estados electrónicos del material corresponde a una mezcla de fases de CNT y  $\text{TiO}_2$ , con un solapamiento entre los orbitales 2p del oxígeno y el carbono cerca de la interfase entre ambos materiales (Figura 1.16) [188]. De igual modo, en otro estudio desarrollado por el mismo grupo se demostró mediante mediciones de Espectroscopía de Fotoelectrónica Ultravioleta (UPS), que existía una clara evidencia de la modificación de la banda de valencia de  $\text{TiO}_2$  al introducir estos estados intrabandgap [206].



**Figura 1.16** Espectros XPS de la banda de valencia para diferentes zonas de nanoestructuras CNTs/ $\text{TiO}_2$ : desde el área recubierta de  $\text{TiO}_2$  (a) a través de la interfase (b, c), hasta los CNT sin recubrir (d). Figura adaptada desde la originan en la Ref. [188]

En otro aspecto, la formación de enlaces en la interfase CNTs- $\text{TiO}_2$  trae como resultado un mejor rendimiento fotoelectroquímico a partir de la recolección por parte de los CNTs de los electrones fotogenerados en el  $\text{TiO}_2$ . A mayor cohesión ente los materiales, el acoplamiento entre los

estados electrónicos trae consigo una mejora en la separación de cargas y el transporte de electrones desde la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  hacia los CNTs [207–210].

Por ejemplo, Le y sus colegas reportaron mediante Espectroscopía de Impedancia Electrónica que la resistencia a la transferencia de cargas en los compuestos CNTs/ $\text{TiO}_2$  es considerablemente menor en comparación con electrodos análogos de  $\text{TiO}_2$  (21,32  $\Omega$  para CNT/ $\text{TiO}_2$  vs. 84.04  $\Omega$  para  $\text{TiO}_2$ ) [199]. Además, se encontró que la capacitancia de la doble capa eléctrica (EDL) en los CNTs era casi 20 veces mayor que en el  $\text{TiO}_2$ . La mayor capacitancia inducida por la presencia de los CNTs puede ser también una de las razones de la mejor extracción de electrones desde el  $\text{TiO}_2$  lo que indica una mejor capacidad de separación de cargas [199].

En otros reportes también se ha corroborado que la mejora de las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos híbridos CNTs/ $\text{TiO}_2$  solo se logra para un rango de concentración estrecho de CNTs. Cuando el contenido de CNTs es demasiado alto, el rendimiento fotoelectroquímico disminuye drásticamente, lo que se ha relacionado con la fuga de electrones desde los CNTs hacia el electrolito debido a la cobertura no homogénea de los CNTs por el  $\text{TiO}_2$  [209].

Por otro lado, se ha demostrado que, en ciertas condiciones, los CNTs también pueden extraer huecos desde el nivel de valencia del  $\text{TiO}_2$  [211]. En un reciente estudio de Saha y Col., a través de medidas espectroscópicas transientes, se encontró que, en ciertas circunstancias, la extracción de huecos es mucho más rápida que la extracción de electrones, lo que resulta en la acumulación de electrones en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y la deslocalización de las cargas positivas en la película de nanotubos [211].

Finalmente, en un reciente estudio, se analizó la mejora del rendimiento de células solares de perovskita utilizando CNTs/ $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$  como colector de electrones [212]. Se observó un cambio en la eficiencia de fluorescencia al usar el compuesto CNTs/ $\text{TiO}_2$ , lo cual se interpretó mediante la postulación de la existencia de centros de recombinación en la superficie de  $\text{TiO}_2$  que pueden ser pasivados por los CNTs. Sin embargo, el mecanismo para este proceso de pasivación no fue analizado en profundidad.

Por consiguiente, del análisis anterior queda en evidencia la complejidad de los varios procesos que tienen lugar en los materiales híbridos CNTs/ $\text{TiO}_2$  desde la absorción de fotones hasta separación y extracción de cargas. Una serie de parámetros influyen en este desempeño, y están

intrínsecamente relacionados con la morfología y estructura de los materiales. Asimismo, la estructura electrónica juega un papel crucial, siendo relevante las modificaciones en los estados electrónicos en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub>. De igual modo, es necesario un mejor entendimiento de factores determinantes en la formación de dicha interfase, como pueden ser el método de síntesis, el espesor del TiO<sub>2</sub> depositado, la presencia de grupos funcionales en la superficie de los CNTs, entre otros. Finalmente, también son imprescindibles estudios que ayuden a comprender el mecanismo por el cual ocurre la separación de cargas en estos dispositivos, en aras de optimizar su rendimiento.

### 1.3.3 Fotoelectrodos de TiO<sub>2</sub> dopado con carbono (TiO<sub>2</sub>C)

#### 1.3.3.1 Estrategias de fabricación

Varias estrategias han sido desarrolladas hasta la fecha para sintetizar TiO<sub>2</sub> dopado con carbono. Sin embargo, se pueden agrupar en dos enfoques: **dopaje *ex situ*** y **dopaje *in situ***. El primero, implica un primer paso dónde se sintetizan estructuras de TiO<sub>2</sub> que son posteriormente sometidas a un tratamiento en presencia de un precursor de carbono [166,213–215]. Este método ofrece la versatilidad de que el crecimiento del TiO<sub>2</sub> no se ve afectado por la presencia del precursor de carbono, sin embargo, implica una mayor complejidad experimental al necesitarse varios pasos de síntesis y tratamientos térmicos [216]. Con respecto al tratamiento de dopaje, la estrategia más común radica en someter las estructuras de TiO<sub>2</sub> a un tratamiento térmico en presencia de precursores de carbono gaseosos tales como acetileno [166,216,217].

Otro enfoque consiste en una estrategia *in situ*, donde el TiO<sub>2</sub>-C se obtiene directamente durante el proceso de síntesis del TiO<sub>2</sub>. Este método permite la obtención del material dopado en un solo proceso sintético, pero el control del dopaje es mucho más complejo debido a la influencia del precursor de carbono en la nucleación y crecimiento de los cristales de TiO<sub>2</sub>. Una de las metodologías más estudiadas es el procedimiento solvotermal, en el cual se emplea una solución precursora que contiene una fuente de Ti (como TiCl<sub>4</sub> o alcóxidos de titanio) y un precursor de carbono, tal como glucosa [218] o etanol [55].

En una síntesis hidrotérmica típica, el precursor de TiO<sub>2</sub>-C y la fuente de carbono se dispersan o disuelven en una solución ácida o alcalina. Luego, la mezcla se transfiere a una autoclave revestida de teflón, se sella y se calienta en un horno, lo que da lugar a la formación de una estructura cristalina de TiO<sub>2</sub>-C. Para obtener un electrodo sobre una película conductora, esta suele ser introducida directamente en la autoclave [54], o bien se emplea un método de

depósito de la suspensión de  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , tal como *Doctor Blade* o *Screen-Printing* [55]. De igual modo, los procedimientos suelen incluir un paso final de tratamiento térmico para eliminar los residuos orgánicos e impurezas, y favorecer una mejor cristalinidad del material dopado [30]. Además del método hidrotermal, se han reportado síntesis in situ empleando métodos sol-gel [141,219], depósito químico de vapor [220], evaporación catódica [221], evaporación por haz de electrones [222] y pirólisis por llama [53,223].

### **1.3.3.2 Rendimiento fotoelectroquímicas de materiales de $\text{TiO}_2$ dopado con carbono: relación con sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas.**

La introducción de carbono como dopante en estructuras de  $\text{TiO}_2$  tiene un impacto directo en las propiedades de estos. En primer lugar, la existencia de precursores de carbono durante el proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$  en procesos in situ trae como resultado variaciones en los procesos de nucleación y crecimiento de cristales, dando lugar a cambios morfológicos en comparación con estructuras de  $\text{TiO}_2$  análogas [216]. De igual modo, el dopaje con carbono puede alterar la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ , generando cambios en la orientación y la disposición de los cristales. Asimismo, la presencia de carbono como heteroátomo puede influir en el tamaño de grano y la porosidad del  $\text{TiO}_2$ , lo cual tiene una influencia directa en la porosidad y superficie activa del semiconductor [224].

Por otra parte, los átomos de carbono sustituyentes introducen nuevos estados ( $\text{C}2\text{p}$ ) con energías cercanas a las de los estados  $\text{O}2\text{p}$  en el borde de banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . Como resultado, el borde de la banda de valencia se desplaza hacia una mayor energía y el *bandgap* del material dopado resulta menor que el de  $\text{TiO}_2$  de partida. Asimismo, a mayor concentración de átomos de carbono dopante, se produce un desplazamiento de energía más elevado debido a la significativa superposición entre los estados de carbono y oxígeno, lo que conduce a una brecha de banda más estrecha en el compuesto [225].

Estos cambios en la estructura electrónica permiten una mayor absorción de fotones de baja energía, especialmente en el rango de luz visible. Como resultado, el  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono es capaz de generar un mayor número de portadores de carga a partir de los fotones incidentes. Este fenómeno es especialmente relevante ya que amplía el espectro de luz que puede ser aprovechado por el material y llevar cabo reacciones fotoquímicas [27,226].

Finalmente, también se ha demostrado que el dopaje con carbono puede mejorar la movilidad de los portadores de carga (electrones y huecos), lo que facilita el transporte eficiente de carga

en el material [227]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la cantidad de dopante es determinante en el rendimiento fotoelectroquímico del  $\text{TiO}_2\text{-C}$  [228]. Un exceso de carbono puede inducir una elevada densidad de defectos, actuando como trampas y centros de recombinación para los portadores de carga generados por la luz.

Luego, un dopaje insuficiente limita la absorción de luz y la formación de pares electrón-hueco, mientras que un exceso resulta en pérdidas de fotocorriente debido a la saturación de dopantes y vacancias de oxígeno, que actúan como centros de recombinación. Por tanto, es esencial encontrar un equilibrio óptimo entre la cantidad de carbono dopante y las propiedades deseadas del  $\text{TiO}_2\text{-C}$  para lograr un mejor rendimiento.

En resumen, el dopaje con carbono ofrece un gran potencial para mejorar las propiedades fotoelectroquímicas de los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, se deben considerar factores clave como el método de síntesis, el tipo de precursor empleado y los tratamientos posteriores al material, así como la cantidad de dopante introducido. Además, se debe prestar especial atención a la modificación de la estructura electrónica y óptica y la generación de defectos en el material. Con un enfoque cuidadoso en estos aspectos, se puede maximizar el rendimiento del  $\text{TiO}_2\text{-C}$  en diversas aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas.

## INVESTIGACIÓN PROPUESTA

---

De acuerdo con el análisis bibliográfico antes presentado, es indudable **la necesidad de estudiar en más detalle las propiedades interfaciales y superficiales de fotoánodos de dióxido de titanio combinados a nanomateriales de carbono.**

Con respecto a los fotoelectrodos CNTs/TiO<sub>2</sub>, quedó en evidencia la relevancia de lograr un eficiente acoplamiento y cohesión entre ambos materiales para lograr la máxima sinergia entre sus propiedades. Para ello, la oxidación previa de los CNTs demostró ser una estrategia común para lograr mejores fotoconversiones debido a una mezcla de factores, entre ellos la disminución del *bandgap*, mejores interacciones químicas CNTs-TiO<sub>2</sub> y la mejor dispersión física de los CNTs en el proceso de acoplamiento. No obstante, la mayoría de los estudios al respecto han estado primariamente enfocados en las mejoras fotoelectroquímicas obtenidas, siendo necesarios estudios interfaciales más detallados que esclarezcan el rol de cada uno de estos fenómenos en el proceso de fotoconversión.

Por ello, en este trabajo de tesis se propuso ***estudiar en detalle la influencia del tratamiento oxidativo de nanotubos de carbono en las propiedades estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de electrodos preparados a partir de la combinación de CNTs y dióxido de titanio.***

Por otra parte, quedó demostrado que la naturaleza de las interfases CNTs/TiO<sub>2</sub> es compleja y depende de varios factores, como el método de fabricación [204], la proporción CNTs-TiO<sub>2</sub> [209] y la presencia de grupos funcionales en la superficie de los CNTs [196]. Por lo tanto, es necesario esclarecer la influencia separada de la absorción de luz, la separación de carga fotogenerada y la cinética de separación y recolección de carga en estos materiales.

De esta manera, en la presente tesis también se aborda ***un análisis detallado de las propiedades fotoelectroquímicas de electrodos CNTs/TiO<sub>2</sub> con diferente contenido de CNT. En particular, se emplea una combinación de métodos de caracterización morfológicos, ópticos y fotoelectroquímicos para determinar la influencia del contenido de nanotubos de carbono y se emplea la espectroscopia de fotocorriente de intensidad modulada para obtener información sobre la dinámica portadores de carga en estos complejos materiales híbridos.***

Finalmente, con respecto a los materiales de TiO<sub>2</sub> dopados con carbono, la mayoría de los estudios desarrollados hasta la fecha implican varios pasos de síntesis y/o equipos complicados, lo que limita considerablemente su aplicación a gran escala en celdas fotoelectroquímica (PEC). Luego, es necesario desarrollar métodos sencillos de una sola etapa para obtener fotoánodos de TiO<sub>2</sub> dopados con carbono con alta eficiencia y estabilidad, lo cual aún constituye un desafío.

***Por tanto, en esta tesis se presenta un estudio de dopaje in situ de TiO<sub>2</sub> en un solo paso utilizando el método de Deposición Química en Vapor a Baja Presión (LPCVD) sobre sustratos de vidrio conductor y se analiza el rol del carbono dopante en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas.***

Para dar respuesta a las problemáticas antes descritas, se plantearon las siguientes **HIPÓTESIS:**

#### **HIPÓTESIS 1.**

La oxidación de nanotubos de carbono en una mezcla nitrante es determinante en las propiedades estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> fabricados a partir del depósito CVD de TiO<sub>2</sub> sobre CNTs.

- 1.1.** El grado de oxidación de nanotubos de carbono en una mezcla nitrante puede controlarse a partir de regular el tiempo de síntesis a una temperatura constante (60°C).
- 1.2.** El grado de oxidación de los nanotubos determina las características estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub>.

#### **HIPÓTESIS 2.**

Las mejoras en el rendimiento fotoelectroquímico de fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> en comparación con el TiO<sub>2</sub> se debe a una mejora en la absorción de luz y disminución del *bandgap*, así como a la mejor extracción de electrones fotogenerados.

- 2.1** La cantidad de CNTs empleados al fabricar fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> determina el crecimiento de TiO<sub>2</sub> sobre su superficie, y por tanto las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos obtenidos.
- 2.2** La introducción de CNTs en fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> en una cantidad óptima permite mejorar la absorción de luz, disminuir el *bandgap* y favorecer el transporte electrónico.

#### **HIPÓTESIS 3.**

Es posible mejorar la absorción de luz de fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  dopándolos con carbono a partir de un método CVD en un solo paso, usando acetileno como fuente de carbono.

- 3.1 Es posible desarrollar un material con un grado de dopaje óptimo modulando la cantidad de acetileno añadido durante el proceso sintético.
- 3.2 La presencia de carbono dopante mejora la absorción de luz de los fotoánodos, así como la separación de cargas fotogeneradas.

Para dar respuesta a estas hipótesis, se trazaron los siguiente **OBJETIVOS GENERALES Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS (OE)**.

#### **OBJETIVO 1.**

Describir el impacto de la oxidación de nanotubos de carbono en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de fotoánodos híbridos CNTs- $\text{TiO}_2$ .

- OE 1.1** Sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple (CNTs) mediante Depósito Químico de Vapor (CNTs-Pri) y funcionalizarlos usando una mezcla ácida ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y variando el tiempo de tratamiento a una temperatura constante (CNTs-ox).
- OE 1.2** Caracterizar los CNTs-Pri y CNTs-ox mediante técnicas morfológicas y estructurales para comprender su estructura fisicoquímica.
- OE 1.3** Sintetizar fotoánodos CNTs- $\text{TiO}_2$  empleando como sustrato CNTs-Pri y CNTs-ox depositados sobre ITO/Vidrio y un método de depósito CVD de  $\text{TiO}_2$ .
- OE 1.4** Caracterizar los fotoánodos obtenidos para comprender sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas.

#### **OBJETIVO 2.**

Comprender el impacto de los cambios estructurales, ópticos y fotoelectroquímicos en fotoánodos CNTs- $\text{TiO}_2$  en las propiedades fotoelectroquímicas de los materiales híbridos, enfocándose en la generación, separación, transporte y transferencia de portadores de carga.

- OE 2.1** Sintetizar fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  sobre ITO y CNTs/ $\text{TiO}_2$  sobre ITO empleando diferentes cantidades de CNTs con un grado de oxidación óptimo.
- OE 2.2** Caracterizar los fotoánodos obtenidos para comprender sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas.

**OE 2.3** Estudiar la dinámica de portadores de carga empleando Espectroscopía de Fotocorriente con Intensidad Modulada para comprender el rol de los CNTs en los procesos interfaciales y superficiales de separación, extracción y transferencia de cargas fotogeneradas.

### **OBJETIVO 3.**

Sintetizar fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono en un solo paso mediante Deposición Química de Vapor, y analizar el impacto del carbono dopante en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas del material resultante

**OE 3.1** Sintetizar fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono empleando TTIP como precursor y diferentes cantidades de acetileno.

**OE 3.2** Realizar un tratamiento térmico de  $\text{TiO}_2$  en presencia de oxígeno para eliminar las impurezas de carbono introducidas durante la síntesis CVD usando solo TTIP como precursor.

**OE 3.3** Caracterizar los fotoánodos obtenidos para comprender sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas.

**OE 3.4** Estudiar las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos para comprender el rol del carbono dopante en la absorción de luz, separación y extracción de cargas fotogeneradas.

En esta tesis se abordarán estos objetivos en un capítulo experimental detallado, cerrado por conclusiones específicas a las hipótesis de investigación planteadas.

Finalmente, en las conclusiones generales de esta tesis se resumen los principales hallazgos obtenidos, así como los retos prevalecientes e investigaciones futuras necesarias.

## Capítulo 2 MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

### EXPERIMENTALES

---

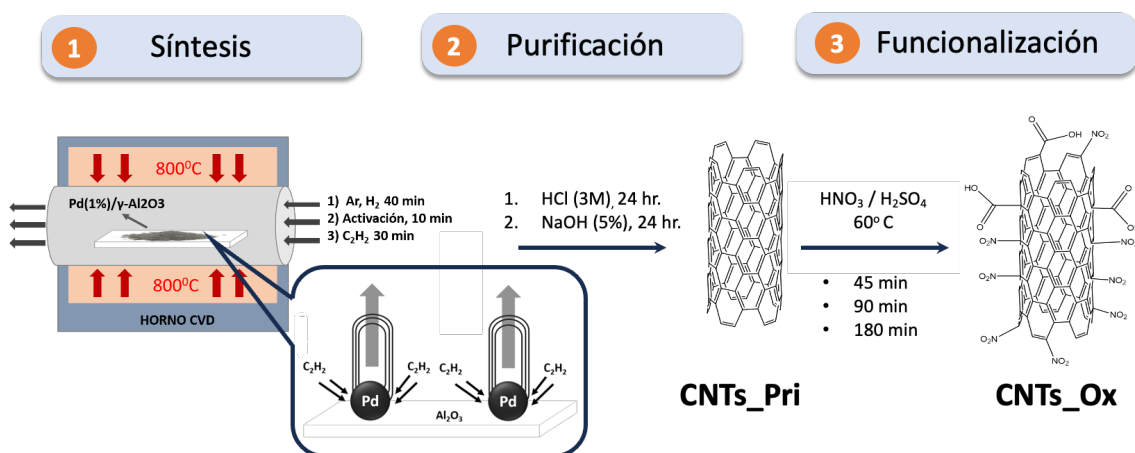
En este capítulo, se describen en detalle las metodologías experimentales utilizadas para la preparación de los materiales, ensamblaje de fotoelectrodos y las diferentes caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas.

## 2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Todos los reactivos y disolventes empleados se obtuvieron de Sigma-Aldrich y se usaron sin modificaciones posteriores. Los gases empleados (Ar, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) fueron de alta pureza, adquiridos de la empresa [Indura S.A.](#)

## 2.2 SÍNTESIS, PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono de pared múltiple fueron sintetizados en un horno CVD utilizando un catalizador de Pd (2%) / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [229] como catalizador y acetileno como fuente de carbono [230]. En un procedimiento tipo, se introdujeron 0.1 g de catalizador en un horno tubular (**Figura 2.1**). El horno se calentó hasta 800°C con un flujo de Ar/H<sub>2</sub> (200/100 sccm) durante 40 min (20°C/min). Una vez alcanzada la temperatura de síntesis, se mantuvo en las mismas condiciones por 10 minutos para lograr la activación del catalizador. Consecutivamente, se agregaron 25 sccm de acetileno, manteniendo el flujo de Ar/H<sub>2</sub> y la síntesis se llevó a cabo durante 30 min. Finalmente, el sistema se dejó enfriar con un flujo de Ar hasta llegar a temperatura ambiente.



**Figura 2.1** Esquema del proceso de síntesis, purificación y funcionalización oxidativa de nanotubos de carbono

Luego, los CNT preparados fueron purificados en HCl 3 M durante 24 horas y luego en NaOH al 5 % durante 24 horas para eliminar los excesos de catalizador metálico y alúmina, respectivamente. Posteriormente, fueron lavados hasta alcanzar un pH neutro y se secaron durante la noche a 60 °C para obtener nanotubos de carbono prístinos (CNT -Pri).

La funcionalización oxidativa de los nanotubos obtenidos se realizó utilizando una mezcla de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9/10 (v/v)) siguiendo un método previamente reportado [231]. Brevemente, se

dispersaron 25 mg de CNT en 2,85 ml de la mezcla ácida y se homogenizó la dispersión usando un baño ultrasónico durante 5 min. Después se añadió la mezcla en un matraz con agitación continua. La mezcla de reacción se colocó en un baño de agua a 60°C. Esta temperatura fue seleccionada debido a que es la óptima para lograr la presencia de grupos  $-\text{NO}_2$  en la superficie de los CNT [231]. Se utilizaron tres tiempos de reacción: 45, 90 y 180 min para obtener CNT oxidados denominados CNT-ox-45, CNT-ox-90 y CNTs-ox-180, respectivamente (**Figura 2.1**).

## 2.3 FABRICACIÓN DE FOTOELECTRODOS

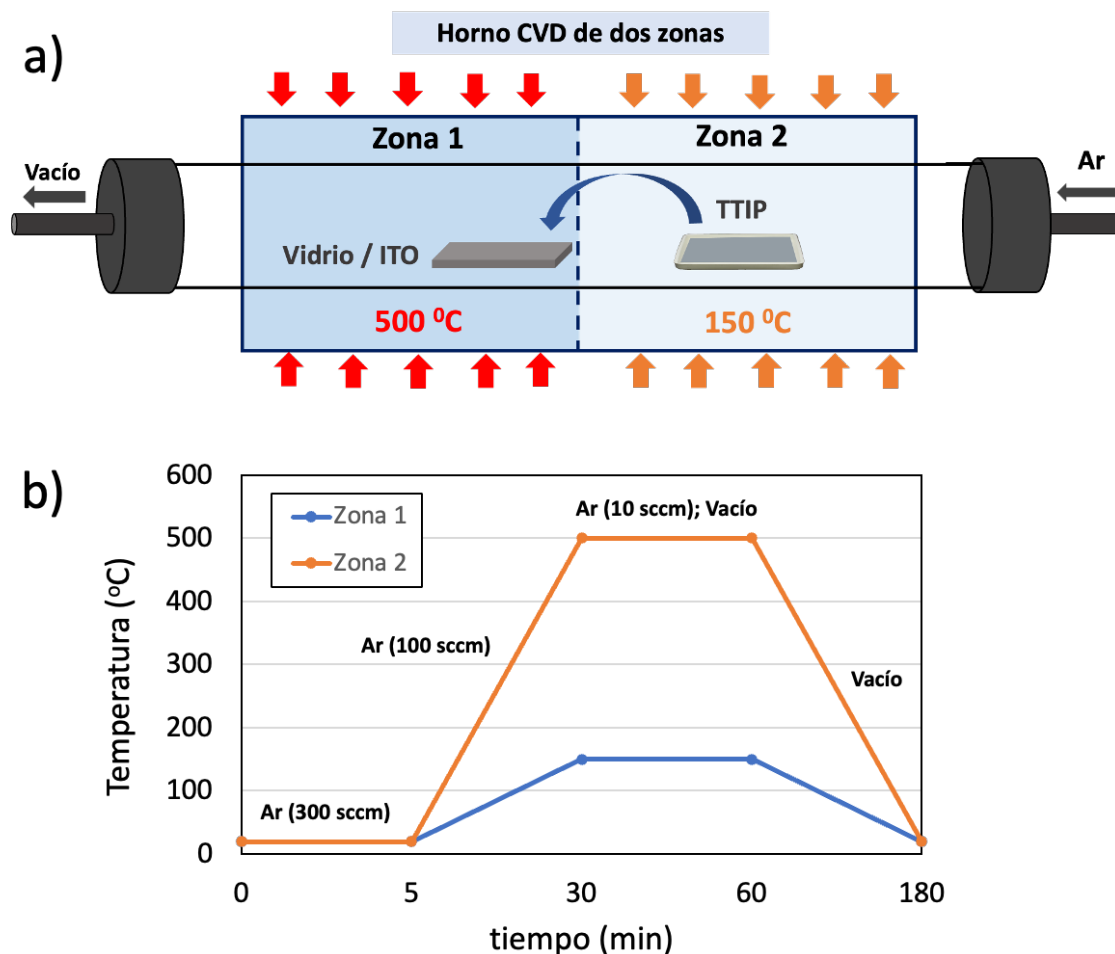
### 2.3.1 Síntesis CVD de dióxido de titanio sobre ITO

El dióxido de titanio se depositó sobre los sustratos seleccionados usando un horno CVD de dos zonas, empleando un método previamente desarrollado en nuestro grupo [191,193,232]. Los sustratos de ITO se sometieron a limpieza en 2-propanol y ultrasonido durante 10 min. Posteriormente fueron secados y almacenados previo a su uso.

El proceso de síntesis se compone de un único paso, empleando un horno CVD de dos zonas, tetraisopropóxido de titanio (IV) (TTIP; Sigma-Aldrich, pureza >97%) como precursor, y argón como gas portador. En un procedimiento tipo, los sustratos Vidrio/ITO fueron colocados en un bote de cuarzo abierto al inicio de la Zona 2, mientras el TTIP se colocó en un bote cerámico en la Zona 1 (**Figura 2.2**).

Luego, el horno se cerró y se introdujo un flujo de argón 300 sccm durante 5 min para saturar la cámara. Posteriormente, se mantuvo un flujo de argón de 100 sccm y la Zona 1 se calentó hasta 150°C durante 25 minutos. Al mismo tiempo, la Zona 2 se calentó hasta 500°C.

Una vez alcanzadas dichas temperaturas en ambas zonas, se redujo el flujo de argón a 10 sccm y se sometió la cámara a vacío. Estas condiciones se mantuvieron durante la duración del proceso sintético (30 min). Una vez culminada la síntesis, el horno se enfrió lentamente hasta la temperatura ambiente manteniendo el vacío. En la **Figura 2.2** se detallan las condiciones antes descritas.



**Figura 2.2 a)** Esquema del proceso sintético de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos Vidrio/ITO en un horno CVD de dos zonas. **b)** Diagrama de temperatura en función del tiempo para las dos zonas de síntesis. El flujo de argón se señala en cada etapa.

### 2.3.2 Fotoánodos ITO/CNTs- $\text{TiO}_2$

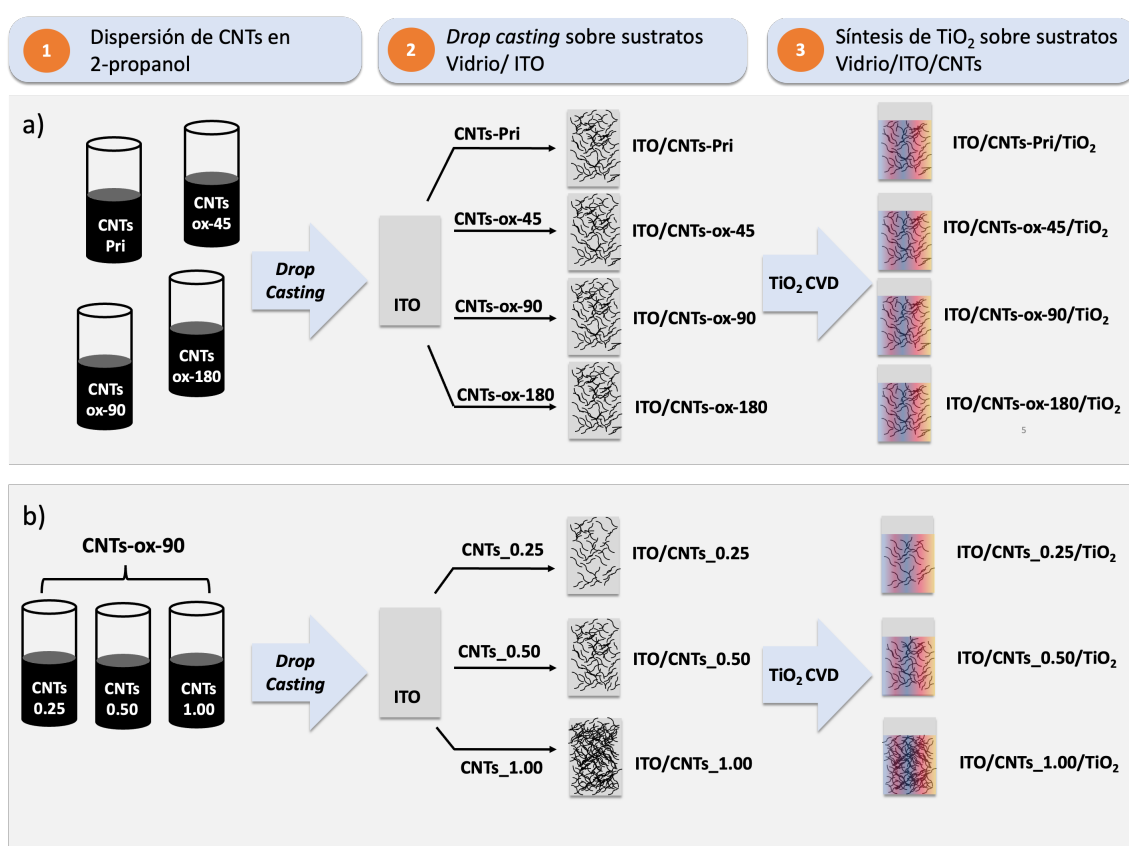
La fabricación de películas delgadas compuestas por nanotubos de carbono (CNTs) y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se llevó a cabo en 3 pasos (**Figura 2.3**).

Para el estudio empleando CNTs con diferente grado de oxidación, primeramente, tanto los nanotubos prístinos (CNTs\_Pri) como los oxidados (CNTs\_ox45; CNTs\_ox90 y CNTs\_ox180) se dispersaron en 2-propanol con concentración másica de 0.4 mg/mL. Las dispersiones se colocaron en un baño ultrasónico durante 15 min. Luego, 100  $\mu\text{L}$  de cada dispersión fueron depositados mediante drop-casting sobre sustratos Vidrio/ITO de 2.5 cm x 1.5 cm. Los depósitos se dejaron secar al aire durante 30 min antes de introducirlos al horno CVD. Luego, los sustratos

fueron colocados en la Zona 2 del horno CVD y el proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo en las mismas condiciones descritas en el apartado 2.2.1.

Para el estudio empleando diferentes cantidades de CNTs, se prepararon 3 dispersiones con CNTs-ox-90 con concentraciones másicas de 0.25 mg/mL, 0.50 mg/mL y 1.00 mg/mL, los cuales son denominados como: CNTs\_0.25, CNTs\_0.50 y CNTs\_1.00 respectivamente. Los procedimientos de depósito sobre ITO y síntesis de  $\text{TiO}_2$  se llevaron a cabo en las mismas condiciones descritas anteriormente.

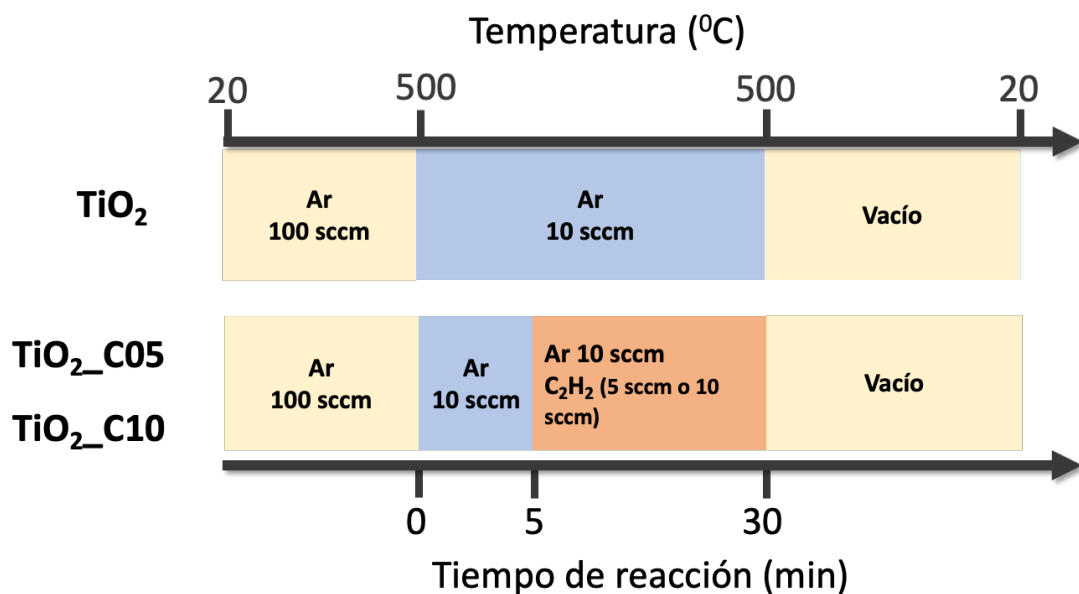
La **Figura 2.3** describe el proceso de fabricación empleando nanotubos con diferentes grados de oxidación **(a)** y usando CNTs-ox-90 con diferentes concentraciones másicas **(b)**.



**Figura 2.3** Esquema del proceso de fabricación de los fotoelectrodos de dióxido de titanio sobre nanotubos de carbono empleando nanotubos con diferente grado de oxidación **(a)** y diferentes cantidades de nanotubos con un mismo grado de oxidación **(b)**. El primer paso implica la dispersión de los nanotubos en un solvente polar (2-propanol). Posteriormente los CNTs son depositados mediante *drop-casting* sobre sustratos de Vidrio/ITO para finalmente crecer sobre ellos una película delgada de  $\text{TiO}_2$  mediante depósito químico de vapor (CVD).

### 2.3.3 Fotoánodos ITO/TiO<sub>2</sub>\_C

Para la síntesis de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> con carbono adicional, se añadió acetileno durante el proceso sintético. Se estudiaron dos cantidades de acetileno, 5 sccm y 10 sccm y las películas obtenidas se denotaron como TiO<sub>2</sub>\_C05 y TiO<sub>2</sub>\_C10 respectivamente. El proceso de síntesis fue el mismo que el descrito en la sección 2.2.1. La modificación realizada fue en el paso de síntesis, donde después de los primeros 5 minutos, se añadió al flujo de Ar (10 sccm) un flujo de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> de 5 o 10 sccm. Este flujo se mantuvo durante 25 minutos hasta completar los 30 minutos de síntesis. En la **Figura 2.4** se muestra un esquema del proceso sintético, en comparación con el procedimiento estándar de obtención de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 2.4** Esquema resumen de las condiciones de síntesis empleadas para la fabricación de los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>\_C05 y TiO<sub>2</sub>\_C10 en comparación con la muestra de referencia de TiO<sub>2</sub>.

### 2.3.4 Tratamiento térmico de ITO/TiO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno

Muestras de TiO<sub>2</sub> obtenidas mediante el proceso descrito en el apartado 2.2.1 fueron posteriormente sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera saturada de dióxígeno (O<sub>2</sub>). En este caso, el tratamiento se llevó a cabo en un horno de una sola zona. Las muestras se colocaron en el centro de la cámara y se calentó el horno hasta 500 °C durante 25 minutos (20 °C/min). La temperatura se mantuvo a 500 °C durante 30 min y luego se dejó enfriar el horno hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se mantuvo un flujo de 100 sccm de O<sub>2</sub> durante todo el procedimiento. Las muestras obtenidas se denotaron como TiO<sub>2</sub>\_O<sub>2</sub>

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

Las micrografías electrónicas de transmisión (**TEM**) se obtuvieron en un microscopio JEOL 1320, 80kV. La preparación de muestras previo al análisis se realizó dispersando una pequeña cantidad (<2 mg) en 5 mL de etanol. Luego, las dispersiones fueron goteadas sobre rejillas de cobre/carbono.

Los análisis mediante Espectroscopía Infrarroja (**FT-IR**) se obtuvieron en un equipo Thermo Scientific-Nicolet IS10. Las muestras fueron preparadas dispersando 1 mg de CNTs en aproximadamente 100 mg de KBr, para luego obtener pastillas transparentes mediante prensado.

Los análisis de Espectroscopía de Dispersión de Fotoelectrones inducida por Rayos X (XPS) se obtuvieron en un equipo Staib Surface Analysis Station 1, AES -XPS(CNTs) y Staib Instruments, -DESA 150; Fuente de rayos x RQ-300 Al  $K\alpha$  x 1486.6 eV (muestras de  $TiO_2$ ).

Por último, los estudios de Espectroscopía Raman se llevaron a cabo empleando un equipo micro-Raman Renishaw-inVia con láser de 532 nm. Se usó un aumento de 25x y la intensidad del láser se mantuvo al 5%.

## 2.5 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE $TiO_2$ , CNTs/ $TiO_2$ , $TiO_2\_C$ Y $TiO_2\_O_2$

### 2.5.1 Microscopía Electrónica Superficial (SEM) y Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX).

Las micrografías obtenidas de todas las muestras fueron obtenidas en un equipo ESEM Quattro S-Thermo Fisher Scientific en modo de detección de electrones secundarios. El voltaje de aceleración de electrones fue de 30 kV y la distancia de trabajo se mantuvo en el rango de 10-15 mm. Los análisis EDX se obtuvieron en el mismo equipo, empleando un detector de rayos x dispersados modelo UltraDry (Thermo Fisher), resolución 129 eV y área de 30 mm<sup>2</sup>. Se midieron áreas de 40  $\mu m^2$  para garantizar una estadística representativa de las muestras. El voltaje de aceleración en estas mediciones se mantuvo en 2kV para garantizar mediciones de la zona superficial de las muestras.

### 2.5.2 Espectroscopía Raman

La caracterización Raman de las películas se de  $TiO_2$  en sus diferentes configuraciones se analizó usando un equipo micro-Raman Renishaw-inVia con láser de 532 nm. Se usó un aumento de 25x

y la intensidad del láser se mantuvo al 5% - 10 %. En todos los casos se analizaron diferentes zonas de los materiales para corroborar la homogeneidad del crecimiento del semiconductor.

### 2.5.3 Difracción de Rayos X

Los Difractogramas de Rayos X se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Discover, con ángulo rasante de 4 grados y 8s de integración por punto.

### 2.5.4 Espectroscopía UV-Vis-Reflectancia Difusa

Todos los análisis de reflectancia difusa fueron obtenidos en un Shimadzu UV 2600 con esfera integradora acoplada. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un Spot de 5 mm.

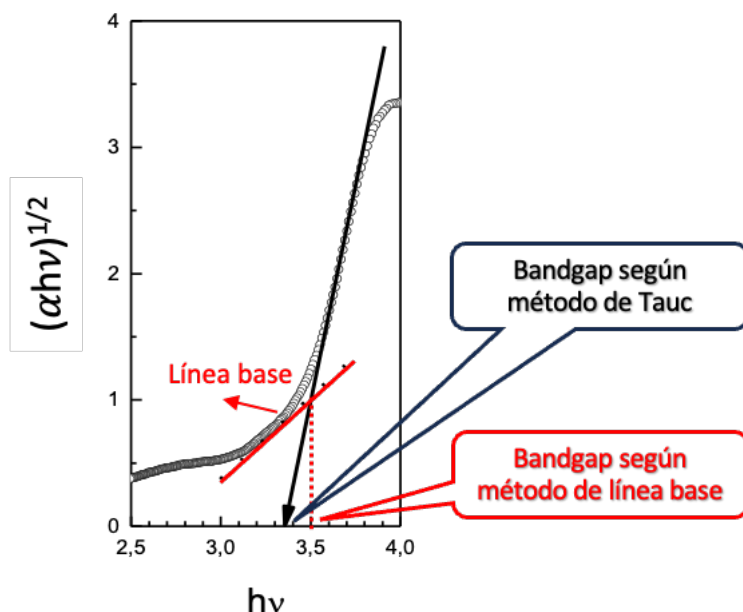
Los gráficos de Tauc se obtuvieron teniendo en cuenta una transición indirecta, graficando en el eje y:  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  y en el eje x el valor de energía:  $h\nu$ . Para transformar la data obtenida mediante reflectancia difusa (%R vs  $\lambda$ ) se tuvo en cuenta la transformación de Kubelka-Munk. En este caso, el coeficiente de absorción:

$$(\alpha) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Dónde R corresponde al valor de reflectancia (en tanto por 1) obtenido de la medición de RD. Asimismo, el valor de energía se obtuvo según:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la luz incidente. Luego, el valor de *bandgap* estimado se obtuvo mediante la interpolación de la región lineal de la curva (Método de Tauc [233]) o bien mediante la determinación del punto de intersección de dicha región y la línea base construida a partir de la transición inmediatamente anterior a la transición principal (Método de línea base [234]). En la **Figura 2.5** se representan ambos métodos de estimación del *bandgap*.



**Figura 2.5** Gráfico de Tauc representativo dónde se indican los valores de *bandgap* estimados por los dos métodos: Tauc y Línea Base.

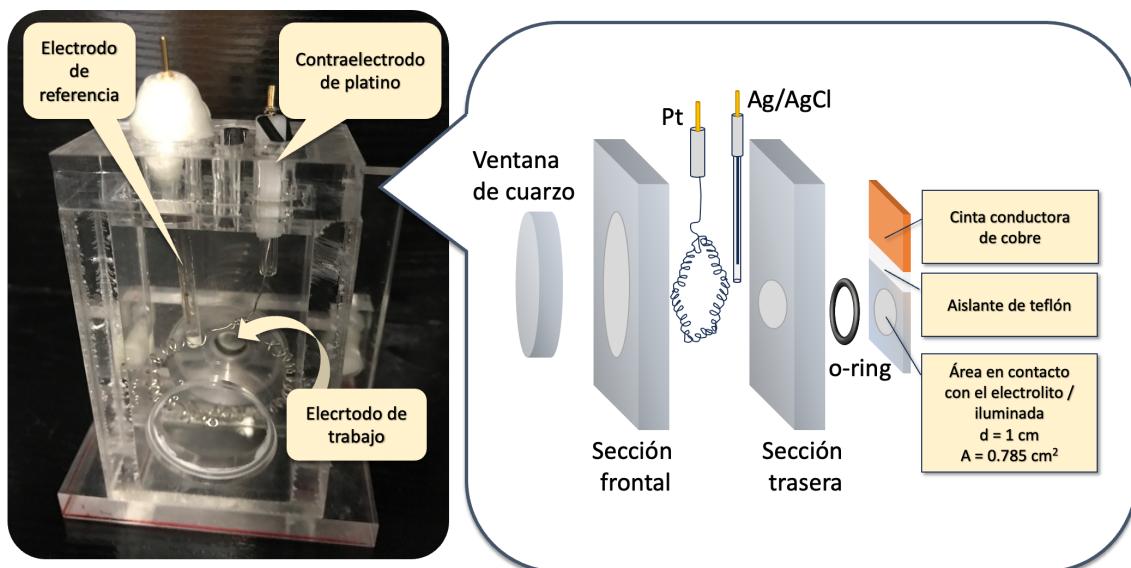
## 2.6 CARACTERIZACIONES (FOTO)ELECTROQUÍMICAS

### 2.6.1 Celda fotoelectroquímica

La celda empleada para todas las mediciones fotoelectroquímicas presentadas se fabricó en acrílico transparente, empleando una ventana de cuarzo de 4mm de espesor. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (CH Instruments, CHI111), y como contraelectrodo un alambre de platino enrollado de 30 cm de largo x 0.5 mm de espesor (**Figura 2.6**)

El electrodo de trabajo se colocó en la parte posterior de la celda, fijado con un anillo de goma (o-ring). Se empleo cinta conductora de cobre para garantizar el contacto conductor con el electrodo, así como una pequeña franja de cinta de teflón para evitar el contacto de la sección conductora con el electrolito.

Durante las mediciones, el electrodo de Ag/AgCl se mantuvo lo más cercano posible al electrodo de trabajo para evitar gradientes de potencial. Asimismo, el electrodo de Pt se colocó de frente al electrodo de trabajo.



**Figura 2.6** Imagen de la celda de tres electrodos empleada y diagrama explicativo de los componentes, en vista lateral.

### 2.6.2 Fotorrespuesta en función de la longitud de onda de la iluminación

Las mediciones de fotocorriente en función de la longitud de onda se realizaron en configuración de dos electrodos (circuito abierto) empleando una lámpara de Xe como fuente de fotones (LOT Oriel GmbH & Co), un monocromador (McPherson Inc.272) y un multímetro Keithley acoplado para medir la fotocorriente.

### 2.6.3 Mediciones fotoelectroquímicas

Las mediciones de voltamperometría de barrido, potencial de circuito abierto (OCP) y cronoamperometrías se realizaron en configuración de tres electrodos, empleando la celda antes mostrada. Como fuente de iluminación se utilizó un simulador solar con lámpara de Xe, y se fijó la irradiancia a  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Para todas las mediciones se utilizó un potenciostato Gamry Interface-1000.

Para las mediciones con iluminación LED, se utilizó un LED comercial de 360-370 nm y potencia 5W conectado a un módulo PGSTAT302N/FRA32 acoplado a un potenciostato AutoLab PGSTAT302 N.

El electrolito empleado en todos los casos fue KCl (0.1M) y pH=7, exceptuando las mediciones en presencia de un colector de huecos, donde se añadió  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.1 M) a dicha disolución, manteniendo el pH=7.

#### 2.6.4 Eficiencia ABPE

Para las mediciones de voltamperometrías de barrido lineal para cálculo de eficiencia ABPE; se empleó el modo ZRA del potenciostato (Amperímetro de resistencia cero). En este modo, se minimiza la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, de forma tal que el potencial aplicado con respecto al electrodo de Ag/AgCl se puede aproximar al potencial de *bias* aplicado al conjunto electrodo de trabajo / contraelectrodo.

La eficiencia APBE se calculó a partir de la ecuación [81]:

$$APBE (\%) = \frac{J_{photo} \left( \frac{mA}{cm^2} \right) \times (1.23 V - E_{app})}{P_{in} \left( \frac{mW}{cm^2} \right)}$$

Donde  $J_{photo}$  corresponde a la densidad de fotocorriente (J en iluminación – J en oscuridad).  $E_{app}$  corresponde a la diferencia de potencial aplicada (en escala de electrodo de referencia de hidrógeno(RHE)).  $P_{in}$  corresponde a la irradiancia de la iluminación incidente, en este caso 100 mW/cm<sup>2</sup>.

#### 2.6.5 Espectroscopía de fotocorriente con intensidad modulada (IMPS)

Las medidas de IMPS se realizaron utilizando un módulo PGSTAT302N/FRA32 con un controlador de comunicación LED (Autolab) en el rango de frecuencia de 10.000 Hz a 0,05 Hz. La modulación de la intensidad de la luz fue sinusoidal, y la amplitud de la modulación fue de aproximadamente el 10% de la intensidad de la luz fijada. La linealidad de la respuesta se probó y confirmó utilizando gráficos de Lissajous. Como fuente de iluminación se empleó un LED de 360 - 370 nm. En las mediciones a diferentes potenciales, se fijó una irradiancia constante (5,27 mW/cm<sup>2</sup>).

La normalización de los espectros para determinar la eficiencia cuántica externa (EQE) se determinó la densidad de fotones incidentes con un fotodiodo de silicio calibrado, asumiendo que el LED utilizado es monocromático en la longitud de onda máxima. La ecuación empleada es la siguiente [81]:

$$EQE = \frac{\text{electrones/cm}^2 \text{ s}}{\text{fotones / cm}^2 \text{ s}} = \frac{J_{IMPS} \left[ \frac{mA}{cm^2} \right] \times 1239.8 [V \cdot nm]}{\frac{J_{fotodiodo} \left[ \frac{mA}{cm^2} \right]}{\text{Responsividad [A/W]} \times \lambda [nm]}}$$

Donde  $J_{\text{IMPS}}$  es la densidad de corriente (componente real de la corriente modulada dividida entre el área del electrodo de trabajo).  $1239.8 \text{ V nm}$  corresponde a la constante de Planck multiplicada por la velocidad de la luz y dividido entre la carga elemental del electrón ( $hc/e$ ).  $J_{\text{fotodiodo}}$  corresponde a la corriente modulada medida por el fotodiodo en las mismas condiciones de iluminación y modulación que en las mediciones de IMPS, dividida por el área del fotodiodo. La responsividad del fotodiodo corresponde a la eficiencia de conversión de esta luz en corriente a la longitud de onda en cuestión ( $\lambda$ ).

## Capítulo 3 FOTOÁNODOS CNTs / TiO<sub>2</sub>. EFECTO DE LA

FUNCIONALIZACIÓN OXIDATIVA DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS, ÓPTICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS.

---

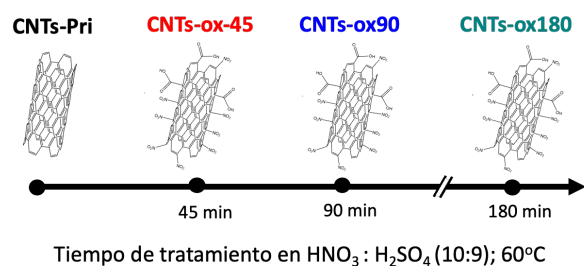
En la [Sección 1.3.2](#) se examinó la importancia de incorporar nanotubos de carbono en fotoelectrodos de TiO<sub>2</sub>, lo que conlleva mejoras significativas en el rendimiento fotoelectroquímico gracias al aumento del área superficial, el incremento del número de sitios reactivos y una mayor conductividad. Asimismo, se destacó la relevancia de aplicar tratamientos oxidativos previos a los CNTs para facilitar su interacción con el TiO<sub>2</sub>.

En este capítulo, se presentan evidencias experimentales que ilustran la influencia de la funcionalización oxidativa de los CNTs en la formación de las nanoestructuras de CNTs-TiO<sub>2</sub>. Para ello, se analiza el efecto de la variación del tiempo de oxidación en diversas características estructurales, morfológicas y químicas de los CNTs, así como su impacto en las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las películas CNTs-TiO<sub>2</sub>. Finalmente, se demuestra cómo afectan estas propiedades al rendimiento fotoelectroquímico de los fotoánodos.

## 3.1 FUNCIONALIZACIÓN OXIDATIVA DE NANOTUBOS DE CARBONO

### 3.1.1 Análisis de la presencia de grupos funcionales superficiales

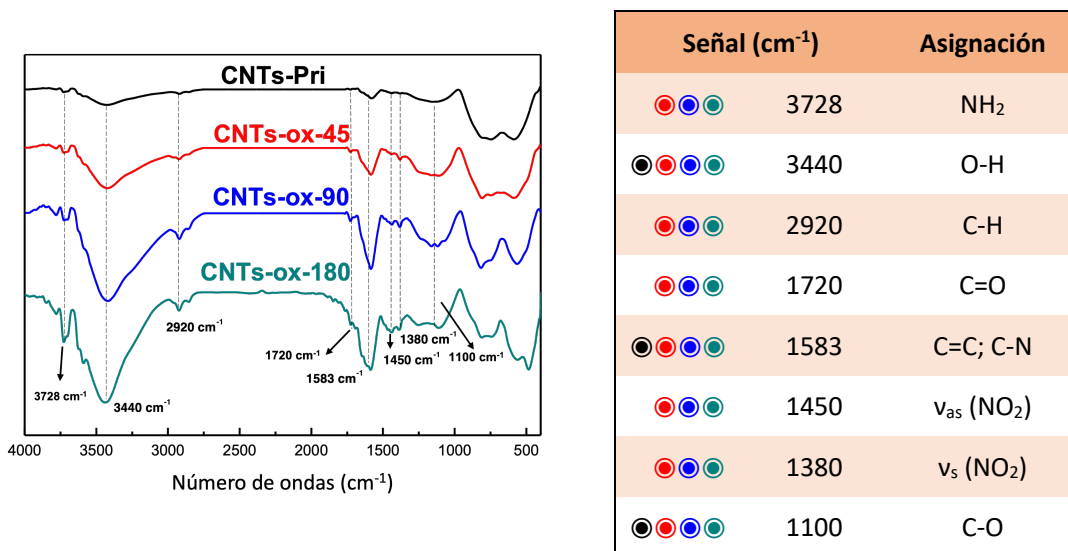
Los nanotubos de carbono prístinos (CNTs-Pri) y funcionalizados (CNTs-ox-45, CNTs-ox-90 y CNTs-ox-180) fueron sintetizados como se describió en la [Sección 2.2](#). En el caso de los nanotubos funcionalizados, 45, 90 y 180 corresponden al tiempo de duración del proceso oxidativo en  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (**Figura 3.1**).



**Figura 3.1** Esquema representativo de las muestras de CNTs estudiadas. Los detalles experimentales de los procesos sintéticos de los CNTs-Pri, así como del proceso oxidativo se detallan en la [Sección 2.2](#).

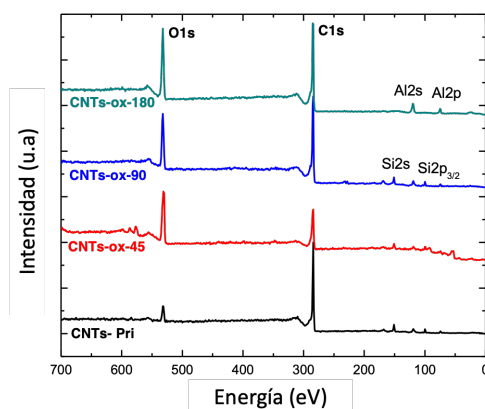
En la [Figura 3.2](#) se muestran los espectros FT-IR correspondientes a cada uno de los nanotubos preparados. En todos los casos, se pueden identificar señales que corresponden a los enlaces C=C de la red gráfica ( $1583\text{ cm}^{-1}$ ), así como a las vibraciones de los enlaces O-H ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ) y C-O ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ), que indican la presencia de grupos oxigenados en la superficie [235,236]. En el caso de los CNTs-Pri, estos grupos se introducen durante el proceso de purificación en  $\text{HNO}_3$  utilizado para eliminar el catalizador de Pd. Por otra parte, la intensidad de estas señales es considerablemente mayor para los nanotubos funcionalizados.

A mayor tiempo de oxidación, la presencia de grupos funcionales oxigenados es mucho más prominente (O-H;  $3440\text{ cm}^{-1}$ ; C=O;  $1720\text{ cm}^{-1}$ , C-O;  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Por otra parte, la presencia de señales correspondientes a grupos nitrogenados es notable en todas las muestras sometidas al proceso oxidativo: señales de  $-\text{NH}_2$ ;  $3728\text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{NO}_2$ ;  $1380\text{ cm}^{-1}$  y C-N;  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Específicamente, la presencia de grupos  $-\text{NO}_2$  es mayor a medida que se incrementa el tiempo de oxidación, lo que puede corroborarse a partir del aumento observado de las señales correspondientes a las vibraciones simétrica ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica de los grupos  $-\text{NO}_2$  ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) [237].



**Figura 3.2** Espectros FT-IR de nanotubos de carbono prístinos (línea negra) y CNT oxidados en varias extensiones: 45 min (línea roja), 90 min (línea azul) y 180 min (línea verde). La posición de las principales señales encontradas es señalada en cada caso.

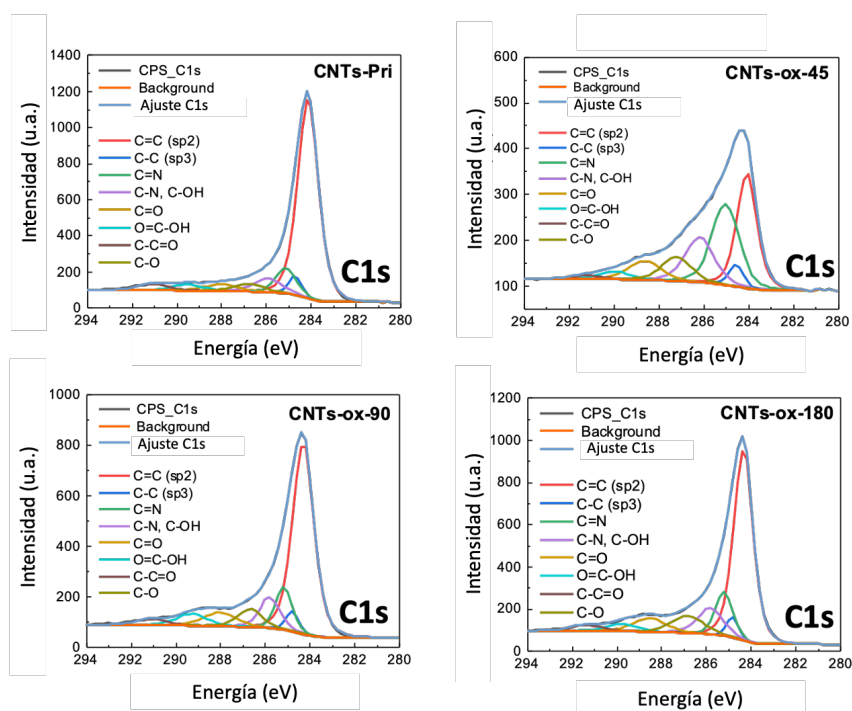
Para obtener una mejor comprensión de la naturaleza de la funcionalización de los CNT, se llevó a cabo un análisis detallado mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). En primera instancia, en el espectro de amplio rango (**Figura 3.3**) se observan dos señales principales, correspondientes al orbital 1s del oxígeno (O1s) y al orbital 1s del carbono (C1s). De igual manera, se pueden identificar algunas señales correspondientes a impurezas (silicio y aluminio). El primero, producto de posible contaminación con trazas de polvo, mientras que el segundo corresponde a restos del catalizador de alúmina presentes en las muestras de nanotubos.



**Figura 3.3** Espectro XPS de los nanotubos prístinos y oxidados a diferentes tiempos. La asignación de cada señal es indicada en cada caso.

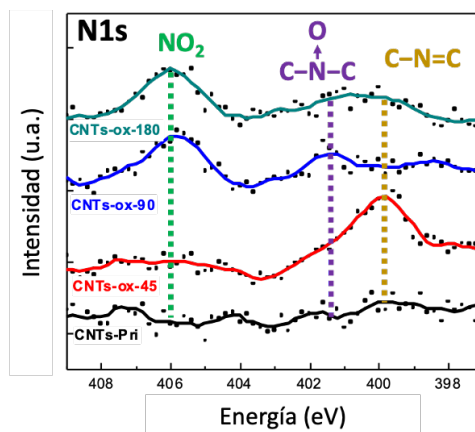
En la **Figura 3.4** se muestra en detalla la señal de C1s para cada uno de ellos nanotubos, así como su deconvolución en las señales constituyentes. En todos los casos se pueden encontrar las señales típicas de C-C sp<sup>2</sup> (284,4 eV) y C-C sp<sup>3</sup> (284,8 eV), así como varias señales de cola en el rango de 286-292 eV correspondientes a grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno.

Los nanotubos prístinos muestran una muy baja presencia de grupos funcionales al igual que develó el análisis FT-IR. La ligera presencia de ellos se debe a su introducción en el proceso de purificación, como se mencionó previamente. Por otra parte, la aparición de señales correspondiente a enlaces C-N y C-O es notable en todas las muestras sometidas al proceso oxidativo. En el caso de los CNTs-ox-45, las señales C=N y C-N son de mayor intensidad que para los nanotubos funcionalizados a tiempos superiores. A partir de aquí, se puede inferir que la intercalación de nitrógeno en la estructura de los CNT ocurre en las primeras etapas de oxidación (45 min). Mientras tanto, a mayores tiempos de oxidación, la presencia de nitrógeno podría relacionarse con los grupos funcionales de la superficie, como los grupos -NO<sub>2</sub>.



**Figura 3.4** Espectro XPS de alta resolución correspondiente a la señal C1s. Se muestra la deconvolución de la señal en cada caso.

Para corroborar esta hipótesis, se midieron espectros XPS de alta resolución en la región correspondiente a la señal N1s (399 a 409 eV) y se presentan en la **Figura 3.5**. La deconvolución de señales, en este caso, puede resultar compleja debido a su baja intensidad; sin embargo, los espectros suavizados muestran algunos hallazgos reveladores.



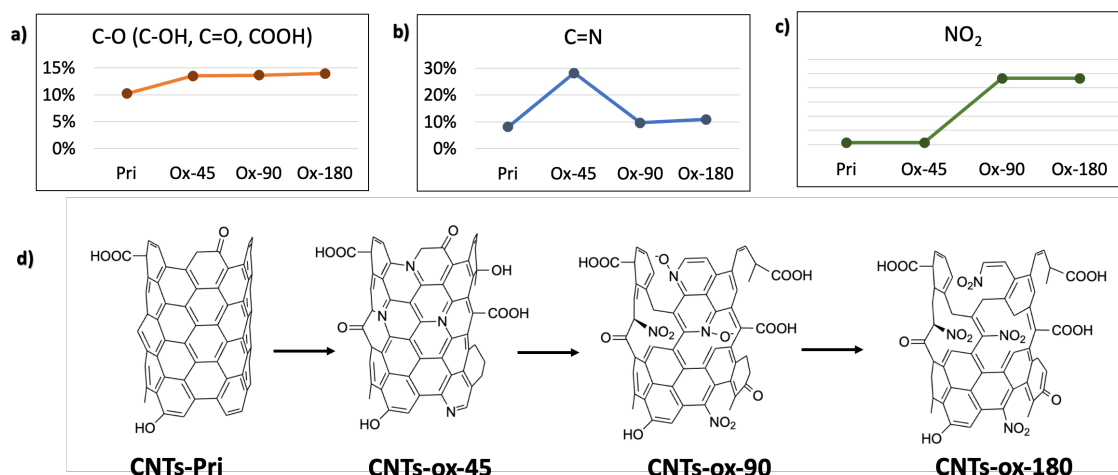
**Figura 3.5** Espectro XPS de alta resolución medido en la región correspondiente a la señal N1s.

En el caso de los CNTs-Pri, no se observa ninguna señal correspondiente a nitrógeno, lo cual indica que la presencia de estas en las muestras oxidadas es producto del tratamiento de funcionalización. En ese sentido, los CNTs-ox-45 muestran una señal con un máximo en 399,9 eV, que corresponde a enlaces C=N-C [238]. Luego, para los nanotubos oxidados durante 90 min, la señal de 399,9 eV desaparece, mientras que se pueden observar otras nuevas señales a 401.5 eV y 406.0 eV (no presentes para CNTs-Pri ni CNTs-ox-45). La primera de estas señales se puede atribuir a los enlaces N-O formados en la etapa inicial de oxidación del nitrógeno superficial, mientras que la señal a 406,0 eV corresponde a los grupos NO<sub>2</sub> [238,239]. Finalmente, el espectro de CNTs-ox-180 muestra mayormente una señal a 406.0 eV (NO<sub>2</sub>) y una banda ancha entre 403.0 y 398.0 eV, probablemente correspondiente a una suma de las señales mencionadas anteriormente (C=N-O; C=N-C).

A modo de llevar a cabo el análisis de presencia de grupos funcionales en función del tiempo de oxidación, en la **Figura 3.6 a)** y **b)** se muestra el porcentaje relativo cuantitativo de enlaces C-O y C=N obtenido de la integral de las señales de cola en el espectro del C1s. De igual modo, en la **Figura 3.6 c)** se muestra una comparación cualitativa de la presencia de -NO<sub>2</sub> obtenida del análisis de la señal con máximo en 406.0 eV en el espectro N1s.

Los resultados obtenidos en este sentido muestran que la introducción de grupos funcionales oxigenados ocurre en la primera etapa de oxidación, puesto que a mayores tiempos se mantiene prácticamente constante (**Figura 3.6 a**). Por otra parte, la formación de grupos  $\text{-NO}_2$  en la superficie de los CNT ocurre a través de un mecanismo de múltiples pasos. Inicialmente, el nitrógeno sustituye a los átomos de carbono en la red de los CNT como dopante, lo cual se corrobora a partir del intenso aumento en la presencia de enlaces  $\text{C=N}$  para los CNTs-ox-45 (**Figura 3.6 b**). Posteriormente estos átomos de nitrógeno se oxidan para formar enlaces  $\text{C-N-O}$  en etapas tempranas, y finalmente grupos funcionales  $\text{NO}_2$  al someterlos a un mayor tiempo de reacción. Nótese que la presencia de grupos  $\text{NO}_2$  es solo notable a 90 min y 180 min de oxidación (**Figura 3.6 c**).

En la **Figura 3.6 d**) se esquematiza un posible mecanismo de este proceso de funcionalización de la superficie de los nanotubos de carbono (*nótese que el mecanismo es netamente representativo, así como las cantidades o características de los grupos funcionales representados*).



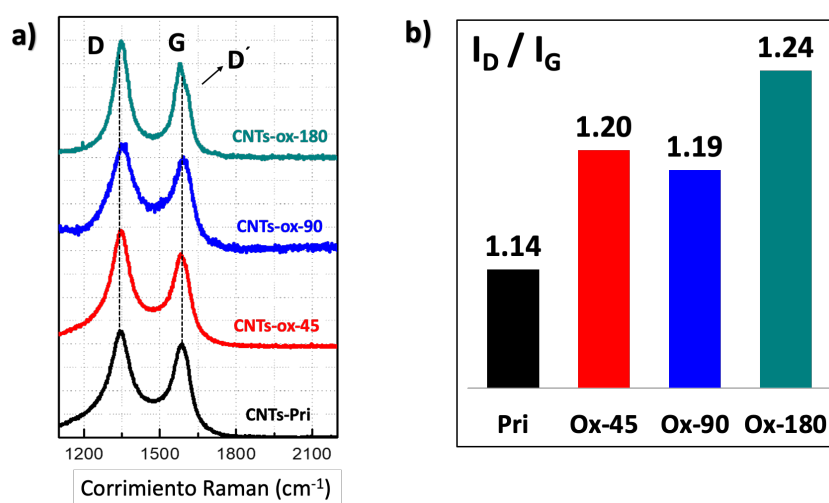
**Figura 3.6** Contenido relativo de grupos oxigenados **(a)** y de enlaces  $\text{C=N}$  **(b)** en la estructura de los nanotubos en función del tiempo de oxidación, obtenido del análisis de las señales de cola en el espectro XPS de  $\text{C1s}$ . **c)** Contenido relativo de grupos nitro (cualitativo) obtenido a partir del análisis de intensidad de la señal a 406.0 eV en el espectro  $1s$  de  $\text{N1s}$ . (Ver Anexo 6.1 para más detalles). **d)** Representación esquemática del posible mecanismo de oxidación de los nanotubos de carbono en presencia de la mezcla nitrante en función del tiempo de oxidación.

En resumen, estos resultados indican que la introducción de grupos funcionales ocurre mayoritariamente en las primeras etapas del proceso oxidativo (45 min). Mientras tanto, a mayores tiempos de tratamiento la formación de grupos NO<sub>2</sub> implica una mayor ruptura de la red gráfica de los CNTs (**Figura 3.6 d**).

Resultados similares fueron presentados en un reciente estudio de Kolanowska y colaboradores. En él, quedó en evidencia que el proceso oxidativo de lo CNTs concurre a partir de un mecanismo competitivo entre la formación de grupos funcionales y la destrucción de las paredes de los nanotubos de carbono [240]. En consecuencia, resulta de especial interés comprender el efecto del proceso oxidativo y los cambios estructurales de los CNTs para las condiciones oxidativas empleadas en este estudio.

### 3.1.2 Análisis morfológico y estructural

Para analizar en mayor profundidad la relación entre la oxidación y las propiedades morfológicas y estructurales de los CNTs, estos fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman (**Figura 3.7**).



**Figura 3.7** Espectros Raman correspondientes a los nanotubos de carbono prístinos y oxidados. La posición de las bandas características de la red gráfica (D y G) se indican en cada caso, así como la relación de intensidades entre ellas ( $I_D/I_G$ ).

Todos los espectros de los CNTs presentan las bandas características G y D, las cuales son producidas por la red gráfica de carbono presente en estos materiales. Además, en los CNTs-ox-180 se puede observar un hombro correspondiente a la banda D'. La banda G es originada

por el estiramiento de los enlaces C = C, mientras que el modo D está relacionado con la presencia de defectos en la red gráfica. Este modo de vibración es más prominente cuando se existen carbonos tipo  $sp_3$ , heteroátomos sustituyentes, vacantes, y anillos de cinco o siete carbonos en la red gráfica del nanotubo [241]. El modo D' es un modo de vibración de segundo orden, cuyo origen se relaciona con defectos en la red hexagonal de los nanotubos [242].

En este sentido, la relación entre las intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) puede asociarse con la proporción entre C- $sp_3$  / C- $sp_2$  en la red y por tanto es indicativo de la cantidad de defectos [243]. Sin embargo, cuando existe presencia de carbono amorfo, el análisis de las bandas  $I_D/I_G$  de forma aislada puede generar contradicciones [230,242].

Para una mejor comprensión de los espectros, también se debe considerar la región entre las bandas D y G, que está asociada al modo vibracional  $5A_1$  (atribuido a modos de respiración de anillos de cinco miembros e indicativo de carbono amorfo) [230].

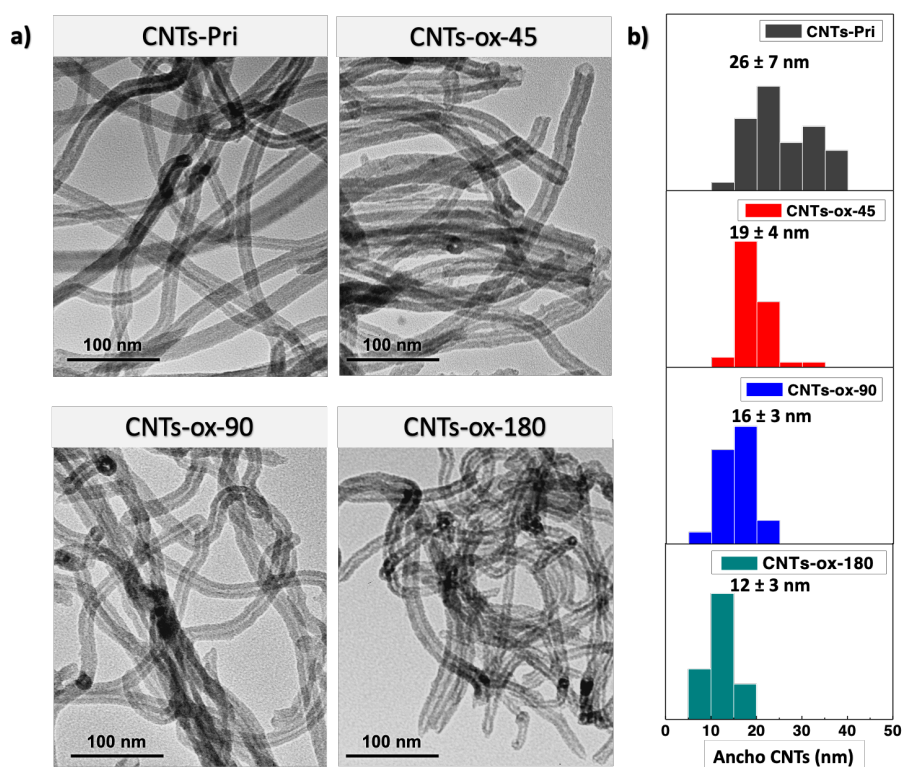
La interpretación de los espectros Raman presentados en la **Figura 3.7a** arrojan importantes evidencias. En primera instancia, al comparar el espectro de los CNTs-Pri y los CNTs-ox-45, se puede apreciar un incremento en la relación  $I_D/I_G$  de 1,14 a 1,20 **Figura 3.7b**. Este aumento es provocado por la introducción de grupos funcionales superficiales, así como el nitrógeno introducido como heteroátomo en la estructura [60]. Además, la disminución de la intensidad de la región interbanda puede estar asociada con la eliminación del carbono amorfo presente en CNTs-Pri (remanente del procedimiento de síntesis de CVD y no eliminado completamente en el proceso de purificación).

En cambio, de CNTs-ox-45 a CNTs-ox-90, la relación  $I_D/I_G$  disminuye levemente (1,20 - 1,19). Además, la región interbanda muestra una mayor intensidad. En este punto, como se verifica en el análisis XPS, los mayores cambios radican en la disminución de la presencia de nitrógeno como dopante en la estructura (disminución de enlaces C=N y C-N), y el aumento de la presencia de enlaces tipo N-O (**Figura 3.5**), no habiendo así un efecto marcado en el aumento de grupos funcionales o dopantes.

Finalmente, al aumentar el tiempo de oxidación a 180 minutos, la relación  $I_D/I_G$  aumenta a 1,24 debido a una presencia más significativa de grupos funcionales o bien una mayor degradación de las paredes del nanotubo. Además, para CNTs-ox-180, un hombro correspondiente a la banda D' indica un mayor número de defectos en el material [63]. Asimismo, el espectro Raman de ésta muestra una disminución en los anchos de ambas bandas G y D en comparación con los

espectros de los nanotubos precedentes. Esto, junto con la reducción de la intensidad en la región interbanda, sugiere que un tiempo de oxidación prolongado conduce a la degradación de los CNT (eliminación del carbono amorfo y exposición de las paredes internas). Estudios previos han encontrado que los tratamientos oxidativos prolongados conducen a la digestión de los CNT, lo que puede explicar el resultado observado [62].

Para analizar esta hipótesis en mayor detalle, los CNTs fueron caracterizados empleando Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y las imágenes obtenidas se presentan en la **Figura 3.8a**.



**Figura 3.8 a)** Imágenes TEM de nanotubos de carbono prístinos y oxidados, y **b)** distribución del ancho de los nanotubos de carbono obtenida del análisis de imágenes TEM (se muestran los tamaños medios  $\pm$  desviación estándar).

En coherencia con el análisis de espectroscopía Raman, se puede observar que el incremento en el tiempo de oxidación conduce a la degradación de las paredes externas de los nanotubos de carbono (CNTs). En las imágenes, esta degradación es notable en la mayor rugosidad superficial y la presencia de quiebres, lo que resulta en una bifurcación pronunciada de los nanotubos. Para los CNTs-ox-45, la degradación de las paredes no es evidente en la resolución analizada, sin

embargo, es mucho más obvia para los CNTs-ox-90 y los CNTs-ox-180. Estos últimos muestran un elevado grado de ruptura, congruente con los análisis desarrollados con espectroscopía Raman.

La hipótesis establecida anteriormente se puede verificar examinando el ancho de los CNT (**Figura 3.8b**). A medida que aumenta el tiempo de oxidación, el ancho total de los CNT disminuye de  $26 \pm 7$  nm en los CNT-Pri a  $19 \pm 4$  nm (CNT-ox-45),  $16 \pm 3$  nm (CNT-ox-90) y  $12 \pm 3$  nm (CNTs-ox-180). Dicha disminución está por tanto relacionada con la ruptura de las paredes más externas de los nanotubos de carbono de pared múltiple. Por ende, se puede afirmar que el tratamiento oxidativo en la mezcla nitrante estudiada está asociado a dos procesos competitivos: la funcionalización superficial y la degradación de las paredes externas. [243]

Como se esquematiza en la **Figura 3.6d**), la formación de grupos funcionales implica necesariamente la ruptura de enlaces en la red gráfrica del material. En una primera etapa, la introducción de grupos funcionales prevalece sobre la destrucción de las paredes, por lo cual los CNTs-ox-45 muestran pocas evidencias de rupturas. Sin embargo, al aumentar el tiempo de tratamiento, el proceso predominante es la ruptura de las paredes externas, generando la observada degradación de estas.

Tanto la presencia de grupos funcionales, como las características morfológicas y estructurales de los CNTs son de especial relevancia para la fabricación de composites CNTs-TiO<sub>2</sub>. Por una parte, la presencia de grupos funcionales polares (especialmente grupos quelantes como -NO<sub>2</sub> y -COOH) pueden conducir a una mejor interacción entre ambos materiales. Al mismo tiempo, los CNTs con un alto nivel de destrucción de la pared y pérdida de simetría pueden provocar interacciones deficientes con el semiconductor y actuar como sitios de recombinación, lo que afectaría el rendimiento fotoelectroquímico. En la siguiente sección se analizará en detalle la influencia de estos parámetros en la estructura, morfología y propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de fotoánodos CNTs-TiO<sub>2</sub>.

### 3.2 FOTOELECTRODOS CNTS-OX / TiO<sub>2</sub>

Una vez comprendido en detalle el efecto del proceso oxidativo en los nanotubos de carbono, se estudió la influencia de estos cambios físicos y químicos en la formación de composites CNTs-TiO<sub>2</sub>. Para ello, las muestras de CNTs-Pri y CNTs-ox fueron dispersados en 2-propanol, posteriormente depositados en sustratos de ITO-vidrio y subsecuentemente, se depositó una

capa delgada de dióxido de titanio sobre ellos (Ver detalles de los procedimientos experimentales en [Sección 2.3.2](#)).

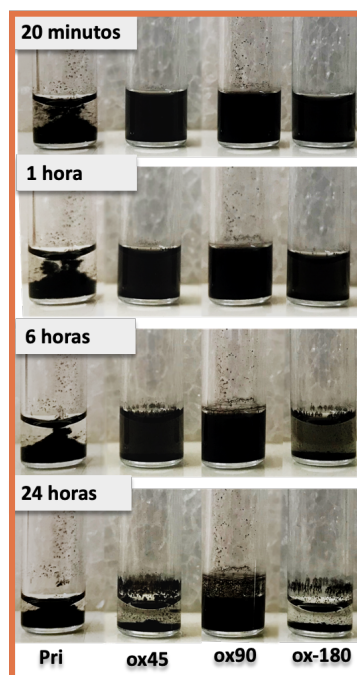
En esta sección, se discutirán los principales resultados obtenidos a partir del análisis de estos fotoelectrodos. En ese sentido, se prestará especial interés a comprender los fenómenos fisicoquímicos que determinan tanto la morfología como la cristalinidad y las propiedades ópticas de las películas, para finalmente comprender la influencia de cada parámetro en la respuesta fotoelectroquímica de cada electrodo.

### 3.2.1 Propiedades estructurales y morfológicas

Como se mencionó previamente en la [Sección 1.3.2](#), la funcionalización previa de los CNTs tiene dos finalidades: i) favorecer su dispersión en solventes polares y ii) mejorar las interacciones con el  $\text{TiO}_2$  al fabricar los composites. Sin embargo, el papel predominante de uno u otro proceso en las propiedades finales de los fotoánodos no queda del todo claro. En el caso de la síntesis de  $\text{TiO}_2$  mediante CVD, las características morfológicas del sustrato son relevantes, dado que la absorción del precursor es un paso determinante en el proceso sintético [165].

En ese sentido, es importante que la técnica de depósito de nanotubos sobre los sustratos (ITO en el caso puntual de este estudio), propicie la formación de una capa homogénea de los mismos. El drop-casting es un procedimiento que ofrece grandes ventajas al ser muy versátil y simple. Sin embargo, para lograr una buena reproducibilidad, es que las dispersiones de CNTs empleadas como punto de partida muestren una buena homogeneidad y estabilidad en el tiempo.

En la **Figura 3.9** se muestran imágenes de dispersiones de CNTs prístinos y oxidados. Los CNTs-Pri muestran una muy pobre dispersión, apareciendo precipitados a tiempos tan rápidos como 20 min. La causa radica en las interacciones de Van der Waals entre diferentes nanotubos, las cuales impiden una interacción favorable con disolventes polares.



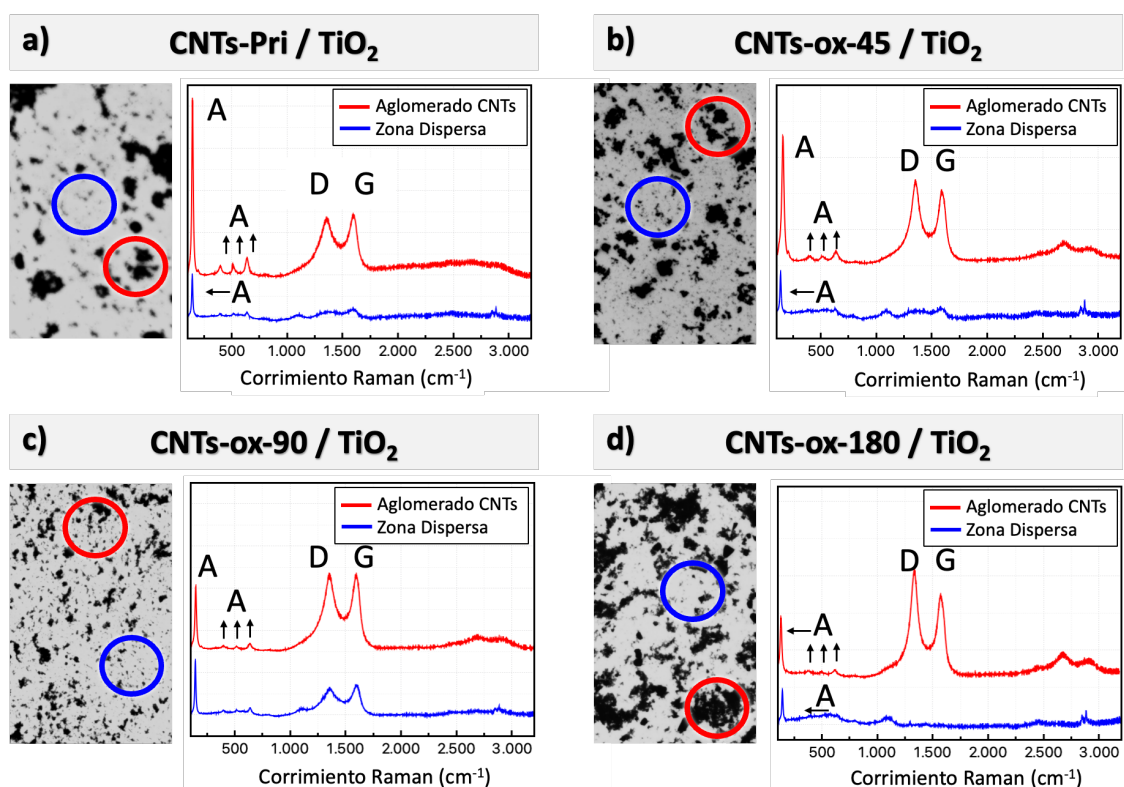
**Figura 3.9** Imágenes de dispersiones de CNTs prístinos y oxidados tomadas a diferentes tiempos. Todas las dispersiones fueron preparadas al mismo tiempo y en iguales condiciones de concentración de CNTs y volumen del disolvente (1 mg de CNTs en 2 ml de 2-propanol).

Por otra parte, las dispersiones de CNTs oxidados muestran una estabilidad mayor, siendo los CNTs-ox-90 estables en dispersión por más de 24 horas. La mejora observada es comprensible a partir de la introducción de grupos funcionales polares previamente discutida en la **Sección 3.1**. Estos grupos favorecen las interacciones intermoleculares tipo dipolo-dipolo, así como de enlace de hidrógeno (en el caso de los grupos COOH, OH y NH) con el disolvente, permitiendo una mayor dispersión. Sin embargo, es evidente cómo un tiempo de oxidación demasiado alto (180 min) no es propicio para obtener buenas dispersiones. Este fenómeno tiene su origen en la elevada degradación de las paredes de estos nanotubos, lo cual nuevamente favorece las interacciones inter-nanotubos.

Las interacciones entre nanotubos vecinos resultan también relevantes al analizar su depósito sobre algún sustrato. En el caso puntual de este estudio, este procedimiento se realiza empleando un disolvente volátil (2-propanol), el cual se evapora completamente de la película en 20 min desde el momento de depósito (en condiciones de temperatura y presión ambiente (TPA)). Durante el proceso de evaporación del disolvente, los nanotubos vecinos interactúan entre sí, dando lugar a la formación de aglomerados. Mientras mejor dispersos se encuentren

los nanotubos en la solución de partida, menor será entonces la probabilidad de ocurrencia de dichas interacciones sobre el sustrato. Como resultado, aquellos nanotubos que presenten interacciones inter-nanotubos más fuertes, exhibirán mayor aglomeración en contraste con aquellos donde las interacciones CNTs-disolvente se ven favorecidas.

Para analizar este fenómeno, se estudió mediante espectroscopía micro-Raman la superficie de los electrodos CNTs/TiO<sub>2</sub>. Esta técnica es muy útil, pues permite analizar secciones localizadas en el material y comprender las diferencias que existen en él. De igual modo, al ser transparente la película de TiO<sub>2</sub> depositada, se pueden también obtener imágenes microscópicas de cada sección, mostrando la presencia de los CNTs. Tanto las imágenes ópticas como los espectros Raman se muestran en la **Figura 3.10**.



**Figura 3.10** Imágenes ópticas (izquierda) y espectros micro-Raman (derecha) de zonas dispersas (azul) y zonas donde los CNT se aglomeran (rojo) en la superficie de todas las películas preparadas: **a)** CNT-Pri/TiO<sub>2</sub>, **b)** CNTs-ox-45/TiO<sub>2</sub> **c)** ITO/CNTs-ox-90-TiO<sub>2</sub> y **d)** CNTs-ox-180/TiO<sub>2</sub>.

		CNTs		TiO <sub>2</sub> Anatasa (A)			
		D	G	Eg	B1g	A1g	Eg
CNTs-Pri / TiO <sub>2</sub>	Aglomerado CNTs	1358	1590	153	391	515	637

	Zona dispersa	-	1590	144	-	-	-
CNTs-ox-45 / TiO <sub>2</sub>	Aglomerado CNTs	1350	1588	153	393	510	633
	Zona dispersa	-	1589	144	-	-	631
CNTs-ox-90 / TiO <sub>2</sub>	Aglomerado CNTs	1355	1595	149	396	512	535
	Zona dispersa	1357	1598	145	397	514	639
CNTs-ox-180 / TiO <sub>2</sub>	Aglomerado CNTs	1351	1592	148	393	515	635
	Zona dispersa	-	-	144	-	-	638

**Tabla 1** Valores en  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones Raman identificadas en las mediciones mostradas en la **Figura 3.10**.

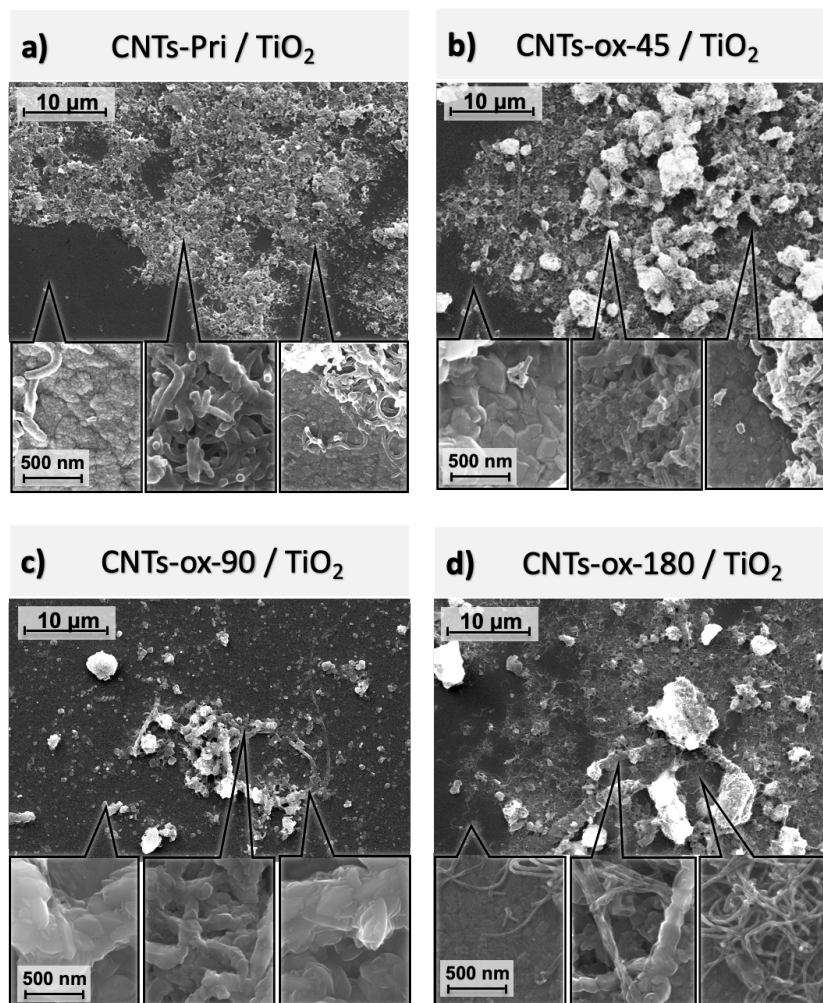
En todos los casos, en las imágenes ópticas se pueden distinguir dos zonas fundamentales: aquellos donde existen predominantemente aglomerados de CNTs (círculos rojos), y otras donde los nanotubos se encuentran principalmente dispersos sobre la superficie (círculos azules). Es notable como existe una diferencia en la dispersión de los nanotubos sobre el sustrato en cada muestra estudiada. Los CNT-Pri, en su mayoría se distribuyen en aglomerados de gran tamaño, lo cual se relaciona con su pobre dispersión en 2-propanol antes de ser depositados sobre los sustratos de ITO. Para los CNTs-ox-45 también es relevante la presencia de aglomerados, y en el caso de los CNTs-ox-180 la mayoría de los CNTs están formando aglomerados de gran tamaño. Sin embargo, en el caso de los CNTs-ox-90 se observa una mejor dispersión de los CNTs, dando lugar a pequeños aglomerados y presencia homogénea de los CNTs sobre el sustrato (**Figura 3.10c**).

Como se discutió anteriormente, estos resultados se pueden explicar a partir de la interacción entre los nanotubos vecinos una vez depositados sobre el sustrato. Los CNT-Pri se encuentran pobremente dispersos antes de ser depositados, por lo cual la formación de aglomerados es comprensible. Por otra parte, para los CNTs-ox-45 la introducción de grupos funcionales polares favorece su dispersión, y por ende la presencia de aglomerados es menor. Por otra parte, los CNTs-ox-90 poseen una mayor individualización, propiciado por la ruptura de nanotubos, así como la presencia de grupos polares COOH y NO<sub>2</sub> en la superficie. Como resultado, se obtiene un grado de dispersión óptimo que favorece la homogeneidad del depósito de CNTs sobre el sustrato. Finalmente, para los CNTs-ox-180 la destrucción excesiva de los nanotubos provoca la exposición de las paredes internas de los CNTs. Como resultado, se favorecen las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y Van der Waals entre CNTs vecinos, propiciando su aglomeración sobre el sustrato durante la evaporación del disolvente.

Tal como se mencionó al inicio de esta sección, la dispersión homogénea de los CNTs en la superficie de ITO es crucial para el crecimiento de  $\text{TiO}_2$  durante la síntesis CVD. Así lo demuestran los espectros Raman de todas las películas presentados en la **(Figura 3.10)**. En todos los casos, se observa la presencia simultánea de las cuatro señales de anatasa a 153, 396, 510 y  $633\text{ cm}^{-1}$  y las bandas D y G de los CNT a  $1350$  y  $1597\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (las frecuencias precisas de estas bandas para cada muestra se resumen en la **Tabla 1**). Ello es indicativo de que el  $\text{TiO}_2$  crece favorablemente sobre los aglomerados de CNTs.

Por otra parte, cuando los espectros Raman se miden en áreas dispersas, en muestras de CNTs-Pri/ $\text{TiO}_2$ , CNTs-ox-45/ $\text{TiO}_2$  y CNTs-ox-180/ $\text{TiO}_2$ , solo se puede encontrar la señal de anatasa más intensa (144), combinada con la pobre presencia de las bandas características de los CNTs. Sin embargo, en las muestras de CNTs-ox-90/ $\text{TiO}_2$ , los CNTs también están presentes en las zonas dispersas, lo cual se corrobora a partir de la marcada aparición de las señales de las bandas D y G **(Figura 3.10c, línea azul)**. De igual forma, se pueden identificar las cuatro señales Raman de anatasa, indicando la formación de una estructura homogénea de CNTs- $\text{TiO}_2$  sobre la todo el sustrato.

Otro parámetro relevante es el desplazamiento evidente de la vibración correspondiente al modo  $E_{1g}$  de la anatasa si se comparan las zonas dispersas con aquellas donde existen aglomerados **(Tabla 1)**. En las zonas dispersas este modo aparece a  $144\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en aglomerados se encuentra desplazada a mayores energías ( $148 - 153\text{ cm}^{-1}$ ), indicativo de la integración de la red grafitica de los CNTs al material semiconductor. Este hecho es relevante pues demuestra la cohesión entre ambos materiales.[58]. Para analizar en mayor detalle el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  sobre los diferentes CNTs, estos fueron caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y se muestran en la **Figura 3.11**.



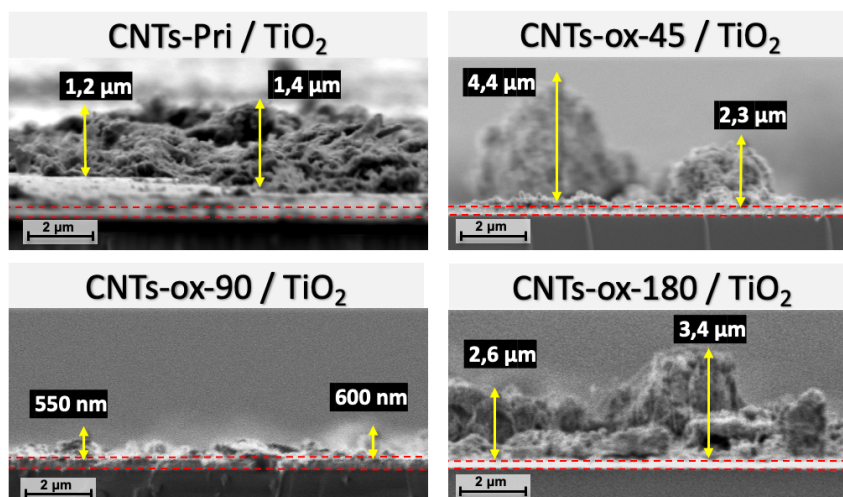
**Figura 3.11 a)** Imágenes SEM de la superficie de las estructuras CNTs-/TiO<sub>2</sub>. Los recuadros muestran a mayor magnificación las estructuras de TiO<sub>2</sub> que crecen en diferentes zonas de los sustratos: zonas dispersas, aglomerados de CNTs y zonas circundantes a aglomerados de CNTs (de izquierda a derecha).

Al igual que en el estudio Micro-Raman, se estudiaron diferentes zonas de los sustratos, las cuales se resumen en recuadros en la parte inferior de cada imagen. En este caso, de izquierda a derecha se muestran magnificaciones de zonas dispersas, zonas donde se observan aglomerados de CNTs y por último imágenes de los alrededores de aglomerados de CNTs.

En todos los casos, las imágenes de bajo aumento muestran que las películas están constituidas por una red de CNTs depositada en la superficie y cubierta por una capa de TiO<sub>2</sub>. No obstante, existen diferencias significativas en las características de las estructuras de TiO<sub>2</sub> formadas en función del grado de oxidación de los CNT empleados como sustratos. El examen detallado de

las diferentes zonas antes mencionadas muestra como la aglomeración de los CNTs en la superficie determina el crecimiento del semiconductor. Las muestras con una alta presencia de aglomerados de CNT (es decir, CNTs-Pri/TiO<sub>2</sub>, CNTs-ox-45/TiO<sub>2</sub> y CNTs-ox-180/TiO<sub>2</sub>) presentan una alta heterogeneidad con respecto al crecimiento de TiO<sub>2</sub>, mientras que para CNTs-ox-90/TiO<sub>2</sub> la presencia de CNT bien dispersos permitió la formación de una capa de TiO<sub>2</sub> más robusta y homogénea.

Por otra parte, el análisis de la sección transversal de los composites permitió verificar los hallazgos relativos a la homogeneidad de las muestras y la presencia de aglomerados cuyas alturas varían entre 1.0 y 5.0  $\mu\text{m}$  (**Figura 3.12**). Se observa la presencia de grandes aglomerados de nanotubos de carbono para las muestras donde se emplearon como sustratos CNTs-Pri, CNTs-ox-45 y CNTs-ox-180. Mientras tanto, solo al utilizar CNTs-ox-90 se obtuvo una capa delgada y homogénea de CNTs-TiO<sub>2</sub> de aproximadamente 550-600 nm.

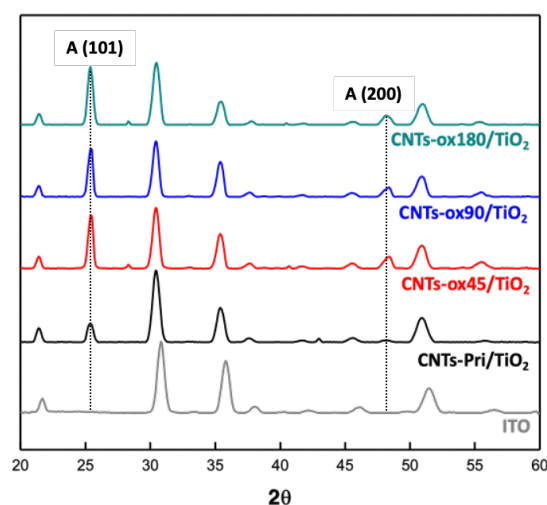


**Figura 3.12.** Imágenes SEM de la sección transversal para los cuatro electrodos CNTs/TiO<sub>2</sub> estudiados. Las líneas puntuadas rojas delimitan la capa de ITO, mientras que las flechas amarillas muestran la altura de los aglomerados de CNTs.

Además, la cristalinidad del TiO<sub>2</sub> obtenido sobre las muestras de CNT-ox/TiO<sub>2</sub> es superior en relación con el empleo de CNTs-Pri como sustratos. Este resultado se verificó a partir del análisis de Difracción de Rayos X (XRD) y se muestra en la **Figura 3.13**. Los planos de mayor predominancia son los 101 de la fase anatasa, siendo su señal característica ( $2\theta = 25.4^\circ$ ) más intensa en el caso de los nanotubos oxidados en comparación con los prístinos. Asimismo, los planos 200 de la anatasa ( $2\theta = 48.4^\circ$ ) se pueden identificar en todas las muestras (JCPDS#00-021-

1272) [244]. Al igual que la señal de los planos 101, esta señal es más intensa en los CNTs-ox, lo cual confirma que la cristalinidad del TiO<sub>2</sub> formado se ve favorecido por la presencia de grupos funcionales polares en el sustrato.

En resumen, la homogeneidad de las películas CNTs/TiO<sub>2</sub> es función del grado de oxidación de los nanotubos empleados como sustrato. La oxidación de los CNT juega un papel crucial en la dispersión física de los CNTs, así como en la interacción química de estos con el TiO<sub>2</sub>. Los resultados analizados en este sentido confirman hallazgos previos donde se ha analizado la influencia del proceso oxidativo de nanotubos en sus interacciones con TiO<sub>2</sub> [204,245–247].



**Figura 3.13** Difractogramas de Rayos X obtenidos a partir del análisis superficial a bajo ángulo de los composites CNTs/TiO<sub>2</sub>. Se muestra en cada caso las señales de los planos de 110 y 200 de la fase anatasa.

Asimismo, la combinación del análisis estructural y morfológico demostró que la dispersión de los CNTs, así como las interacciones entre ellos al ser depositados sobre el sustrato, determinan posteriormente las características del TiO<sub>2</sub> crecido mediante CVD. De igual modo, a partir de este análisis se confirmó que la nucleación del TiO<sub>2</sub> sobre las estructuras de CNTs se ve especialmente favorecida cuando estos presentan grupos funcionales polares.

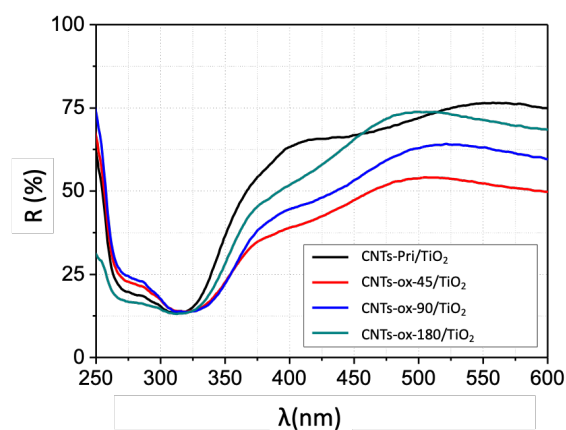
De igual modo, dicho crecimiento es mucho más regular y homogéneo cuando la capa de CNTs previamente depositada también muestra un alto grado de uniformidad. Estos resultados son relevantes con respecto a las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de los materiales, que se analizarán en detalle en las próximas secciones.

### 3.2.2 Propiedades ópticas

En relación con el empleo de los composites CNTs/TiO<sub>2</sub> como electrodos para la fotoelectrólisis de agua, resulta de especial interés sus propiedades ópticas. La absorción luminosa es uno de los factores limitantes en los electrodos que emplean TiO<sub>2</sub> como semiconductor, como se discutió en detalle en la [Sección 1.3.1.2](#).

Las mejoras generadas a partir de la introducción de CNTs vienen dadas fundamentalmente por dos factores: la disminución de la reflexión superficial y la modificación de estados electrónicos. Lo primero, está estrechamente relacionado con la estructura y morfología del material, mientras que lo segundo depende de las interacciones existentes entre los CNTs y el TiO<sub>2</sub>. Por ende, se espera que la funcionalización de los CNTs tenga un impacto en ambos factores. La oxidación de los CNTs afecta la dispersión de estos, así como la homogeneidad y cristalinidad de las películas de CNTs-TiO<sub>2</sub> resultantes. Además, la existencia de grupos funcionales en la superficie promueve la nucleación del TiO<sub>2</sub> sobre los CNTs, lo cual podría alterar los estados electrónicos del TiO<sub>2</sub> en la interfase entre ambos materiales.

Luego, para analizar el efecto del tratamiento oxidativo en las propiedades ópticas de los materiales, estos fueron caracterizados mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) ([Figura 3.14](#)).

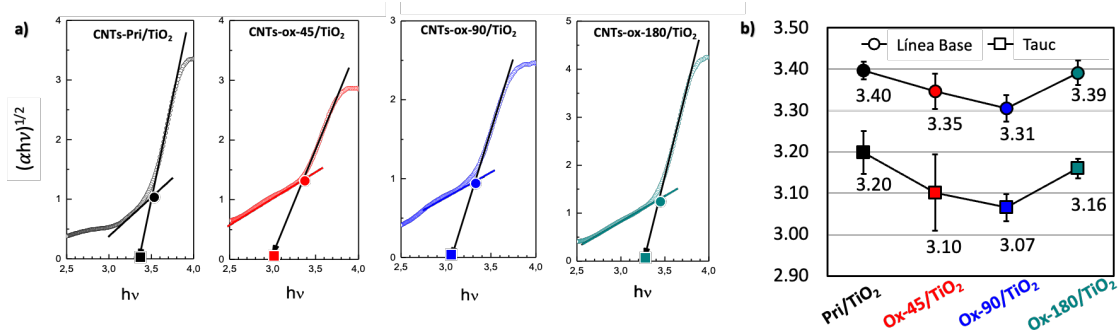


**Figura 3.14** Espectros de reflectancia difusa para todas las cuatro películas CNTs/TiO<sub>2</sub>.

En todos los casos se observa una banda ancha de absorción en la zona de 250-380 nm, correspondiente a la absorción de la película soporte de ITO y el TiO<sub>2</sub>. De igual modo, en la zona visible del espectro (380-600 nm) la reflexión porcentual es del orden de 45-75 % para los 4

materiales. En este caso, las pérdidas en reflexión se deben a la dispersión de luz en la superficie tridimensional del  $\text{TiO}_2$  formado sobre los CNTs [248,249].

Con el fin de profundizar en el análisis de las transiciones electrónicas que son responsables de la absorción luminosa, se estimaron los valores de *bandgap* para cada material utilizando la transformación de Kubelka-Munk [233] de los datos obtenidos mediante DRS, y Gráficos de Tauc (Figura 3.15 a).



**Figura 3.15 a)** Gráficos Tauc para los cuatro materiales obtenidos a partir de la transformada de Kubelka-Munk. El punto correspondiente al *bandgap* estimado se señala en cada caso (**Mediante el método de Tauc:** cuadrados en el eje x y usando el método de **Línea Base** [234]: círculos en el intercepto entre la línea base y la línea recta del ajuste de la curva. **b)** Valores de *bandgap* determinados utilizando ambos métodos: diagramas Tauc (cuadrados) y el método de línea de base (círculos) para un conjunto de 9 muestras de cada composite CNT/ $\text{TiO}_2$  estudiado. Las barras de error estándar se muestran en cada caso (Ver Anexo 6.2 para más detalles).

Para todos los materiales, se observa un incremento lineal de la absorción luminosa con el aumento de la energía, específicamente en el rango de 3.2 -3.7 eV. Ese comportamiento es típico de los materiales semiconductores, y se relaciona con su capacidad de absorber la radiación electromagnética con energía superior al valor del *bandgap* [234].

Por otra parte, en todos los casos se observa que por debajo del valor de energía del *bandgap*, la absorción no es nula, sino que es posible identificar otra transición electrónica (ajustable a una línea recta). Dicha absorción está relacionada a la introducción de CNTs, y su acoplamiento al  $\text{TiO}_2$ . Los estados electrónicos del material carbonoso modifican la distribución de estados en la interfase CNTs/ $\text{TiO}_2$ , dando lugar a presencia de estados electrónicos con energías comprendidas en la región del *bandgap*. (estados intrabandgap). Luego, las transiciones electrónicas originadas en estos estados ocurren a partir de la interacción con radiación

electromagnética de menor energía que la necesaria para producir transiciones entre la banda de valencia y la de conducción del semiconductor [188].

El acoplamiento entre la red grafitica y el  $\text{TiO}_2$  puede inducir una disminución en el valor del *bandgap* del material compuesto. Esta disminución se pronostica que sea más significativa a medida que se produzca una mayor afinidad entre ambos materiales, lo que resalta la importancia de la funcionalización de los CNTs.

Para analizarlo, los valores de *bandgap* fueron determinados mediante dos métodos. En primera instancia, usando la interpolación de la zona lineal del Gráfico de Tauc. En este caso el valor de energía del *bandgap* corresponde al intercepto de esta línea recta con el eje de las abscisas (indicado con cuadros en la **(Figura 3.15 a)**). Este método resulta una simple forma de estimar los valores de *bandgap* en semiconductores; no obstante, la presencia de estados intra-*bandgap* dificulta dicha estimación.

De forma más precisa, se debe realizar un ajuste lineal de la zona anterior a la transición fundamental [234]. De esta manera, el valor de energía del *bandgap* se puede estimar a partir de la intersección entre ambas rectas: la línea base y la correspondiente a la transición fundamental.

Los valores obtenidos mediante ambos métodos se resumen en la **Figura 3.15 b**. En este caso, los valores de *bandgap* determinados por el método de línea de base son todos más altos que los determinados empleando un ajuste de Tauc simple. La diferencia obtenida se debe a que, en el caso del ajuste de línea base, el valor de *bandgap* es más cercano al del semiconductor per se, mientras que al usar el método de Tauc se sobreestima el efecto de la presencia de los estados intrabandgap en las propiedades ópticas del material.

No obstante, mediante ambos métodos se obtiene la misma tendencia en los valores de energía del *bandgap* al comparar entre sí los diferentes CNTs/ $\text{TiO}_2$ . El mayor *bandgap* corresponde a la película de CNTs-Pri/ $\text{TiO}_2$ , mientras que al utilizar CNTs-ox se obtienen valores inferiores, con un mínimo para la película de CNTs-ox-90/ $\text{TiO}_2$ .

Estos resultados confirman la hipótesis previamente planteada, de que el grado de oxidación de los nanotubos influencia las interacciones entre estos y el  $\text{TiO}_2$ , y, por ende, las propiedades ópticas del composite formado. Como se discutió en el **Capítulo 1**, los nanotubos de carbono aumentan la carga eléctrica en la interfase CNTs- $\text{TiO}_2$ , lo que conduce a un desplazamiento hacia

el rojo en el valor del *bandgap* [247]. Por lo tanto, una mejor cohesión entre ambos materiales genera un desplazamiento más significativo.

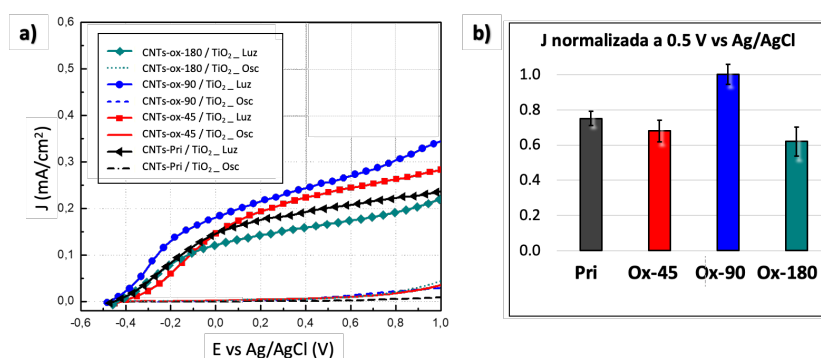
En este sentido, los resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis estructural y morfológico de los materiales (**Sección 3.1.2**). Los CNTs-Pri están débilmente adheridos a la película de TiO<sub>2</sub> que se forma en su superficie mediante fisorción. Por otro lado, la incorporación de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos (CNTs-ox-45 y CNTs-ox-90) favorece una mayor cohesión con el semiconductor gracias a la quimisorción provocada por grupos polares como -COOH, -OH y -NO<sub>2</sub>. Por lo tanto, se logra una interacción óptima en el caso de CNTs-ox-90, donde la uniformidad en la dispersión de los nanotubos favorece un crecimiento homogéneo del TiO<sub>2</sub> y una mejor integración entre ambos materiales. Por último, el incremento en la aglomeración observado para los CNT-ox-180 conduce a una interacción más débil con el TiO<sub>2</sub>, lo que se refleja en el mayor valor de *bandgap* observado en comparación con los CNT con un grado de oxidación intermedio.

En resumen, el análisis de las propiedades ópticas de los composites permitió identificar la presencia de estados intrabandgap. El efecto de estos en las propiedades fotoelectroquímicas será analizado en mayor detalle en el Capítulo 4. De igual modo, es evidente que el grado de oxidación de los nanotubos influye en el nivel de acoplamiento entre estos y el TiO<sub>2</sub>, lo cual se puede verificar a partir de la variación en el valor de *bandgap*. Cabe destacar que estos valores son un estimado, y que la determinación precisa resulta ser compleja en materiales compuestos, donde la presencia de defectos, vacancias y estados electrónicos intrabandgap pueden generar incongruencias.

### 3.2.3 Propiedades fotoelectroquímicas

La respuesta fotoelectroquímica de las películas de CNTs / TiO<sub>2</sub> se estudió mediante voltamperometría lineal de barrido (LSV) en una celda de tres electrodos. (Ver diseño experimental detallado en **Sección 2.6**). En la **Figura 3.16a** se presentan las curvas de obtenidas en la oscuridad y bajo iluminación (100 mW/cm<sup>2</sup>, lámpara de arco de xenón).

En todos los casos, se observó que la corriente en oscuridad es despreciable en el rango de potencial estudiado, lo cual es esperable debido a la naturaleza resistiva de la capa de TiO<sub>2</sub>. Solo un ligero aumento de la corriente es apreciable a potenciales superiores a 0.8 V vs Ag/AgCl, indicativo del comienzo del proceso de oxidación de H<sub>2</sub>O a O<sub>2</sub> [61].



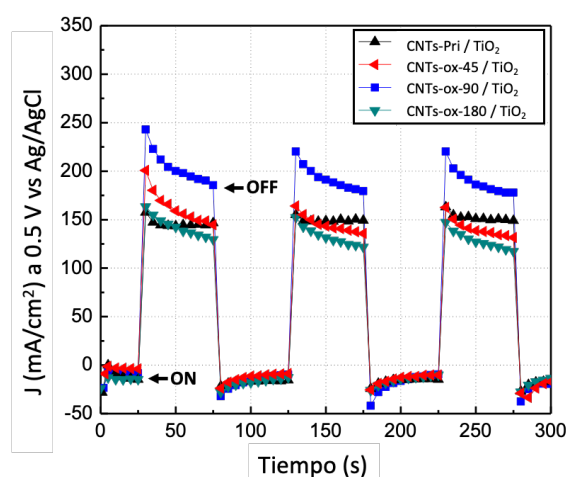
**Figura 3.16. a)** Curvas típicas de voltamperometría de barrido lineal (10 mV/s) en oscuridad y bajo iluminación para todas las muestras (Irradiancia 100 mW/cm<sup>2</sup> y electrolito KCl 0.1M, pH=7), **b)** Valores normalizados de fotocorriente obtenidos a 0,5 V vs Ag/AgCl para cinco muestras, así como el error estándar en su determinación.

Por otra parte, al iluminar los electrodos, las curvas muestran el comportamiento típico de material semiconductor de tipo n: un aumento pronunciado en la fotocorriente entre -0,4 y 0 V, seguido de una meseta de fotocorriente, con un aumento leve a potenciales más altos. La muestra de CNTs-ox-90/TiO<sub>2</sub> mostró la mejor respuesta fotoelectroquímica, ya que el aumento lineal pronunciado de la fotocorriente se logró a un potencial más bajo y el valor de la fotocorriente en la meseta fue más alto. En las condiciones de medición (electrolito inerte y pH=7), la fotocorriente medida se corresponde al proceso oxidativo de H<sub>2</sub>O en la superficie del electrodo.

Los resultados obtenidos, son una combinación de los efectos previamente examinados. La película de CNTs-ox-90 / TiO<sub>2</sub> posee una mejor homogeneidad superficial, mejor cohesión entre los CNTs y el semiconductor, así como un menor *bandgap*. En primera instancia, una cobertura homogénea de la superficie trae consigo menores pérdidas por fugas electrónicas (ya sea desde el ITO descubierto o a través de los CNTs). Asimismo, la mejor cohesión entre materiales propicia la mejor separación y extracción de las cargas fotogeneradas. Por último, el menor *bandgap* permite la absorción de fotones de menor energía, propiciando una mejor eficiencia de fotoconversión. La reproducibilidad de las mediciones realizadas se verifica en la **Figura 3.16b**, donde se presentan los valores normalizados de fotocorriente medidos a 0.5 V vs Ag/Cl para un set de 5 electrodos de cada material. Esta comparación corrobora que la respuesta

fotoelectroquímica de los electrodos CNTs-ox-90 es óptima en comparación con el resto de las películas estudiadas.

Por otra parte, los fotoelectrodos también se estudiaron mediante escaneos de cronoamperometría bajo iluminación transitoria para determinar la respuesta fotoelectroquímica en condiciones de estado estacionario (**Figura 3.17**). La tendencia en los valores de fotocorriente es la misma obtenida mediante los análisis LSV. Un resultado notable de estos experimentos es que, para todas las muestras que contienen CNT oxidados, al encender la fuente luminosa ocurre un rápido aumento en la densidad de corriente, seguido de una caída a un valor estacionario en iluminación. Este fenómeno no es observado en el caso de los CNTs-Pri, dónde el valor de fotocorriente en iluminación es constante desde el momento de encendido de la lámpara.



**Figura 3.17)** Cronoamperometría a 0.5 V bajo iluminación intermitente para los cuatro electrodos estudiados.

Este comportamiento ha sido previamente observado en composites semejantes, donde materiales carbonosos con combinados a dióxido de titanio [191,250]. Su origen está dado en procesos de recombinación asociados a la presencia de estados superficiales, o bien a la presencia de estados *intra-bandgap* en la interfase CNTs-TiO<sub>2</sub>. Es interesante que este comportamiento solo ocurra para los CNTs-ox, lo cual pudiera ser indicativo de que la integración entre ambos materiales no solo propicia una mejor respuesta fotoelectroquímica, sino que pudiera estar relacionado con fenómenos de recombinación que van en detrimento de la respuesta del electrodo. La relación entre los estados superficiales y las propiedades

fotoelectroquímicas de los composites CNTs-ox / TiO<sub>2</sub> es estudiada en detalle en el **Capítulo 4** de esta tesis.

### 3.3 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran la complejidad del mecanismo de oxidación de nanotubos de carbono, así como su relación con las propiedades de los materiales obtenidos y su influencia en la fabricación de composites con TiO<sub>2</sub>.

Primeramente, se demostró que el mecanismo de oxidación de CNTs en una mezcla nitrante (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 9/10), consiste en dos procesos competitivos de funcionalización y degradación externa de las paredes. Ambos efectos son clave en la obtención de materiales híbridos CNTs-TiO<sub>2</sub>. La funcionalización de los CNT con grupos polares superficiales es crucial para lograr una dispersión adecuada y mejorar la interacción con el TiO<sub>2</sub>. Mientras tanto, la destrucción de las paredes va en detrimento del rendimiento de los composites fabricados.

Del análisis desarrollado, se puede afirmar que los factores principales que determinan el rendimiento fotoelectroquímico son: i) la dispersión de los CNTs, ii) la homogeneidad del depósito de éstos sobre el sustrato y iii) la cohesión con el TiO<sub>2</sub>. En este sentido, el grado de oxidación óptimo (90 min) permitió obtener un material con el grado suficiente de grupos funcionales superficiales que permitieron su dispersión homogénea, así como la suficiente repulsión entre CNTs para evitar su aglomeración. De igual modo, la presencia de grupos quelantes NO<sub>2</sub> y COOH demostró ser crucial para favorecer la nucleación del TiO<sub>2</sub> desde el vapor de precursor.

Por otra parte, se verificó que el acoplamiento entre CNTs y TiO<sub>2</sub> da lugar a la formación de estados *intragap* en la interfase, generando zonas extra de absorción luminosa y una disminución del *bandgap* estimado mediante Reflectancia Difusa. Sin embargo, la presencia de estos estados también puede ser responsable de fenómenos de recombinación, que perjudican la respuesta fotoelectroquímica de estos electrodos híbridos.

En conclusión, la funcionalización de nanotubos de carbono debe ser analizada en detalle si se desea fabricar composites a partir de los mismos. Desarrollar procesos oxidativos solamente teniendo en cuenta la finalidad de colocar grupos funcionales específicos, puede dar lugar a obviar otros parámetros relevantes. Una mayor presencia de grupos funcionales no significa necesariamente una mejor formación de compuestos CNT-TiO<sub>2</sub> o una mayor respuesta fotoelectroquímica de los mismos. Es importante analizar también el efecto del proceso oxidativo en la dispersión, homogeneidad y cristalinidad de los composites, así como su

influencia en las propiedades ópticas, la presencia de defectos superficiales o la introducción de nuevos estados electrónicos.

En general, es necesario un enfoque detallado y cuidadoso en la funcionalización de materiales carbonosos para su acoplamiento a  $\text{TiO}_2$ . De esta manera, se podrán optimizar todos los parámetros involucrados para obtener materiales con propiedades óptimas y una respuesta fotoelectroquímica efectiva.

---

Los resultados y conclusiones presentados en este Capítulo fueron publicados en *Journal of Material Science*: [251]

---

## Capítulo 4 FOTOÁNODOS CNTs / TiO<sub>2</sub> EFECTO DE LOS CNTs EN

LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, ÓPTICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS:

ENTENDIMIENTO DE LA DINÁMICA DE PORTADORES DE CARGA.

---

En el capítulo anterior se obtuvieron importantes conclusiones relativas a la importancia de la funcionalización de nanotubos de carbono al formar composites CNTs-TiO<sub>2</sub> para aplicaciones fotoelectroquímicas. Uno de los principales hallazgos fue la posible presencia de estados electrónicos *intrabandgap*, que pudieran estar relacionados con la respuesta óptica y electrónica de estos materiales.

Por otra parte, cómo se presentó en la [Sección 1.3.2](#), el rol específico de los nanotubos de carbono en estos composites sigue siendo objeto de debate. Se han propuesto varios mecanismos para justificar las mejoras en las propiedades fotoelectroquímicas en comparación con ánodos de TiO<sub>2</sub>, incluyendo el aumento en la absorción de luz, la modificación de estados electrónicos, la dinámica de transferencia de carga de la superficie y el transporte de carga.

Por ello, en este capítulo se examinan en detalle la influencia individual de cada uno de estos mecanismos, presentando especial interés en su relación con la presencia de los estados electrónicos *intrabandgap*. En particular, se presta especial énfasis en la Espectroscopía de Fotocorriente con Intensidad Modulada (IMPS) para comprender la dinámica de los portadores de carga en estos complejos materiales híbridos.

## 4.1 FOTOÁNODOS CNTs/TiO<sub>2</sub> CON DIFERENTE CONTENIDO DE CNTs

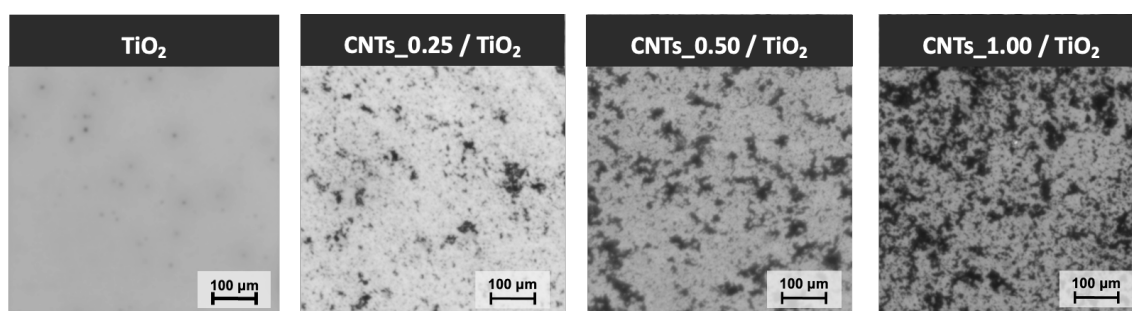
El Capítulo 3 se mostraron evidencias sobre el grado de funcionalización óptimo obtenido durante 90 min de tratamiento oxidativo de CNTs para la fabricación de fotoánodos. Luego, para comprender en detalle el efecto de la inclusión de nanotubos de carbono funcionalizados en las propiedades de los fotoánodos, se fabricaron electrodos esta vez variando el contenido de CNTs-ox-90 y manteniendo las mismas condiciones sintéticas del TiO<sub>2</sub> (ver detalles en [Sección 2.3.2](#)). De igual manera, se preparó una muestra de solo TiO<sub>2</sub> depositado sobre ITO para comparar sus propiedades con las de los materiales compuestos. Luego, se obtuvieron 4 muestras:

- TiO<sub>2</sub>
- CNT\_0.25 / TiO<sub>2</sub> (6 μg/cm<sup>2</sup> de CNTs)
- CNT\_0.50 / TiO<sub>2</sub> (12 μg/cm<sup>2</sup> de CNTs)
- CNT\_1.00 / TiO<sub>2</sub> (24 μg/cm<sup>2</sup> de CNTs)

Aquí, los acrónimos 0.25, 0.50 y 1.00 hacen referencia a la concentración másica de CNTs-ox-90 en la dispersión empleada al ser depositados por drop-casting sobre ITO.

A continuación, se examinan primeramente las propiedades morfológicas y estructurales de los 4 electrodos. Luego, se analiza el efecto de la variación de la cantidad de CNTs en las propiedades ópticas. Por último, se realiza un estudio detallado de la dinámica de portadores de carga, teniendo en cuenta fenómenos superficiales e interfasiales.

### 4.1.1 Propiedades morfológicas y estructurales

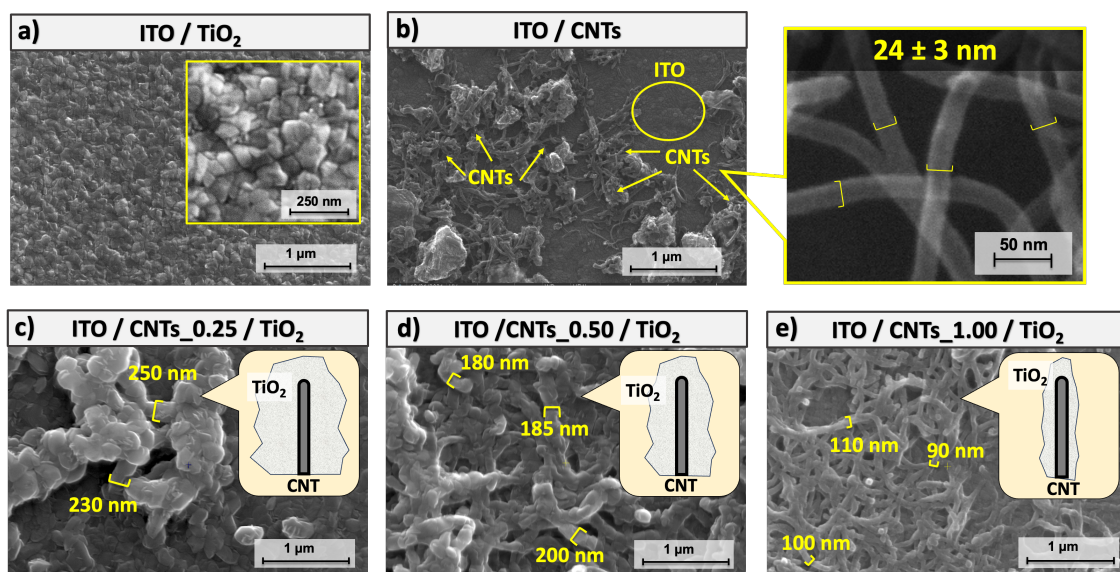


**Figura 4.1** Imágenes obtenidas con microscopio óptico de las cuatro películas de TiO<sub>2</sub> y CNTs / TiO<sub>2</sub> obtenidas sobre sustratos ITO/Vidrio.

En la **Figura 4.1** se muestran imágenes ópticas de los 4 electrodos preparados. La diferencia en densidad superficial de los CNTs es evidente, siendo las zonas oscuras correspondientes a aquellas dónde hay una mayor presencia de CNTs formando aglomerados. En las zonas más

claras también se puede observar una tenue presencia de CNTs, en este caso mejor dispersos sobre la superficie del sustrato.

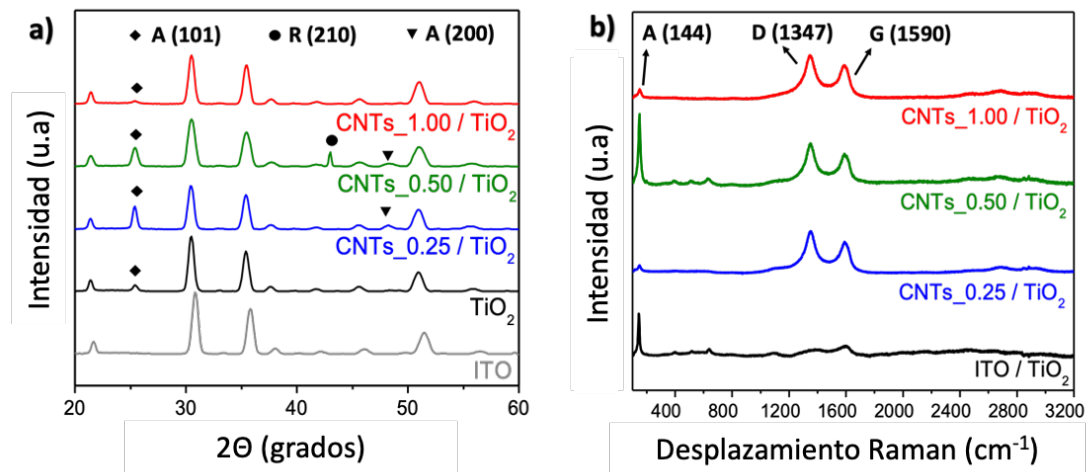
La superficie de cada una de las muestras se analizó posteriormente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 4.2**. El  $\text{TiO}_2$  crecido sobre ITO muestra una estructura granular compuesta por poliedros irregulares de 100 nm de longitud (Ver recuadro en **Figura 4.2a**), similares a las obtenidas en sustratos de silicio en estudios anteriores [191,193,232].



**Figura 4.2 a)**  $\text{TiO}_2$  depositado sobre ITO (en el recuadro se muestra una imagen de mayor resolución detallando los cristales de  $\text{TiO}_2$ ), **b)** CNTs depositados por drop-casting sobre ITO (el recuadro muestra una imagen de TEM detallando el ancho de los CNTs con barras amarillas), **c)** Imágenes SEM de  $\text{CNTs}_{0.25} / \text{TiO}_2$ , **d)**  $\text{CNTs}_{0.50} / \text{TiO}_2$  y **e)**  $\text{CNTs}_{1.00} / \text{TiO}_2$ . Las barras amarillas muestran el ancho de las estructuras compuestas de  $\text{CNTs}/\text{TiO}_2$ . En cada caso se muestran esquemas representativos del espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  en cada caso.

En contraste, sobre los sustratos ITO/CNTs se forma una estructura tridimensional de  $\text{TiO}_2$  recubriendo la superficie de los CNTs (**Figura 4.2c-e**). Los CNTs tienen un diámetro de aproximadamente 25 nm (**Figura 4.2b**), y el espesor de las estructuras  $\text{CNTs}/\text{TiO}_2$  se estimó en  $240 \pm 10$  nm para  $\text{CNTs}_{0.25}/\text{TiO}_2$ ,  $190 \pm 10$  nm para  $\text{CNTs}_{0.50}/\text{TiO}_2$  y  $90 \pm 10$  nm para  $\text{CNTs}_{1.00}/\text{TiO}_2$ . En consecuencia, los composites de  $\text{CNTs}/\text{TiO}_2$  están compuestos por una red de CNTs recubierta con una capa delgada de  $\text{TiO}_2$ , cuyo grosor disminuye con el aumento del contenido de CNTs.

La fase predominante del TiO<sub>2</sub> en todas las muestras es anatasa, lo cual se verificó mediante análisis de Difracción de Rayos X (XRD) (**Figura 4.3a**), y solo se encontró una ligera presencia de rutilo para la muestra CNTs\_0.50/TiO<sub>2</sub>. La presencia simultánea de TiO<sub>2</sub> y CNTs en la superficie de las muestras se verificó mediante espectroscopía Raman (**Figura 4.3b**). En este caso, la señal E1g de anatasa se puede observar alrededor de 144 cm<sup>-1</sup>; mientras que las bandas D y G gráficas de los CNTs se pueden observar en 1347 cm<sup>-1</sup> y 1590 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.



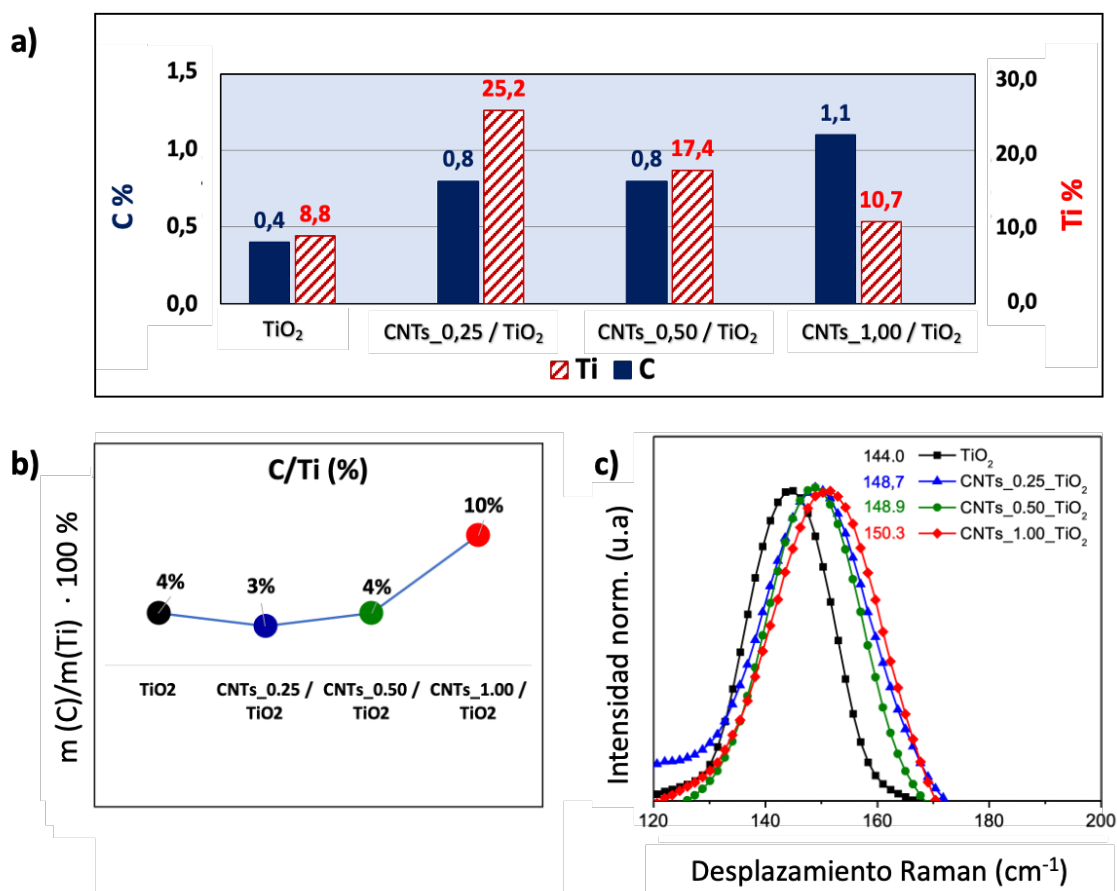
**Figura 4.3 a)** Difractogramas de rayos X y **b)** espectros Raman de las cuatro películas sintetizadas. Las fases Anatasa (A) y Rutilo (R) del TiO<sub>2</sub> son identificadas en cada caso, así como las señales gráficas de los nanotubos de carbono (D) y (G) en el caso del espectro Raman.

Una interesante observación de la combinación de estos análisis radica en la diferente morfología y cristalinidad de las películas híbridas en función del contenido de CNTs. Para cantidades baja (0.25) e intermedia (0.50) de CNTs, se formó una capa cristalina y robusta de TiO<sub>2</sub> recubriendo toda la superficie de los CNTs, lo que se verificó en la mayor intensidad de la señal de anatasa a  $2\theta = 24,50^\circ$ . Mientras tanto, para una concentración alta de CNTs (1.00), el análisis SEM mostró la formación de una capa delgada de TiO<sub>2</sub> en la superficie de los CNTs, y la señal de anatasa en el espectro de XRD apenas es visible.

El cambio en la morfología y estructura se explica a partir del mecanismo de crecimiento del TiO<sub>2</sub> utilizando TTIP como precursor en un horno CVD. A la temperatura de síntesis (500 °C), la formación de TiO<sub>2</sub> está limitada por el flujo del precursor, lo que significa que está controlada por las colisiones precursor-sustrato. Por lo tanto, la nucleación del TiO<sub>2</sub> depende de la relación entre su adsorción y desorción en el sustrato [252]. Luego, es esperable que la adsorción sea

mayor al usar CNTs oxidados como sustrato en comparación con ITO. Esto se debe a las interacciones polares entre los grupos funcionales en la superficie de los CNTs ( $\text{NO}_2$ ;  $\text{COOH}$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{OH}$ ) y los átomos de Ti en el precursor [22,31]. Además, la quimisorción mejorada reduce la probabilidad de desorción, lo que permite una mejor nucleación del  $\text{TiO}_2$ .

El análisis EDX de las muestras confirma esta hipótesis, donde se observa que la cantidad de titanio en las muestras es mayor para todas las películas donde se emplea ITO/CNTs como sustrato, en comparación con la muestra donde solo se emplea ITO (**Figura 4.4**). Sin embargo, al comparar las muestras de CNTs/ $\text{TiO}_2$  entre ellas, el porcentaje de titanio es menor a medida que aumenta el contenido de CNTs.



**Figura 4.4 a)** Porcentaje en masa de titanio (barras rojas) y carbono (barras azules) en cada una de las muestras analizadas (obtenido del análisis EDX; ver **Anexo 6.3**) **b)** Porcentaje de masa relativa de carbono/titanio y **c)** Espectros Raman normalizados enfocados en la señal E1g de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

Este resultado se debe al incremento en superficie conforme es mayor la cantidad de CNTs sobre el sustrato. Ello propicia un mayor número de sitios de adsorción para el precursor de  $\text{TiO}_2$ . Luego, la probabilidad de desorción es mayor a medida que el precursor se extiende sobre el material. Luego, se puede afirmar que a mayor cantidad de CNTs, el proceso de desorción parece primar con respecto al de adsorción, generando una menor cantidad de Ti en las muestras que poseen mayor contenido de CNTs. Como resultado, los núcleos de  $\text{TiO}_2$  se forman con mayor dispersión sobre el material, y los cristales formados subsiguientemente son de menor tamaño que cuando la cantidad de CNTs es más baja.

Otro resultado revelador del análisis EDX está relacionado con la presencia de carbono en las películas. Como resultado de la descomposición del TTIP, parte del carbono que emerge del precursor pasa a formar parte de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  como dopante [56]. Por otra parte, en presencia de CNTs, el % de carbono aumenta. Sin embargo, el aumento no es proporcional al aumento en el contenido de CNTs de la muestra. En este sentido, es notable que la cantidad de carbono encontrada tanto en la muestra con bajo contenido de CNTs (0.25) como en la que contiene un contenido medio (0.50), la cantidad de carbono detectable es idéntica. Por otra parte, la cantidad detectable en el caso de la muestra con un elevado contenido de CNTs (1.00), el valor es mayor. Este efecto se puede notar con mayor claridad al analizar la relación porcentual C/Ti (**Figura 4.4b**). En este caso, el % de C es del 3-4 % tanto para el  $\text{TiO}_2$  sobre ITO como para las muestras de CNTs\_0.25 /  $\text{TiO}_2$  y CNTs\_0.50 /  $\text{TiO}_2$ . Mientras tanto, para la muestra CNTs\_1.00/ $\text{TiO}_2$ , este valor se duplicó a 10%, indicando una mayor contribución de la capa subyacente de CNTs.

Estos resultados respaldan el análisis SEM, donde el espesor del  $\text{TiO}_2$  disminuye a medida que se aumenta la cantidad de CNTs. Dado que los rayos-X asociados al carbono son de baja energía, su detección mediante EDX depende de la interacción de estos con la capa de  $\text{TiO}_2$  que recubre los CNTs. Cuando esta capa es muy gruesa, la señal del carbono emanante de los CNTs se ve apantallada por el  $\text{TiO}_2$ , y por tanto la señal medida por el detector probablemente solo está relacionada con el carbono presente en las zonas más superficiales del  $\text{TiO}_2$  (carbono resultante del proceso sintético de  $\text{TiO}_2$ ). Sin embargo, cuando la capa de  $\text{TiO}_2$  es lo suficientemente delgada, el apantallamiento de la señal del carbono proveniente de los CNTs es mucho menor, y por ello la intensidad de esta señal es mayor para la muestra de CNTs\_1.00 /  $\text{TiO}_2$ .

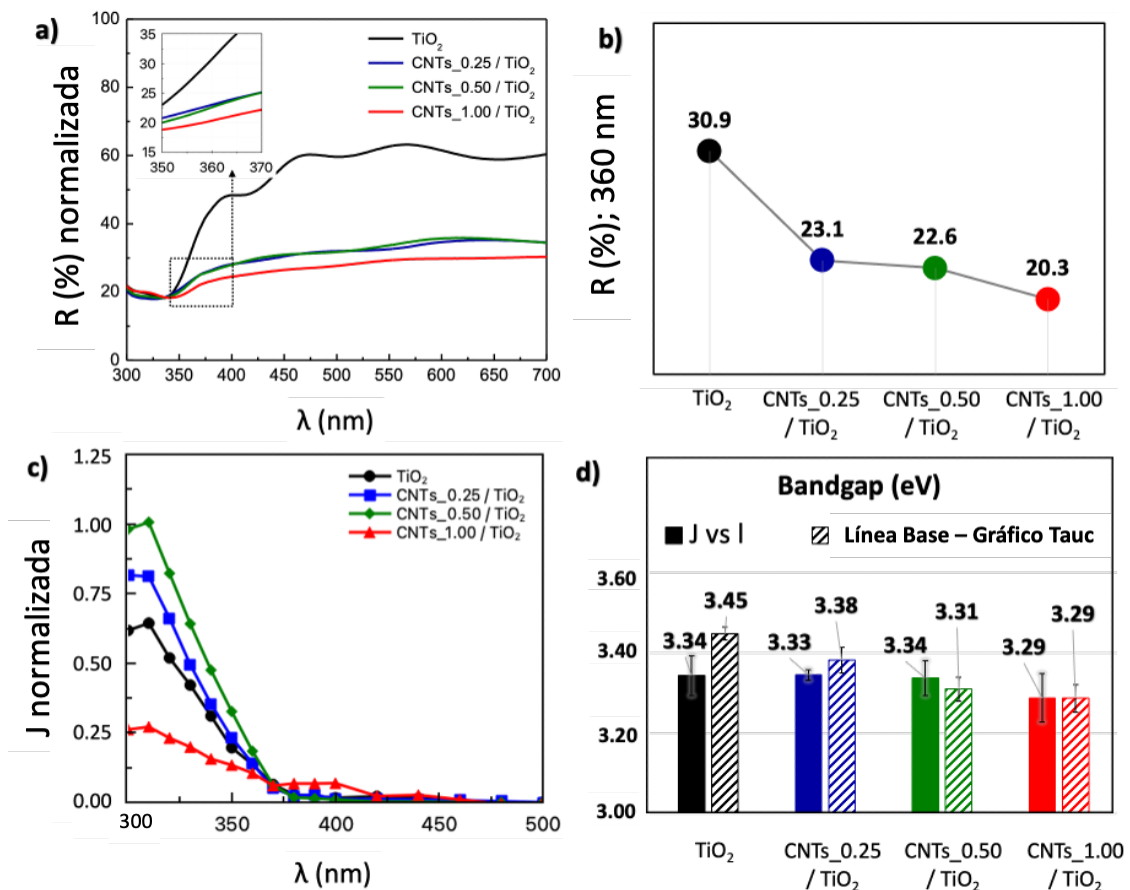
En esta misma dirección, otro interesante resultado radica en el desplazamiento de la señal Raman correspondiente al modo vibracional con simetría E1g de la anatasa (**Figura 4.4 c**). Como se discutió previamente en el **Capítulo 3, sección 3.2.1**, a medida que las interacciones entre la red gráfica y el TiO<sub>2</sub> son mayores, esta señal se desplaza hacia mayores energías. Luego, es notable como del TiO<sub>2</sub> sobre ITO a las muestras con CNTs\_0.25 y CNTs\_0,50, el valor de la señal se desplaza desde 144.0 cm<sup>-1</sup> a 148.7 cm<sup>-1</sup> y 148.9 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Luego, en el caso de los CNTs\_1.00 el desplazamiento es más abrupto, apareciendo la señal en 150.3 cm<sup>-1</sup>. Este resultado es consecuencia del espesor de la capa de TiO<sub>2</sub> en función de la cantidad de nanotubos. En congruencia con el análisis EDX, los valores para las muestras que contienen CNTs\_0.25 y CNTs\_0,50 es semejante. Luego, para la muestra con alto contenido de (CNTs\_1.00) la capa de TiO<sub>2</sub> es más delgada, por lo cual la interfase CNTs-TiO<sub>2</sub> está más cercana a la superficie, y la componente de esta en la señal Raman es mayor.

En resumen, el espesor del TiO<sub>2</sub> formado sobre la capa de CNTs es función de la cantidad de CNTs presentes como centros de nucleación. Luego, a medida que el espesor es menor, la interfase CNTs-TiO<sub>2</sub> se encuentra más cercana a la superficie. Este resultado es muy importante respecto a las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas que se analizarán a continuación.

#### 4.1.2 Propiedades ópticas

Para obtener una mejor comprensión del efecto de la inclusión de CNTs en los fotoelectrodos híbridos de película delgada de TiO<sub>2</sub>, se analizaron las propiedades ópticas de los compuestos mediante espectroscopía de Reflectancia Difusa (**Figura 4.5a**). En todos los casos, se observa una banda de absorción en la región ultravioleta 300 - 370 nm, típica del TiO<sub>2</sub> [253]. Además, las tres películas que contienen CNTs, muestran una disminución en la reflexión de la luz en toda la región visible con respecto a la película de sólo TiO<sub>2</sub>. A modo de comparación, la **Figura 4.5b** muestra el valor de reflectancia a 360 nm para los cuatro electrodos.

Como se ha mencionado con anterioridad, una reducción en la reflexión de la luz siempre es deseable para los fotoelectrodos, ya que puede aumentar la eficiencia de conversión de la luz del material [254]. La disminución observada puede estar relacionada o bien a la modificación de la estructura electrónica del material en la interfase (producto de la introducción de estados electrónicos intrabandgap), o bien simplemente a fenómenos dispersivos que ocurren en la red tridimensional de CNTs-TiO<sub>2</sub> [201,205].



**Figura 4.5 a)** Espectros normalizados de reflectancia difusa. En el recuadro ampliado se muestra la zona de 350 a 370 nm, **b)** Valores de reflectancia difusa a 360 nm para los diferentes electrodos, **c)** Fotocorriente normalizada en función de la longitud de onda para los cuatro electrodos (1.00 corresponde al valor máximo para  $\text{CNTs}_{0,50}\text{-TiO}_2$ ), y **d)** Energía del *bandgap* determinada usando el ajuste de línea base en gráficos de Tauc a partir de la transformación de Kubelka-Munk (barras rayadas) y del ajuste lineal de las mediciones de fotocorriente en función de la longitud de onda (Figura c). (Ver detalles en Anexos 6.4 y 6.5)

Para entender la influencia de estos dos fenómenos, se analizó la fotocorriente en función de la longitud de onda de la luz incidente (**Figura 4.5c**). En este caso, se observa una banda en la región de 300-370 nm, consistente con la región de absorción en los espectros de reflectancia difusa. La presencia de nanotubos de carbono (CNTs) no cambia considerablemente las características de los picos, con variaciones observadas únicamente en la magnitud de la fotocorriente generada. Por tanto, la disminución observada en la reflectancia en la región visible para las

películas de CNTs/TiO<sub>2</sub> se debe principalmente a fenómenos dispersivos, sin una influencia significativa en las transiciones electrónicas que contribuyen a la generación de fotocorriente.

Por otra parte, el efecto de la presencia de CNTs en la modificación de estados electrónicos en la interfase, puede analizarse en más detalle al obtener el valor de *bandgap* desde el ajuste lineal correspondiente a la zona de disminución brusca de la fotocorriente. Este valor da una mejor idea de la brecha energética relacionada con la fotoconversión del material. Los valores obtenidos por este método se resumen en la **Figura 4.5d**, así como los obtenidos mediante el ajuste de línea base y gráficos Tauc (**ver detalles en los Anexos 6.3 y 6.4, y en sección experimental 2.5.4**)

Al analizar los datos obtenidos, se puede corroborar una disminución en la energía del *bandgap* determinada a partir de las propiedades ópticas: de 3.45 eV en TiO<sub>2</sub> (negro) a 3.38 eV en CNTs\_0.25/TiO<sub>2</sub> (azul), a 3.31 eV en CNTs\_0.50/TiO<sub>2</sub> (barra verde) y 3.29 eV en CNTs\_1.00/TiO<sub>2</sub> (barra roja). Tal como se comentó en el **Capítulo 3**, la disminución en el *bandgap* puede atribuirse en estos composites a la introducción de estados electrónicos con energías ubicadas dentro de la brecha de energía del semiconductor [191,247]. Luego, la disminución observada indica una mayor introducción de estos estados como función del aumento del contenido de CNTs. Este resultado corrobora el análisis desarrollado mediante espectroscopía Raman en la **sección 4.1.1**.

Luego, del análisis de los valores de *bandgap* obtenidos desde las gráficas de fotocorriente en función de la longitud de onda, se puede analizar si estos estados electrónicos están involucrados en la generación de fotocorriente. Del análisis de los resultados obtenidos, se puede observar que los valores de *bandgap* para el TiO<sub>2</sub> y CNTs/TiO<sub>2</sub>, con 0,25 y 0,50 de concentración de CNTs, permanecen prácticamente constantes en el rango de 3,34 eV. Solo se observa una ligera disminución a 3,29 eV para la película que contiene la mayor cantidad de CNTs (1.00).

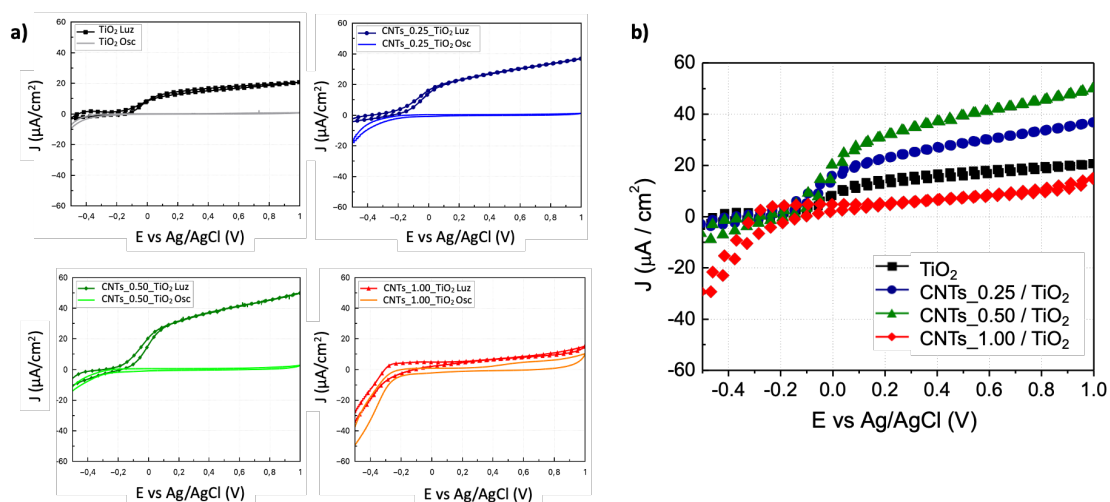
Estos resultados sugieren que los estados electrónicos implicados en la generación de fotocorriente son los mismos en el TiO<sub>2</sub> y en los CNTs/TiO<sub>2</sub> con una cantidad baja y media de CNTs. Aunque el análisis a partir de las gráficas de Tauc sugiere una disminución en la energía de la banda prohibida en función del contenido de CNTs, estos estados no son responsables del aumento en la foto-generación de portadores de carga. Sin embargo, para la relación más alta de CNTs/TiO<sub>2</sub> estudiada, los estados intrabandgap introducidos son significativos y también

podrían estar involucrados en la foto generación de portadores de carga. En consecuencia, la generación de fotocorriente a partir de CNTs/TiO<sub>2</sub> no se ve significativamente influenciada por el desplazamiento hacia el rojo observado en el espectro de absorción óptica, excepto cuando el contenido de CNTs es lo suficientemente alto (es decir, CNTs\_1.00). Sin embargo, el valor de fotocorriente obtenido para esta muestra es el más bajo, lo cual pudiera indicar que estos estados también están involucrados en procesos de recombinación, que van en detrimento de la fotoconversión del material.

En la próxima sección se analizará en detalle la relación entre estos estados y los procesos de generación, separación y recombinación de portadores de carga.

### 4.1.3 Propiedades fotoelectroquímicas

Para comprender en mejor detalle el efecto de la presencia de CNTs en las propiedades fotoelectroquímica de las películas, estas fueron estudiadas bajo la iluminación de un LED ultravioleta ( $\lambda = 360$  nm). La **Figura 4.6a** muestra la caracterización de voltametría cíclica (CV) a una velocidad de escaneo muy lenta (1 mV/s), lo que corresponde a curvas de estado casi estacionario con una histéresis mínima para los cuatro tipos de electrodos.

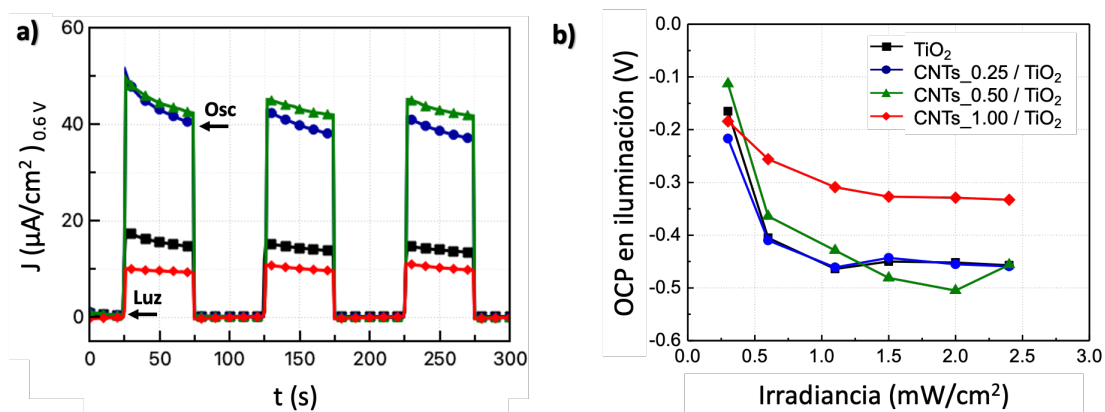


**Figura 4.6 a)** Caracterización de voltametría cíclica de los cuatro fotoánodos en oscuridad y bajo la iluminación de un LED de 360 nm ( $3,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ). Mediciones en KCl 0.1 M, pH=8. **b)** Comparación de los voltamogramas en iluminación para los cuatro fotoánodos.

El rendimiento fotoelectroquímico mejora considerablemente al introducir CNTs en comparación con la muestra de TiO<sub>2</sub> que no contiene el material carbonoso. El aumento en

fotocorriente es notable para la muestra que contiene una baja cantidad de CNTs (0.25), siendo mayor en la que contiene una cantidad intermedia (0.50). Sin embargo, para una elevada cantidad de CNTs (1.00), la respuesta en fotocorriente es menor que para el TiO<sub>2</sub>.

Los mismos resultados fueron verificados mediante un escaneo de fotocorriente en función del tiempo con iluminación transitoria a 0.6 V vs Ag/AgCl (**Figura 4.7a**). Al igual que en los resultados previamente discutidos en la **Sección 3.2.3**, las curvas de cronoamperometría en iluminación muestran una caída en el valor de fotocorriente en función del tiempo, lo cual se asocia a procesos de recombinación superficial e interfásial. El decaimiento es mucha más marcado para las muestras de CNTs/TiO<sub>2</sub> con cantidades bajas de nanotubos (0.25) e intermedias (0.50), y prácticamente imperceptible para la película de TiO<sub>2</sub> compacto, así como la de CNTs-TiO<sub>2</sub> con un alto contenido de CNTs (1.00). Después del tercer ciclo la fotocorriente en iluminación alcanza un estado estacionario, y los valores concuerdan con los datos de CV mostrados en la **Figura 4.6a**.



**Figura 4.7 a)** Cronoamperometría con iluminación intermitente a 0,6 V vs. Ag/AgCl. Mediciones en KCl 0.1 M, pH=8. **b)** Potencial de circuito abierto (OCP) en iluminación como función de la irradiancia (LED 360 nm).

Por otra parte, la **Figura 4.7b** muestra el potencial de circuito abierto (OCP) medido como función de la intensidad de luz del LED. Aquí, el OCP indica el potencial en el cual las corrientes anódica y catódica son iguales. En iluminación, la corriente anódica aumenta y el OCP se desplaza hacia potenciales más negativos. Como se observa, el OCP se estabiliza para irradiancias por encima de 1.5 mW/cm<sup>2</sup> en todos los casos, y el potencial estabilizado difiere en aproximadamente 0.3 V del potencial de inicio de la fotocorriente en las curvas CV. (**Figura 4.6a**). Esta diferencia puede estar relacionada con los sobrepotenciales superficiales en la capa de

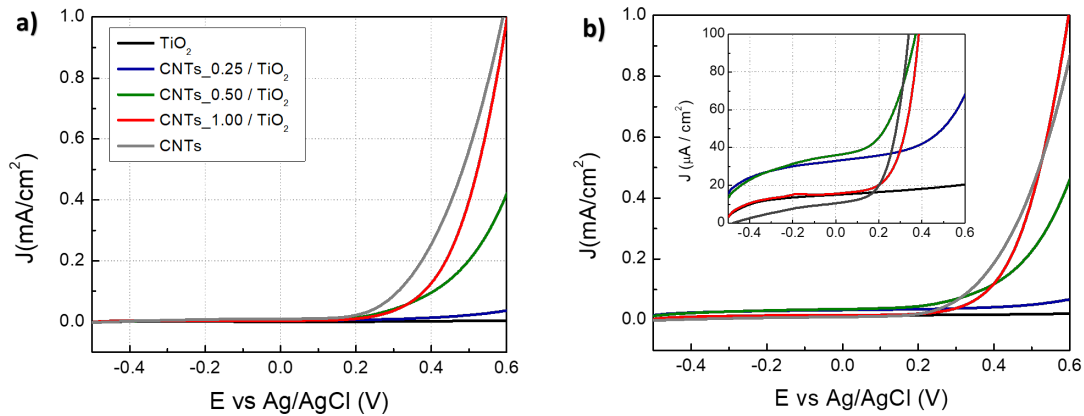
Helmholtz debido a la lenta cinética de transferencia de electrones desde la molécula de agua al electrodo, así como procesos de recombinación superficial en esta zona de potencial. Este fenómeno también se ilustra en el rango de potencial relativamente amplio donde la corriente está cerca de cero en las curvas CV (entre -0,4 y -0,1 V).

Sin embargo, se puede sustraer información relevante de esta medición con respecto a la modificación de estados electrónicos en los composites CNTs / TiO<sub>2</sub>. Es de esperar que, si los CNTs modifican sustancialmente los bordes de banda en el semiconductor, aparezca un desplazamiento en el valor de OCP. En las mediciones realizadas, se observa cómo para cantidades baja o intermedia de CNT (CNTs\_0.25/TiO<sub>2</sub> y CNTs\_0.50/TiO<sub>2</sub>), el OCP bajo iluminación es similar al de TiO<sub>2</sub> sobre ITO. Sin embargo, existe un cambio notable hacia potenciales más positivos para la muestra CNTs\_1.00/TiO<sub>2</sub>.

Este resultado respalda los hallazgos del análisis de *bandgap* previamente discutidos en la sección 4.1.2, donde se encontraron pequeñas diferencias entre los electrodos de CNT/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> cuando las cantidades de CNTs eran baja o intermedia. Sin embargo, la introducción de estados *intragap* en la interfase que se relacionó con la reducción de *bandgap* para la muestra con un elevado contenido de CNTs\_1.00/TiO<sub>2</sub>, también podría explicar el valor más positivo de OCP para esta muestra..

Como se encontró en los análisis morfológicos y estructurales en la sección 4.1.1, esta muestra es la que posee un menor espesor de la capa de TiO<sub>2</sub>. Como consecuencia, la interfase CNTs-TiO<sub>2</sub> está más cercana al electrolito. Por tanto, el nivel de Fermi superficial del TiO<sub>2</sub> parece estar significativamente modulado por la cercanía de los estados *intragap* de dicha interfase, propiciando la encontrada disminución en el OCP. En otras palabras, estos estados pueden actuar como trampas de huecos, generando un fenómeno de *Fermi Level pinning* [58].

Para investigar con más rigor esta conjetura, se realizó un análisis de voltamperometría lineal en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, un conocido colector de huecos. El estudio se realizó en la oscuridad y bajo la iluminación del LED de 360 nm (**Figura 4.8a y b**, respectivamente), y la composición del electrolito fue de 0.1 M KCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, pH = 7.



**Figura 4.8** Curvas de voltametría lineal en 0.1 M KCl + 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en **a)** oscuridad y **b)** bajo la iluminación de un LED de 360 nm (3,2 mW/cm<sup>2</sup>) para CNTs\_0.50 sobre ITO (líneas grises), TiO<sub>2</sub> (línea negra) y los tres electrodos híbridos CNTs/TiO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de CNTs. La zona de fotocorriente en iluminación se muestra en el recuadro ampliado en la Figura b.

En la oscuridad, aparece una corriente de oxidación Faradaica para el electrodo ITO/CNTs alrededor de 0.3 V vs. Ag/AgCl. Curiosamente, no se evidencia corriente Faradaica para el TiO<sub>2</sub>, en el rango de potencial medido. Esto indica la diferencia en conductividad entre los CNTs en contacto con el electrolito y el electrodo de TiO<sub>2</sub>. En el primer caso, las cargas positivas son directamente transferidas a través de los CNTs al par Redox en disolución (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Mientras tanto en el semiconductor las cargas positivas deben superar la barrera energética del *bandgap*, por lo cual corrientes faradaicas solo aparecen cuando el potencial es lo suficientemente positivo y se acerca al nivel de Fermi de los portadores de carga mayoritarios (electrones en el tope de la Banda de Valencia). Sin embargo, al ser el TiO<sub>2</sub> un semiconductor de elevado *bandgap*, estas condiciones de inversión no se alcanzan, sino que solamente ocurre un fenómeno de alta depleción de bandas. Como consecuencia, en el rango de potencial analizado, el TiO<sub>2</sub> muestra un comportamiento resistivo a la transferencia de portadores minoritarios (huecos) hacia el electrolito [255].

Por otra parte, para los electrodos CNTs/TiO<sub>2</sub> se puede observar un claro cambio en las corrientes en oscuridad en función de la cantidad de CNTs presente en el electrodo. Por ejemplo, a 0.6 V vs. Ag/AgCl, la corriente aumenta con un incremento en el contenido de CNTs en el electrodo. Para la cantidad más baja estudiada, el valor es muy semejante al del TiO<sub>2</sub> sobre ITO, lo cual se relaciona con el espesor de la capa del semiconductor en este caso, dando lugar a muy

poco contacto entre los CNTs y el electrolito. Sin embargo, para los CNTs\_0.50, ocurre un claro comportamiento Faradaico y a 0.6 V el valor de fotocorriente es alrededor de la mitad de la obtenida para los CNTs sin recubrimiento de TiO<sub>2</sub> (línea gris). Por último, el electrodo con la mayor concentración de CNTs muestra un comportamiento muy semejante a los CNTs sin recubrir. El mismo comportamiento se puede observar por encima de 0.5 V vs. Ag/AgCl en condiciones de iluminación (**Figura 4.8b**).

A partir de estos resultados, se puede afirmar que en los electrodos CNTs/TiO<sub>2</sub> la corriente Faradaica que surge de los CNTs es independiente de la iluminación y su valor es proporcional al contenido de CNTs. A mayor contenido de CNTs, el recubrimiento de TiO<sub>2</sub> es más delgado, y algunas áreas de CNTs pueden quedar descubiertas. Por tanto, la transferencia de huecos al electrolito puede ocurrir desde TiO<sub>2</sub> o directamente desde los CNTs. Esta podría ser entonces la causa de la pérdida de rendimiento fotoelectroquímico de la muestra con mayor contenido de CNTs.

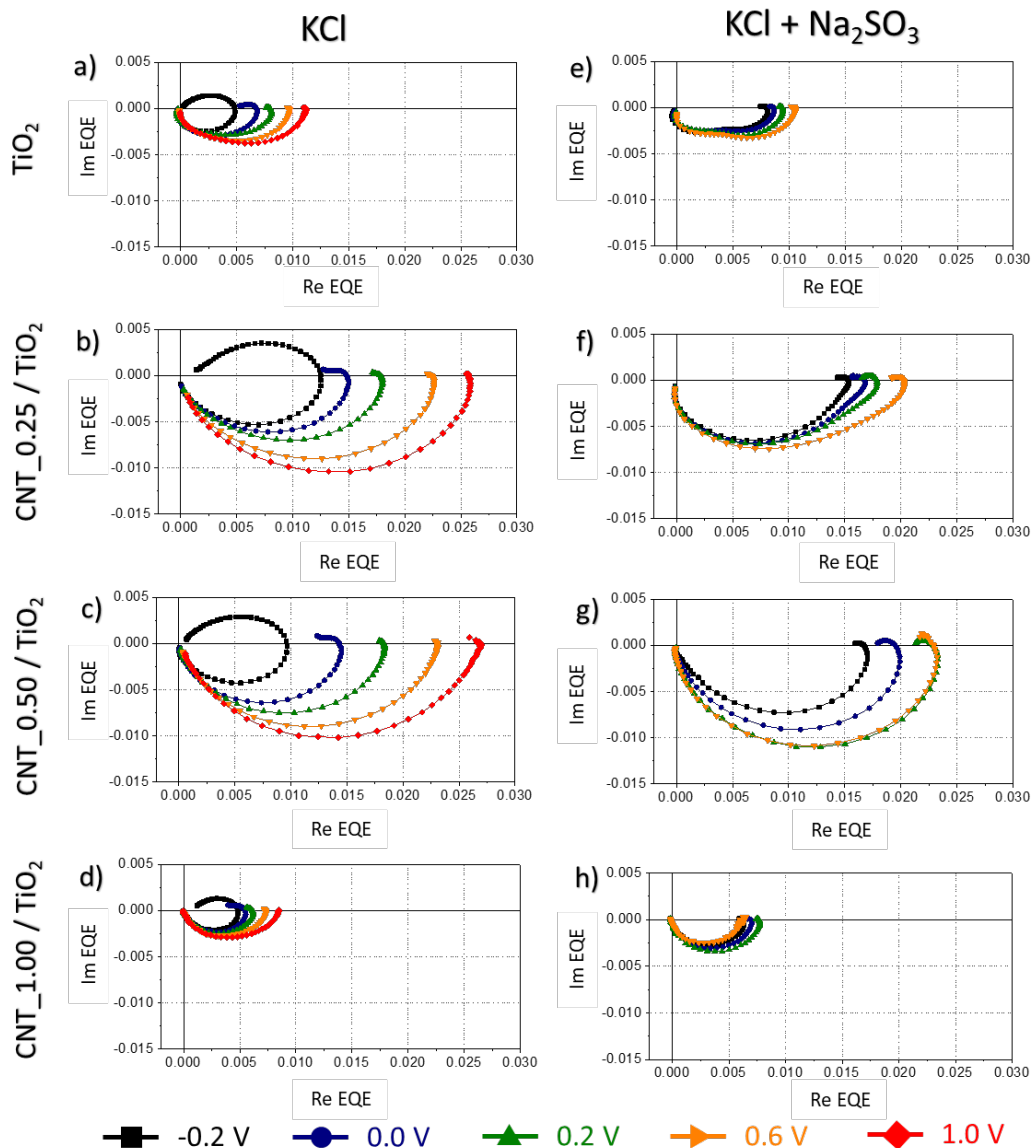
Otro hallazgo interesante, corresponde al valor de inicio de la fotocorriente en iluminación en presencia del colector de huecos (recuadro **Figura 4.8b**). En estas condiciones, la fotocorriente comienza alrededor de -0.45 V vs. Ag/AgCl para todos los electrodos. Este valor es aproximadamente 0.3 V más negativo con respecto al inicio de la fotocorriente en la solución sin sulfito (**Figura 4.6a**) y es cercano al valor de OCP observado en las soluciones sin sulfito. En presencia de un colector de huecos, la acumulación de estos portadores de carga en la superficie es despreciable, lo cual inhibe la recombinación y como consecuencia, la corriente positiva es medible a potencial más negativos.

Estos hallazgos ilustran el complejo equilibrio de procesos que determinan el rendimiento de los electrodos compuestos CNTs/TiO<sub>2</sub>. Para estos materiales, comúnmente se asume que una disminución de *bandgap* y una mejora en la absorción de luz están relacionadas con una mejora en el rendimiento fotoelectroquímico. Sin embargo, como sugiere este análisis, esta descripción simple podría llevar a asumir conclusiones incorrectas o bien a subestimar otros varios factores importantes como la separación y recolección de portadores de carga fotogenerados, el anclaje del nivel de Fermi y el equilibrio entre la transferencia de carga y la recombinación.

#### 4.1.4 Análisis mediante Espectroscopía de Fotocorriente con Intensidad Modulada (IMPS).

Para profundizar en el análisis anterior, se realizaron mediciones de IMPS empleando iluminación ultravioleta (360 nm). Como se describió en detalle en la [Sección 1.2.3.4](#), esta técnica es una herramienta poderosa para explicar en detalle los fenómenos involucrados en el rendimiento fotoelectroquímico de los electrodos [93]. Para este estudio, se analizaron los fotoánodos de TiO<sub>2</sub> y CNTs/TiO<sub>2</sub> utilizando una irradiancia fija (2.4 mW/cm<sup>2</sup>) y se varió el potencial externo (ver procedimiento experimental detallado en la [Sección 2.6.5](#)). Asimismo, las mediciones se realizaron en dos soluciones electrolíticas distintas: KCl (0,1 M) y KCl (0,1 M) + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,1 M), pH = 7. Al igual que en los experimentos presentados en la sección anterior, el Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> se empleó como un captador de huecos para minimizar la recombinación superficial y el desplazamiento de los bordes de banda. Los diagramas de Nyquist obtenidos se muestran en la **Figura 4.9**.

El análisis de las gráficas IMPS arroja interesantes resultados. Inicialmente, se puede observar que a -0,2 V en KCl (**Figura 4.9a-d**, cuadrados negros), se pueden distinguir dos semicírculos: uno de alta frecuencia en el cuarto cuadrante y uno de baja frecuencia en el primer cuadrante. El semicírculo en el primer cuadrante es apenas visible para 0 V (círculos azules) y desaparece a medida que el potencial externo aumenta a 0.2, 0.6 y 1.0 V.



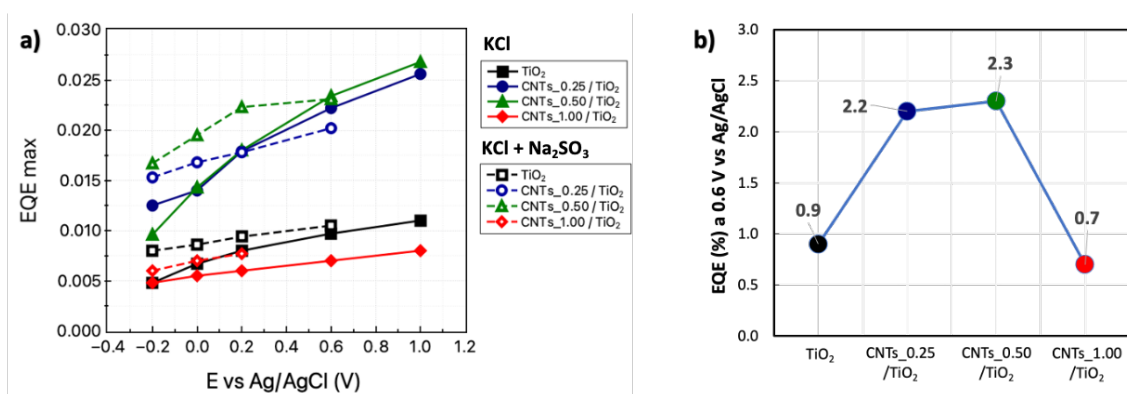
**Figura 4.9** Gráficas Nyquist normalizados, mostrando la componente real de la EQE (Re EQE) vs la componente imaginaria (Im EQE), para las mediciones IMPS a diferentes potenciales aplicados (V vs Ag/AgCl) para los cuatro electrodos. **a-d)** Medidas realizadas con KCl 0,1 M como electrolito, y **e-h)** en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,1 M como agente colector de huecos.

Como se describió en la [Sección 1.2.3.4](#), este semicírculo está asociado con la competencia entre la transferencia de huecos al electrolito y la recombinación superficial [93]. Luego, cuando la recombinación es mayor, el retroceso en la señal es mayor (en dirección al origen del eje de coordenadas). Por lo tanto, para potenciales más negativos que 0 V, la recombinación electrón-hueco limita considerablemente la respuesta fotoelectroquímica de los electrodos. Luego, a

medida que aumenta el potencial, el proceso de separación de cargas se vuelve cada vez más eficiente y la recombinación en la superficie es prácticamente insignificante.

Esta interpretación es sustentada por las mediciones realizadas en presencia del colector de huecos (**Figura 4.9e-h**). En estas condiciones, a potenciales tan bajos como -0,2 V, el semicírculo superior es imperceptible, lo que indica una extracción rápida de huecos de la superficie inhibiendo la recombinación. Luego, la separación de cargas se favorece y es posible medir valores de fotocorriente mayores. Estos resultados confirman las afirmaciones realizadas en la sección **4.1.3**. En la región de potencial de -0.4 a 0.0 V y en ausencia del colector de huecos, la recombinación superficial es dominante, mientras que a potenciales más positivos se favorece la separación de cargas a partir de un mayor doblaje de las bandas.

En este mismo sentido, resulta interesante analizar el valor de  $EQE_{max}$  para cada electrodo, dado el hecho que este parámetro se relaciona con la eficiencia de separación de cargas (cuando la recombinación superficial e interfásica no son consideradas) [96]. Como se detalló en la **Sección 1.2.3.4**, este valor puede obtenerse del intercepto a baja frecuencia con el eje Re EQE. Los valores extraídos para las mediciones tanto en KCl como en KCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> se resumen en la **Figura 4.10a**



**Figura 4.10 a)** Eficiencia cuántica externa ( $EQE_{max}$ ) obtenida a partir de la intercepción de baja frecuencia en las gráficas IMPS a diferentes potenciales externos vs. Ag/AgCl en KCl (líneas continuas) y KCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (líneas puntuadas). **b)** Comparación de la  $EQE_{max}$  (expresada en %) para los cuatro fotoelectrodos a 0.6 V vs. Ag/AgCl.

En todos los casos, el valor de  $EQE_{max}$  aumenta proporcionalmente con el incremento en el potencial externo aplicado, indicando una mejor separación de cargas. Para -0.2, 0.0 y 0.2 V, existe un aumento en el valor de  $EQE_{max}$  cuando se agrega Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> al electrolito, mientras que a

0.6 V no hay cambio en el valor de  $EQE_{max}$  en presencia del colector de huecos. Por lo tanto, en este potencial, el rendimiento del electrodo no está limitado por recombinación superficial, sino por la capacidad de separación de cargas del electrodo en su interior.

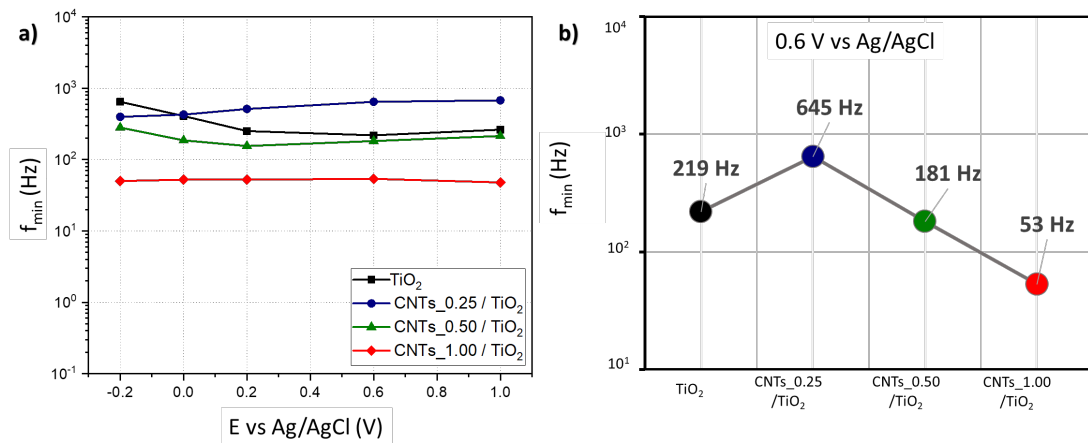
En estos materiales, dicho proceso de separación de cargas puede lograrse mediante dos mecanismos principales: (i) a través de la capa de carga espacial dentro de la película de  $TiO_2$ , o (ii) en la interfase entre los CNTs y  $TiO_2$  donde los CNTs pueden extraer electrones (o huecos) [95]. Por lo tanto, ambas posibilidades deben considerarse al interpretar los resultados de IMPS.

La **Figura 4.10b** muestra el valor de EQE máxima para los cuatro electrodos a 0.6 V, demostrando que la inclusión de CNTs aumenta considerablemente la separación de cargas, siendo 2.5 veces mejor para CNTs\_0.25/ $TiO_2$  en comparación con el electrodo de  $TiO_2$ . Sin embargo, un aumento en el contenido de CNTs no conduce a una mayor eficiencia: para CNTs\_0.50, el valor de  $EQE_{max}$  es el mismo que para CNTs\_0.25 (2.3 % frente a 2.2 %), y para CNTs\_1.00 se observa una disminución drástica en la EQE.

Estos resultados contradicen la suposición común de que el papel principal de los nanotubos de carbono (CNTs) en los electrodos de CNTs/ $TiO_2$  es mejorar la eficiencia de separación de cargas en su interfase a partir de una mayor recolección de los electrones fotogenerados [256]. Como se describió anteriormente, el aumento en el contenido de CNTs conduce a capas más delgadas de  $TiO_2$ .

Luego, dado que la separación de electrones y huecos en el  $TiO_2$  está gobernada por el campo eléctrico en la región de carga espacial [41], se esperaría una mejor extracción de electrones por parte de los CNTs, ya que están más cerca de la capa de carga espacial de  $TiO_2$ . Sin embargo, esta hipótesis solo se respalda en que los CNTs disminuyen la resistencia de separación de cargas del electrodo, y no tiene en cuenta que otros parámetros como la capacitancia de los CNTs o la recombinación en el *bulk* pueden estar influenciadas por la cantidad de CNTs presente.

Para analizar en mayor detalle estos fenómenos, se extrajo el valor de la constante de tiempo de la celda fotoelectroquímica ( $\tau$ ) a partir de la frecuencia correspondiente al mínimo del semicírculo en el IV cuadrante ( $f_{min}$ ) del IMPS. Como se detalló en la [Sección 1.2.3.4](#), esta constante contiene información de la carga y descarga del electrodo, y por tanto depende tanto de la resistencia al transporte de cargas como de la capacitancia del electrodo [93]. Los valores de  $f_{min}$  obtenidos a partir de los espectros IMPS a varios potenciales en KCl 0.1 M se muestran en la **Figura 4.11**.



**Figura 4.11 a)** Frecuencia mínima ( $f_{\min}$ ) en función del potencial aplicado y **b)**  $f_{\min}$  a 0,6 V vs Ag/AgCl para los cuatro fotoelectrodos analizados.

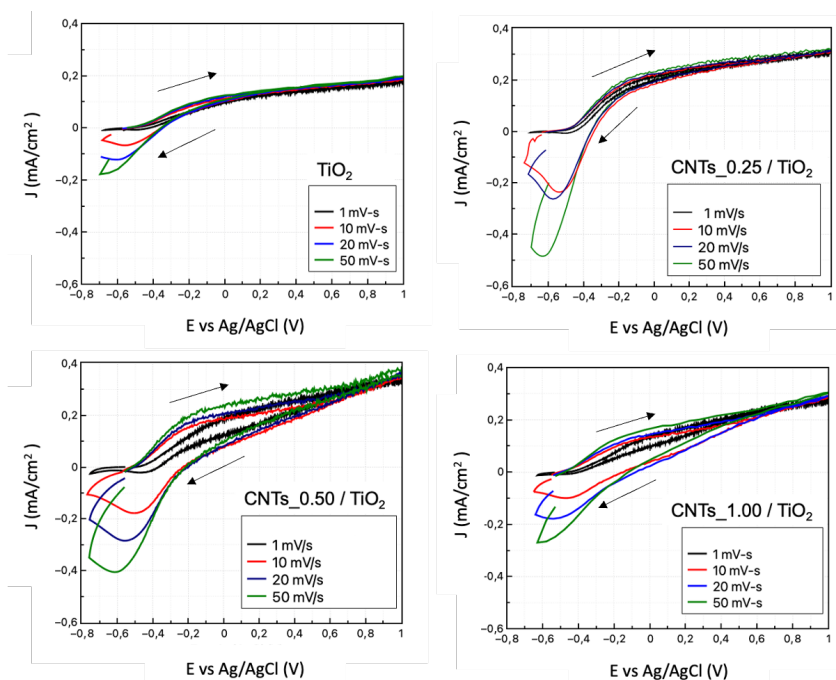
A potenciales más negativos que 0,2 V, se observan variaciones en la constante de tiempo para los diferentes fotoelectrodos. Como se ha resaltado anteriormente, en esta región de potencial la recombinación juega un papel prominente. Por lo tanto, la constante de tiempo observada puede incluir una competencia entre el transporte de electrones y la recombinación superficial, lo que hace que el análisis preciso sea complejo. Sin embargo, a potenciales más positivos, la constante de tiempo es independiente del potencial (0.2-1.0 V), y se puede obtener una interpretación más precisa en este rango.

A 0.6 V se puede observar cómo el valor de la constante de tiempo aumenta para los  $\text{CNTs}_{0.25}/\text{TiO}_2$  en comparación con el  $\text{TiO}_2$  (**Figura 4.11b**). Ello indica una mejor extracción y transporte de electrones desde el  $\text{TiO}_2$  hacia el contacto trasero del electrodo cuando existe una pequeña cantidad de CNTs. Este resultado respalda la hipótesis generalizada de que los CNTs funcionan como colectores de los electrones fotogenerados, permitiendo un transporte más rápido y disminuyendo la recombinación en las numerosas fronteras de grano del semiconductor [246,257–259].

Sin embargo, con el aumento en la cantidad de CNTs se genera una disminución en la velocidad de carga y descarga del electrodo. Dado el hecho de que la constante de tiempo corresponde al producto de la resistencia de la celda ( $R_{\text{cell}}$ ) y la capacitancia de la interfase fotoelectrodo/electrolito ( $C_{\text{int}}$ ) [260], si hay un aumento significativo en la capacitancia, la disminución en la resistencia podría no dominar la constante de tiempo, y por tanto un aumento de capacitancia traería como resultado una disminución en el valor de la constante.

En este aspecto, es conocido que los nanotubos de carbono actúan como condensadores de doble capa eléctrica debido a su gran área superficial activa. En otras palabras, estos materiales son capaces de acumular carga, lo cual les confiere un elevado carácter capacitivo cuando se encuentran en contacto con una solución electrolítica [261]. De igual modo, en composites CNTs-TiO<sub>2</sub>, también se ha encontrado un comportamiento capacitivo cuando la capa de TiO<sub>2</sub> es lo suficientemente delgada [262].

Para comprender el papel de la capacitancia de los CNTs, se realizaron voltamperometrías cíclicas en función de la velocidad de barrido para los cuatro electrodos iluminados. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.12**. La capacitancia de cada electrodo se puede evaluar a partir del análisis de la histéresis de las curvas en función de la velocidad de barrido. Luego, del análisis de las CV para los cuatro electrodos, se puede identificar que el TiO<sub>2</sub> y la muestra de CNTs\_0.25/TiO<sub>2</sub> no muestran un comportamiento capacitivo significativo (la histéresis de las curvas es mínima, y no se nota un aumento de esta en función de la velocidad de barrido). Sin embargo, cuando la cantidad de CNT se incrementa a 0.50 y 1.00, la histéresis del CV aumenta con la velocidad de barrido, lo que es típico del comportamiento pseudo capacitivo [262]. Por lo tanto, estos resultados sugieren que el aumento en el contenido de CNTs aumenta la capacitancia interfasial del electrodo.



**Figura 4.12** Voltamperogramas en iluminación (lámpara de Xe, 100 mW/cm<sup>2</sup>) y a varias velocidades de barrido para los cuatro electrodos estudiados.

Luego, estos resultados refuerzan la hipótesis de que los CNTs actúan como colectores de carga, pero no son selectivos a electrones o huecos. La probabilidad de la captura de huecos se vuelve más significativa para una mayor relación CNTs-TiO<sub>2</sub> debido a que la capa de TiO<sub>2</sub> es más delgada y por tanto los huecos fotogenerados en la superficie tienen más probabilidad de ser captados por la red de CNTs, promoviendo la recombinación en el *bulk* del electrodo.

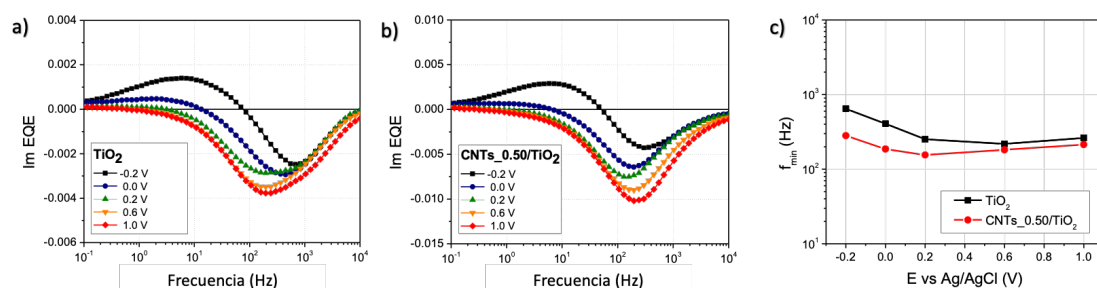
Un aspecto interesante de este análisis es el hecho de que el tiempo de carga y descarga del material con comportamiento fotoelectroquímico óptimo (CNTs\_0.50/TiO<sub>2</sub>) es menor que para el electrodo de TiO<sub>2</sub> compacto. Luego, la menor resistencia al transporte electrónico en este material no parece ser la causa fundamental de su mejor rendimiento. Entonces, ¿cuál es el rol fundamental de los CNTs que dan lugar a esta respuesta fotoelectroquímica mejorada? En la siguiente sección se analizan en detalles las constantes de tiempo de la celda para ambos electrodos en búsqueda de explicar el mecanismo de la observada mejora fotoelectroquímica.

#### **4.1.4.1 Mecanismo de separación de cargas**

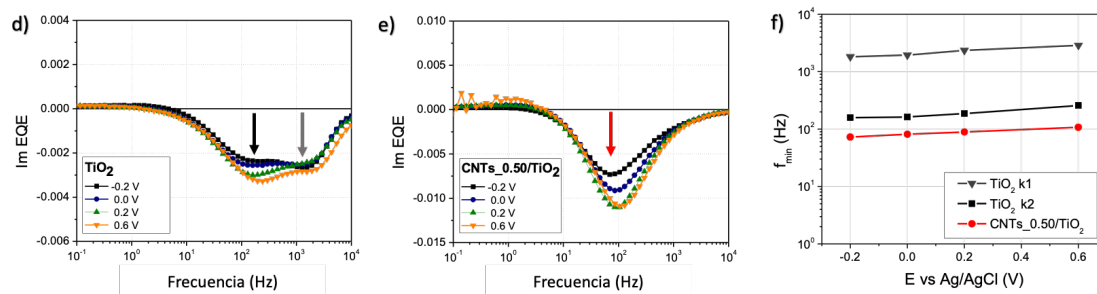
La **Figura 4.13** muestra los gráficos Cole-Cole ( $I_m$  (EQE) en función de la frecuencia de modulación tanto en KCl como KCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) así como el valor de frecuencia mínima extraído de los mismos para el electrodo de TiO<sub>2</sub> y el electrodo con una cantidad óptima de nanotubos (CNTs\_0.50/TiO<sub>2</sub>). Los gráficos muestran las mediciones tanto en ausencia de colector de huecos (KCl) como en presencia de este (KCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

En ausencia del colector de huecos, los espectros para ambos electrodos son bastante similares (**Figura 4.13a, b**). De igual modo, la dependencia de la constante de tiempo con el potencial es análoga para ambos electrodos: disminuye en el rango de potencial de -0.2 a 0.2 V y luego permanece constante a potenciales más positivos. Asimismo, el valor de la constante es ligeramente menor para el electrodo de CNTs/TiO<sub>2</sub> en comparación con el TiO<sub>2</sub> (**Figura 4.13c**).

## KCl



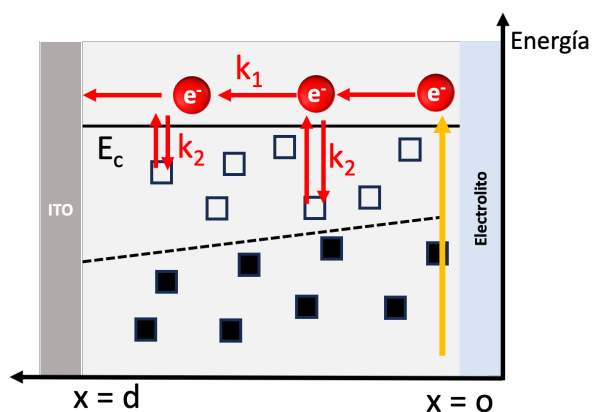
## KCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>



**Figura 4.13** Componente imaginario de la respuesta IMPS en función de la frecuencia de la modulación para el electrodo de TiO<sub>2</sub> y el de CNTs\_0.50 / TiO<sub>2</sub> en KCl (**a, b**) y KCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (**d, e**). También se muestran las constantes de tiempo correspondientes a la frecuencia mínima ( $f_{\min}$ ) en función del potencial externo aplicado en KCl (**c**) y KCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (**f**).

Por otro lado, se puede extraer información relevante del análisis en presencia del colector de huecos (**Figura 4.13d-f**). En primer lugar, para el TiO<sub>2</sub> aparecen dos señales, asociada cada una a una constante de tiempo ( $k_1$  y  $k_2$  en **Figura 4.13-f**). Sin embargo, para el electrodo de CNTs-TiO<sub>2</sub> solo se puede medir una señal (**Figura 4.13-f**).

La aparición de dos constantes de tiempo para el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado ha sido previamente descrita como resultado de dos mecanismos de transporte electrónico diferentes. La señal de alta frecuencia (indicado con una flecha negra en la **Figura 4.13d** y de cuyo valor mínimo se extra la constante de tiempo  $k_1$  (**Figura 4.13f**)), puede relacionarse con el transporte libre de trampas electrónicas hacia el contacto posterior del electrodo. Mientras tanto, la señal de baja frecuencia (flecha gris en **Figura 4.13d** y  $k_2$  en **Figura 4.13f**) se asocia con el transporte limitado por trampas. En este segundo caso, la constante de tiempo se relaciona con el equilibrio entre la captación de electrones en trampas y su liberación desde estas [178]. En la **Figura 4.14** se esquematizan ambos modos de transporte electrónico.

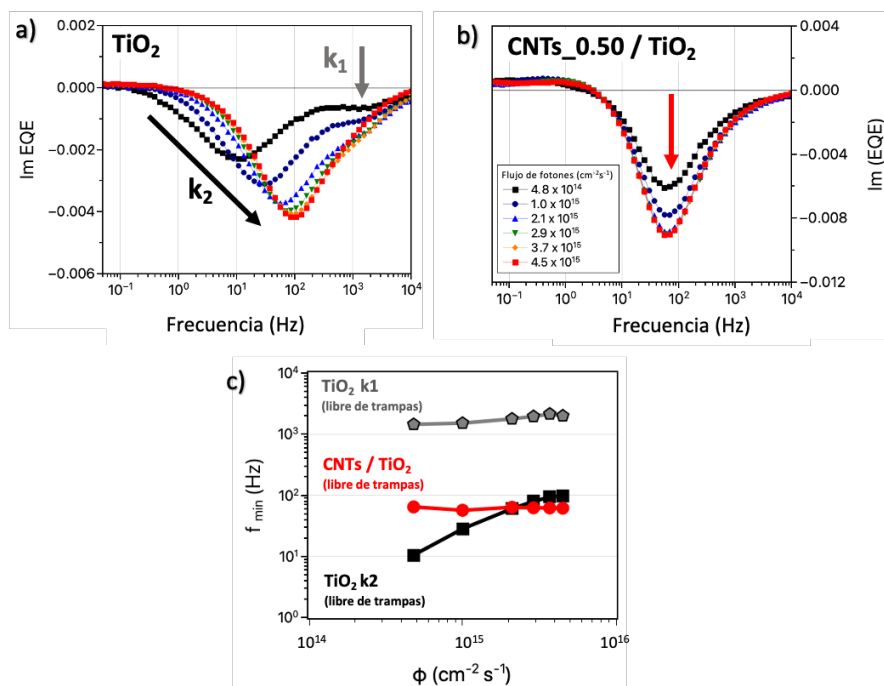


**Figura 4.14** Transporte electrónico a través de la banda de conducción en un electrodo nanoestructurado de dióxido de titanio. Los electrones se generan cerca de la superficie iluminada en contacto con el electrolito ( $x=0$ ) y son recolectados en el contacto posterior del electrodo ( $x=d$ ) a una velocidad constante. El transporte directo de electrones a través de la BC ocurre a una velocidad constante ( $k_1$ ). La presencia de trampas cercanas al nivel de Fermi (cuadros sin relleno) modula la captación y liberación de electrones con velocidad  $k_2$ . (Figura adaptada de Ref. [178])

Esta deconvolución de las dos constantes de tiempo debido a la presencia de un colector de huecos respalda la discusión anterior sobre la disminución de la tasa de recombinación. En presencia del colector de huecos, la ausencia de huecos atrapados cerca del nivel de Fermi impide la recombinación de los electrones atrapados en trampas. Por lo tanto, la liberación lenta de electrones de las trampas puede distinguirse y medirse en términos de una constante de tiempo diferente. Sin embargo, cuando se acumulan huecos cerca del nivel de Fermi (es decir, con solo KCl como electrolito), y si domina la recombinación (en la región de potencial de  $-0.2$  a  $0.2$  V), la constante de tiempo medida es similar a la constante libre de trampas. Mientras tanto, a potenciales más positivos, el transporte de electrones ocurre a través del mecanismo de atrapamiento-liberación en trampas, y la constante de tiempo observada es el resultado del tiempo promedio de eventos de atrapamiento-liberación en trampas [178,263].

La interpretación de que la  $k_1$  es independiente de trampas y  $k_2$  es función de ellas, puede corroborarse mediante el análisis IMPS a varias intensidades de iluminación (**Figura 4.15**). Para el  $\text{TiO}_2$  solo  $k_2$  depende de la intensidad de la luz incidente, aumentando su valor como función del aumento en la intensidad de la luz. La dependencia observada de  $k_2$  con la intensidad de la luz se atribuye al llenado de trampas más profundas cuando aumenta el flujo de fotones. Por lo

tanto, las trampas más superficiales determinan la cinética de transporte, y la velocidad observada es mayor [178].



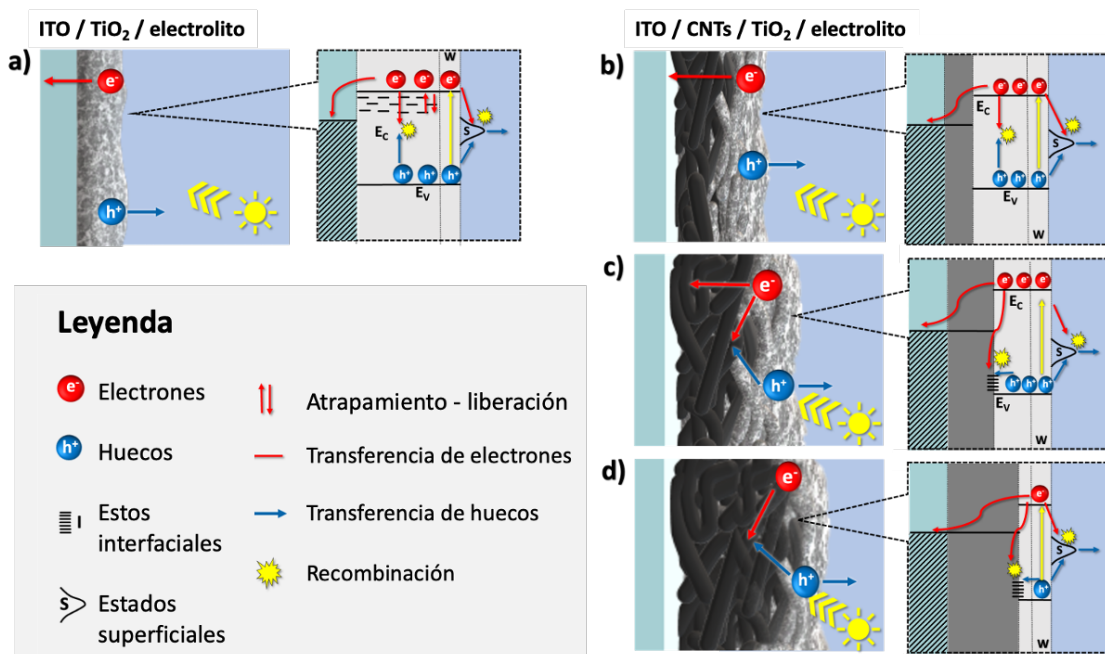
**Figura 4.15** Gráficos Cole-Cole con la componente imaginaria de EQE según la frecuencia para varios flujos fotónicos para **a)** TiO<sub>2</sub> y **b)** CNTs<sub>0.50</sub>/TiO<sub>2</sub> y **c)** Frecuencia mínima según la irradiancia para ambos materiales. Las mediciones se realizaron en KCl 0.1 M.

Por otro lado, en el electrodo de CNTs<sub>0.50</sub>/TiO<sub>2</sub>, no hay difusión limitada por trampas (la constante de tiempo es independiente del flujo de fotones). En este caso, los electrones fotogenerados son colectados por los CNTs, y la velocidad de recolección de carga está definida entonces por la capacitancia de los CNTs. Por lo tanto, la mejora en la separación y recolección de cargas lograda para este material óptimo puede relacionarse con una mejor difusión de huecos hacia el electrolito a través del TiO<sub>2</sub>. Dado que se inhibe el mecanismo limitado por trampas, la recombinación en los límites de grano del TiO<sub>2</sub> disminuye. Por lo tanto, más huecos pueden alcanzar la interfase TiO<sub>2</sub>/electrolito, lo que lleva al incremento observado en la fotocorriente.

En resumen, la **Figura 4.16** muestra un diagrama de bandas esquemático que ilustra los mecanismos propuestos de separación y recolección de cargas para **(a)** TiO<sub>2</sub> y **(b-d)** electrodos compuestos de CNTs/TiO<sub>2</sub> con diferente contenido de CNTs. En el caso del TiO<sub>2</sub>, el rendimiento del fotoelectrodo está determinado por un mecanismo de difusión controlado por trampas.

Mientras tanto, para los electrodos compuestos de CNTs/TiO<sub>2</sub>, los electrones son colectados en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub> y luego difunden a través de la red de CNTs hasta el contacto posterior del electrodo.

A medida que aumenta el contenido de CNTs, la capa de TiO<sub>2</sub> es más delgada, por lo que los estados electrónicos *intrabandgap* en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub> influyen en el proceso de separación de cargas. Estos estados están cerca de la Banda de Valencia de TiO<sub>2</sub> [51], por lo que pueden actuar como trampas para huecos, compitiendo con la difusión de huecos hacia el electrolito. En consecuencia, puede ocurrir una recombinación de electrones y huecos en los CNTs, disminuyendo la fotocorriente observada y explicando así el empeoramiento del rendimiento cuando el contenido de CNTs es demasiado alto.



**Figura 4.16** Esquemas de la dinámica de transferencia de cargas en iluminación para **a)** TiO<sub>2</sub>, **b)** CNTs\_0.25/TiO<sub>2</sub>, **c)** CNTs\_0.50/TiO<sub>2</sub> y **d)** CNTs\_1.00/TiO<sub>2</sub>. **W** corresponde a la capa de carga espacial, **EC** es la energía del borde de la banda de conducción y **EV** es la energía del borde de la banda de valencia.

## 4.2 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

En este capítulo se ha desarrollado un análisis detallado sobre cómo la proporción CNTs/TiO<sub>2</sub> modula las propiedades fotoelectroquímicas de estos fotoánodos. Se encontró que un aumento en el contenido de CNTs en las películas de ITO/CNTs trae como resultado que crezca una capa más delgada de TiO<sub>2</sub> cuando este semiconductor se deposita sobre ellos mediante CVD. Luego, tanto el contenido de CNTs como el espesor de la película de TiO<sub>2</sub> determinan las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de los electrodos.

Se puede concluir que la reducción del *bandgap* óptico se debe fundamentalmente a estados electrónicos introducidos en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub>, e influye considerablemente en las propiedades del material solo cuando la cantidad de CNTs es muy alta y el espesor del TiO<sub>2</sub> muy delgado. Asimismo, esta disminución no contribuye significativamente al rendimiento fotoelectroquímico del compuesto. Por el contrario, la ligera reducción del ancho de banda observada para un alto contenido de CNTs está asociada a los mencionados estados *intragap* que actúan en este caso como trampas de huecos, disminuyendo la fotocorriente generada por el material.

De igual modo, el análisis mediante IMPS demostró que la mejora del rendimiento de los compuestos de CNTs/TiO<sub>2</sub> para una cantidad óptima de CNTs no está relacionada con una extracción y transporte más rápido de electrones, como comúnmente se asume. En este caso, el grosor de la capa de TiO<sub>2</sub> y la alta capacitancia química de los CNTs determinan la separación de cargas. En consecuencia, se logra un rendimiento óptimo debido al equilibrio entre la recolección de electrones por los CNTs, la recombinación en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub> y la transferencia de huecos a la solución.

Finalmente, se concluye que la introducción de CNTs cambia el mecanismo de separación y recolección de cargas fotogeneradas. Mientras que para el TiO<sub>2</sub> el rendimiento está gobernado por la difusión limitada por trampas, para los electrodos CNTs/TiO<sub>2</sub> se observa un mecanismo de separación independiente de trampas, lo que se traduce en una mejor transferencia de huecos al electrolito y un mejor rendimiento fotoelectroquímico.

En resumen, este estudio demuestra la importancia del análisis exhaustivo de todas las propiedades estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas en electrodos compuestos como el del caso de estudio. De esta manera, es posible comprender en detalle qué parámetros son

determinantes para el rendimiento de estos, y se pueden enfocar los esfuerzos posteriores en la dirección correcta.

---

Los resultados obtenidos en este estudio fueron presentados en el siguiente artículo, enviado a *Catalysis Today* que se encuentra en proceso de revisión por los editores de la revista.

F.J Peón - Díaz, J.C Expósito-Gálvez, R. Segura del Río, R. Henríquez, J. A Anta, G. Oskam. *Exploring the charge carrier dynamics in carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites for water photooxidation.*

---

## Capítulo 5 FOTOÁNODOS DE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON

### CARBONO. ANÁLISIS ESTRUCTURAL, ÓPTICO Y FOTOELECTROQUÍMICO.

---

En la [Sección 1.3.3](#) se analizaron varios de los más recientes intentos de añadir átomos de carbono como dopante en los fotoánodos de TiO<sub>2</sub>. El propósito de esta estrategia va dirigido a mejorar la absorción luminosa del semiconductor en la zona visible del espectro electromagnético. Como se mencionó, existen pocos reportes donde el dopaje se realice directamente "in situ" y en la mayoría de los casos el dopante se introduce en un segundo paso sintético.

Por otra parte, en el capítulo previo se describió cómo la síntesis empleada en este estudio conduce a la formación de películas de TiO<sub>2</sub> con cierto contenido de carbono. Este proviene de la descomposición del complejo precursor, y parece introducirse como dopante en la estructura cristalina del semiconductor.

Luego, en este capítulo se presenta un análisis más detallado del rol de del carbono dopante en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas de las películas obtenidas.

## 5.1 PELÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> CON DIFERENTE CONTENIDO DE CARBONO

Como se ha discutido con anterioridad, el dopaje de los materiales semiconductores es beneficioso pues permite introducir estados electrónicos que inducen una mayor absorción luminosa, separación de cargas y nuevos sitios activos en la superficie [25]. Sin embargo, un exceso de dopante puede ser perjudicial, pues estos nuevos estados electrónicos pueden ser responsables de una recombinación aumentada. Luego, modular la cantidad de dopante es primordial en aras de lograr un rendimiento óptimo del fotoelectrodo [28].

En ese sentido, en este estudio se analizó la influencia de añadir una fuente de carbono durante la síntesis CVD del TiO<sub>2</sub>. En este caso se empleó acetileno y se varió su cantidad para aumentar la cantidad de carbono en el TiO<sub>2</sub> obtenido. Dos cantidades fueron empleadas (5 y 10 sccm) y el gas fue añadido durante el crecimiento del TiO<sub>2</sub> (ver detalles en la sección experimental). Por otra parte, como el TiO<sub>2</sub> obtenido en condiciones basales ya contiene carbono proveniente de la descomposición del tetraisopropóxido de titanio (IV), se estudió el efecto de eliminar el mismo mediante un tratamiento posterior en atmósfera de oxígeno.

Las muestras estudiadas se resumen a continuación:

Fotoelectrodo	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> añadido	Tratamiento posterior
TiO <sub>2</sub>	-	-
TiO <sub>2</sub> _C05	5 sccm	-
TiO <sub>2</sub> _C10	10 sccm	-
TiO <sub>2</sub> _O <sub>2</sub>	-	O <sub>2</sub> , 500°C; 30 min

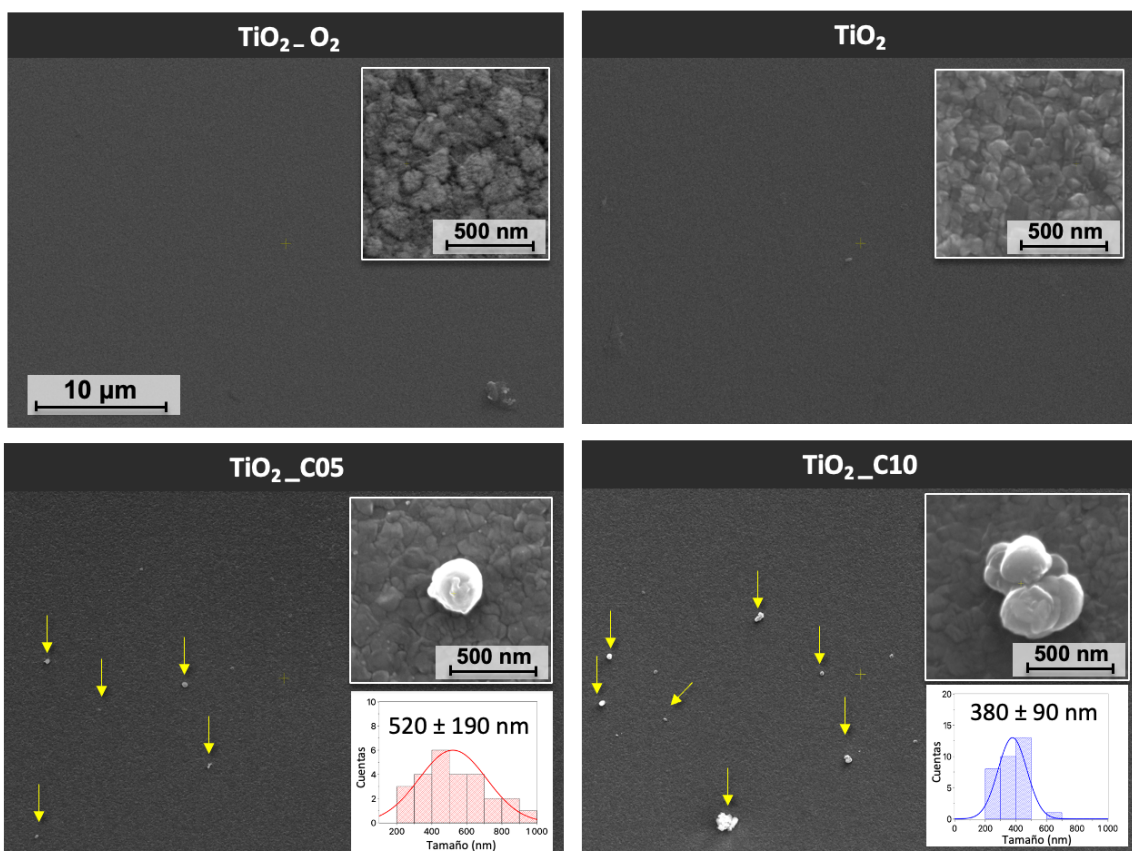
### 5.1.1 Propiedades morfológicas y estructurales

En primera instancia, las películas de TiO<sub>2</sub> se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), así como mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). Las imágenes obtenidas en el primer caso se resumen en la **Figura 5.1**.

En el caso de la muestra de TiO<sub>2</sub>, la superficie exhibe una estructura granular de poliedros cristalinos del semiconductor, como es típico del TiO<sub>2</sub> obtenido mediante métodos de deposición CVD. Luego, la muestra oxigenada (TiO<sub>2</sub>\_O<sub>2</sub>) presenta cambios estructurales

importantes, siendo la morfología de los cristales menos definida y con una estructura mucho más granular. Este cambio puede estar modulado por el calentamiento, que propicia la reestructuración de los cristales en la superficie, donde las facetas cristalinas se disuelven para dar lugar a estructuras granulares [264].

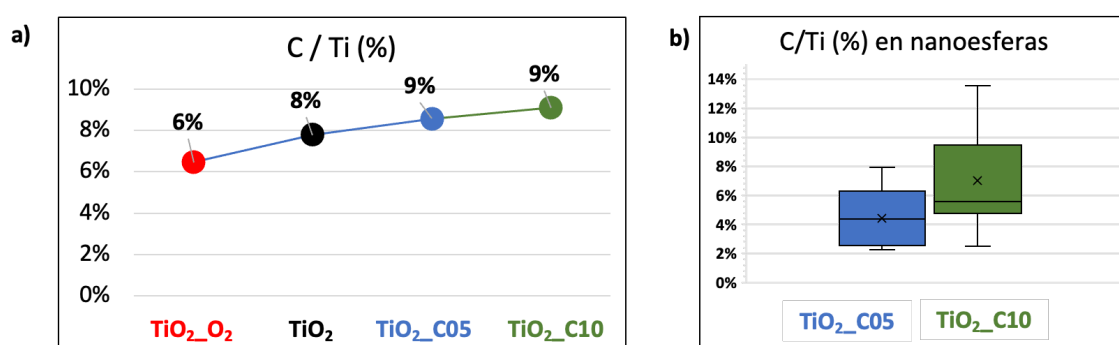
Por otro lado, en el caso de las muestras sintetizadas en presencia de carbono adicional, se forman estructuras en forma de nanoesferas en la superficie. La dispersión de tamaños, así como el tamaño promedio varía según la cantidad de acetileno empleado, siendo  $520 \pm 190$  para 5 sccm de acetileno y  $380 \pm 90$  nm para 10 sccm de acetileno (ver gráficos de distribución insertados en **Figura 5.1**).



**Figura 5.1** Micrográficas SEM de la superficie de las películas de  $TiO_2$  obtenidas en diferentes condiciones. Los recuadros muestran imágenes a mayor magnificación con detalles superficiales. En el caso de las muestras con carbono adicional, las microesferas superficiales formadas se señalan con flechas amarillas, y sus diámetros se resumen en histogramas insertos en la figura.

Es de suponer que estas esferas formadas en la superficie estén compuestas de carbono y dióxido de titanio. En este caso, aparentemente existe un exceso de carbono (en ambos casos) el cual se acumula en la superficie de la película y da lugar a la nucleación de estas esferas. El aumento en la cantidad del precursor de carbono 5 a 10 sccm da lugar a una mayor nucleación de estas, lo cual se refleja en la mayor densidad de esferas en la superficie del material, así como a la mono dispersión de tamaños.

Para analizar en detalle la composición atómica superficial se realizó un análisis EDX de cada película (**Figura 5.2a**). De igual modo, se inspeccionó la composición de varias nano esferas. La dispersión de los datos medidos se muestra en la (**Figura 5.2b**).



**Figura 5.2** Relación porcentual atómica C/Ti en **a)** un área amplia de las cuatro muestras y **b)** en las nano esferas formadas en la superficie de las muestras donde se empleó un exceso de carbono.

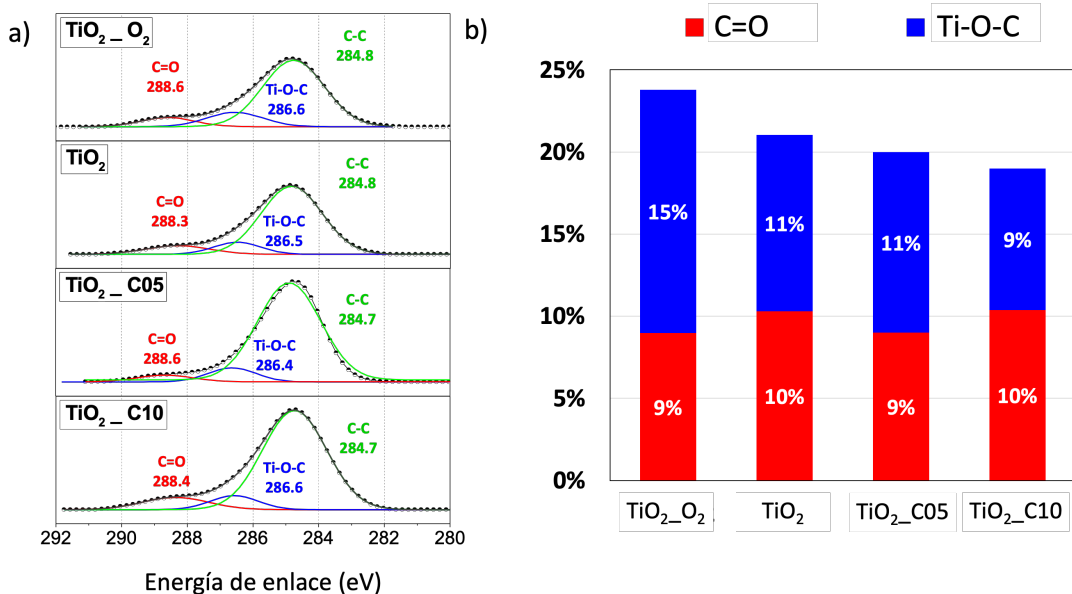
Del análisis de composición de las muestras se puede extraer información valiosa. En primer término, el aumento en la cantidad de carbono presente como dopante entre la muestra de TiO<sub>2</sub> y aquellas donde se usó un exceso de precursor de carbono es prácticamente despreciable (de 8 a 9%). Por ende, la adición de un exceso de carbono no tiene una influencia directa en aumentar el dopaje de la película.

Ello permite explicar la formación de las esferas superficiales. Dado que el carbono excedente no se incluye como dopante en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> formado, se acumula en la superficie de la película, dando lugar a centros de nucleación para el crecimiento de las observadas nano esferas de TiO<sub>2</sub>. Esta suposición queda reafirmada en el hecho de que las esferas formadas contienen un mayor porcentaje de carbono para la muestra de TiO<sub>2</sub>\_C10 en comparación con la de TiO<sub>2</sub>\_C05 (**Figura 5.2b**). Resultados muy semejantes, donde se encontró

que el exceso de carbono durante el dopaje de nanotubos de titanio (TNT), se acumula en forma de partículas de carbono en la superficie de estos [166].

Por otro lado, la muestra tratada posteriormente con oxígeno ( $\text{TiO}_2\text{-O}_2$ ) presenta una disminución en la cantidad de carbono en comparación con el resto, lo cual puede asociarse con la remoción del carbono superficial. Sin embargo, esta muestra aún contiene carbono (6% C/Ti), el cual se puede asociar a aquel presente como dopante en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Estudios previos reportan que este tipo de carbono solo logra eliminarse con tratamientos térmicos por encima de los  $800^\circ\text{C}$  [56].

Para analizar en mayor detalle la naturaleza del carbono dopante, y la presencia de vacancias de oxígeno, se realizó un análisis XPS de la superficie de los cuatro electrodos. En la **Figura 5.3a** se muestra la deconvolución de la señal de C1s. En todos los casos, la señal se compone de tres señales: una a 284 eV que corresponde a los enlaces C-C [30], una segunda señal como hombro, y máximo en 286 eV que corresponde a enlaces O-C [227] y se asocia a la presencia de carbono en posiciones intersticiales en la red de  $\text{TiO}_2$  y una tercera señal con máximo en 288 eV, que corresponde a enlaces tipo C=O y ha sido previamente identificada como carbono adsorbido en la superficie del  $\text{TiO}_2$  [227].



**Figura 5.3 a)** Espectro XPS de la señal de C1s para las cuatro películas estudiadas. Se indica la deconvolución de señales en cada caso, así como la energía correspondiente al centro del pico.

**b)** Porcentaje relativo de la señal de C1s que corresponde a la señal de los enlaces C=O (barras rojas) y Ti-O-C (barras azules).

Luego, de este análisis se deduce que todas las muestras fabricadas contienen carbono como dopante, pero no como sustituyente de átomos de oxígeno, **sino como carbono ocupando posiciones intersticiales**. La presencia de carbono adsorbido en la superficie disminuye cuando la muestra de TiO<sub>2</sub> es tratada en presencia de oxígeno, lo cual se demuestra en la disminución del porcentaje relativo de la señal C=O con respecto al total de la señal de C1s (**Figura 5.3b**). Así mismo, se puede notar que en esta muestra oxigenada el porcentaje de carbono en posiciones intersticiales prima sobre el carbono adsorbido en la superficie de la muestra.

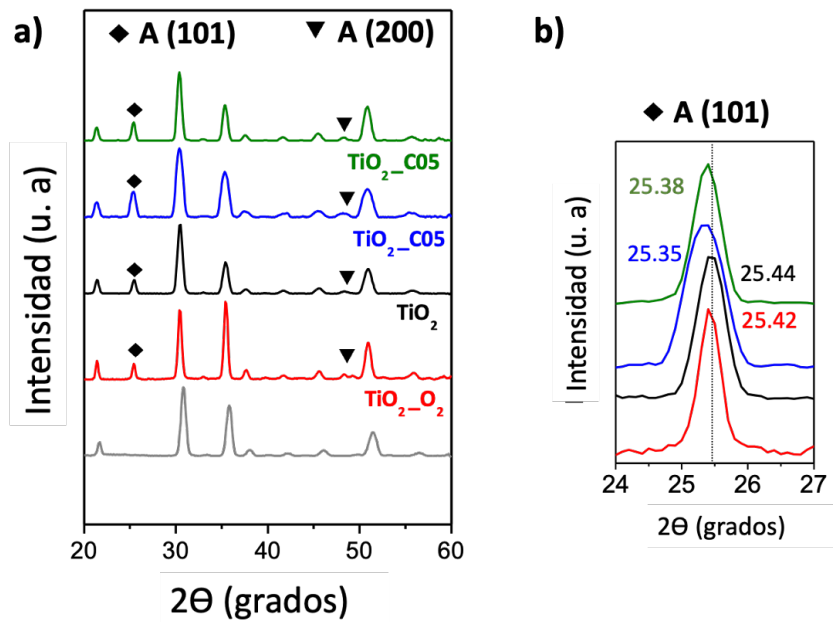
Con respecto a las muestras que se prepararon adicionando acetileno en el proceso de síntesis de TiO<sub>2</sub>, la relación entre carbono superficial e intersticial es semejante a la de TiO<sub>2</sub> para la muestra TiO<sub>2</sub>\_C05, mientras que para la muestra de TiO<sub>2</sub>\_C10 se evidencia una mayor cantidad de carbono superficial, lo cual se corrobora en el mayor % relativo de la señal Ti-O-C con respecto a la señal C=O (**Figura 5.3b**).

Estos resultados refuerzan el análisis previamente desarrollado a partir de las mediciones de EDX. A partir de la combinación de estos análisis, se puede afirmar que el carbono resultante de la descomposición del tetraisopropóxido de titanio se incluye como dopante en la película de TiO<sub>2</sub> formada, ocupando posiciones intersticiales. De igual modo, parte del carbono se adsorbe en la superficie del semiconductor. Finalmente, se puede afirmar que un aumento en la cantidad de carbono en la síntesis no conlleva a un mayor grado de dopaje, sino que implica la adsorción de carbono en la superficie, el cual actúa como centro de nucleación para las microsferas de TiO<sub>2</sub>-C.

Para analizar en más detalle la estructura cristalina de los materiales, se realizaron análisis de difracción de rayos X de las cuatro muestras (**Figura 5.4a**). Las cuatro muestras están constituidas por anatasa, siendo posible identificar claramente dos señales correspondientes a esta fase, asociadas a los planos (101) y (200) ubicados a 25.4° y 48.5° respectivamente.

En la **Figura 5.4b** se muestra ampliada la región entre 34 y 27 grados. Para las muestras con un exceso de carbono, el pico correspondiente a los planos (101) se desplazó ligeramente a un menor grado en comparación con el TiO<sub>2</sub>. Esto podría ser causado por la mayor presencia de carbono dopante en la red cristalina del TiO<sub>2</sub> [52]. El mayor radio atómico del carbono provoca que su presencia en la red cristalina genere distorsiones en la misma, dando lugar a cambios en

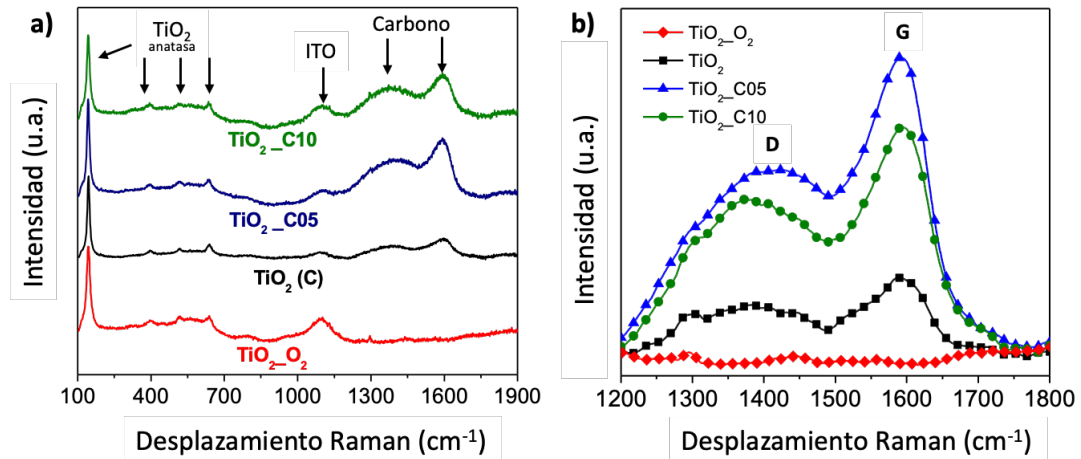
los parámetros de la red, que se traducen en el desplazamiento observado de los picos en el XRD.



**Figura 5.4 a)** Difractogramas de Rayos X de las cuatro muestras estudiadas. Se muestra el espectro del ITO como referencia. Asimismo, se identifican las dos señales correspondientes a los planos 101 y 222 de la fase anatasa (A) del TiO<sub>2</sub>. **b)** Aumento de la señal asociada a los planos 101, con los respectivos valores del centro del pico.

Por otra parte, no se aprecia desplazamiento en la señal de los planos (101) al tratar el TiO<sub>2</sub> con un exceso de oxígeno. Este resultado es entendible al considerar que el tratamiento térmico a la temperatura empleada (500°C) solo elimina el carbono de la capa superficial, no así el carbono presente en posiciones intersticiales en zonas interiores del semiconductor. [56].

Para estudiar en más detalle la relación entre la presencia de carbono y la estructura de las muestras, se llevaron a cabo análisis micro-Raman de su superficie (**Figura 5.5**). En todos los casos se pueden identificar los modos de vibración típicos de la anatasa: 144 cm<sup>-1</sup> (Eg); 399 cm<sup>-1</sup> (B1g); 519 (A1g + B1g) y 639 (Eg) [265]. Estos resultados se encuentran en concordancia con los Difractogramas de rayos X.



**Figura 5.5 a)** Espectro Raman de las películas de  $\text{TiO}_2$  preparadas. Las principales señales encontradas se identifican en cada caso. **b)** Acercamiento a las bandas D y G de carbono amorfo.

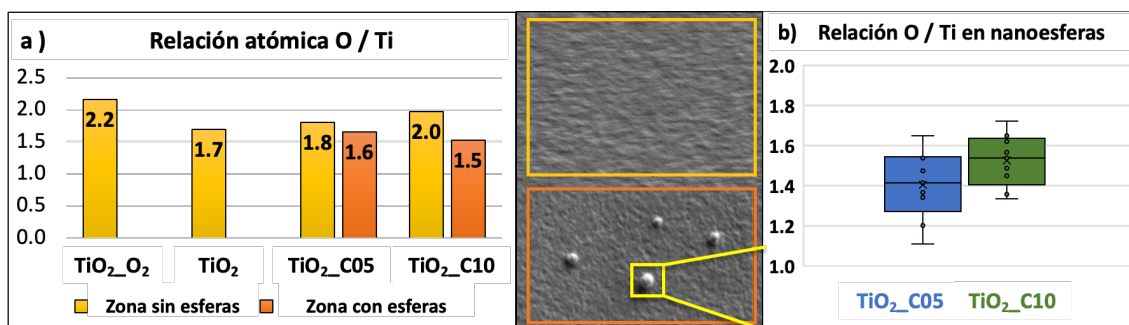
De igual modo, es posible identificar la presencia de carbono partir de las dos bandas características D y G (**Figura 5.5b**). En el  $\text{TiO}_2$  ambas bandas son anchas y de baja intensidad, indicando la presencia de carbono amorfo en la estructura. Luego, para las muestras con un exceso de carbono aparecen señales más claras e intensas, en este caso relacionadas con la presencia de las nano esferas de C-  $\text{TiO}_2$  en la superficie. Por último, en la muestra de  $\text{TiO}_2$  expuesta a una corriente de oxígeno, no aparecen las mencionadas señales.

Estos resultados refuerzan las hipótesis previamente planteadas. Dado que las señales Raman están asociadas a vibraciones de enlaces  $\text{sp}^2$  y  $\text{sp}^3$  entre átomos de carbono, las bandas poco intensas en el  $\text{TiO}_2$  indican que además del carbono sustituyente e intersticial, también existen formaciones de carbono amorfo adsorbidas en la superficie del material. Luego, en presencia de mayor cantidad de carbono durante la síntesis, estas aglomeraciones de carbono amorfo son las responsables del crecimiento de las nano esferas observadas. Por último, en el material sometido al tratamiento térmico en presencia de  $\text{O}_2$ , se elimina todo el carbono absorbido y solo permanece el carbono presente en la red cristalina del material en zonas internas, por lo cual no existe señal Raman asociada a carbono.

#### 5.1.1.1 Presencia de defectos de oxígeno

Como se discutió en el Capítulo 1, en la ingeniería de semiconductores para la fotoelectrólisis de agua la introducción de vacancias de oxígeno es deseable para mejorar la movilidad electrónica en el material [266]. Por ende, resulta también importante comprender qué efecto tiene la

introducción de átomos de carbono en la presencia de vacancias de oxígeno en el material. El análisis elemental de la superficie mediante EDX permite arribar a algunas conclusiones al respecto (**Figura 5.6**).



**Figura 5.6 a)** Relación oxígeno / titanio obtenido a partir del análisis EDX de una región superficial de las muestras (análisis a 2kV) en dos zonas diferentes: dónde no se observan nano esferas de TiO<sub>2</sub>-C (barras amarillas) y aquellas donde existe una presencia importante de esferas en la superficie (barras naranjas). **b)** Análisis puntual en las nano esferas de TiO<sub>2</sub>-C formadas en la superficie de las muestras donde se adicionó una fuente adicional de carbono durante la síntesis.

La superficie de las películas de TiO<sub>2</sub> se analizó de manera puntual en diferentes zonas, usando un haz de baja energía (2kV) para obtener información de la zona más superficial de las muestras. Primeramente, se analizó la composición de zonas donde no se observan aglomeraciones superficiales de esferas de TiO<sub>2</sub>-C (barras amarillas en **Figura 5.6a**). De igual modo, se inspeccionó aquellas zonas donde se observa una clara presencia de estas esferas (barras naranjas en **Figura 5.6a**). En el caso de las muestras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> no existen tales formaciones, por lo cual no se colectó información al respecto.

Si bien el análisis EDX da información semicuantitativa sobre la composición superficial del material, los resultados permiten observar claras tendencias. En todas las muestras con carbono como dopante (TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-C05 y TiO<sub>2</sub>-C10) la relación estequiométrica Ti-O es del tipo TiO<sub>2-x</sub>, donde x varía entre 0.5 y 0.0 según la zona y el material analizado.

La deficiencia en oxígeno está relacionado en este caso a la presencia de carbono como dopante que influencia la existencia de defectos tales como vacancias de oxígeno (Vo) y átomos de Ti<sup>3+</sup> en la red cristalina [267]. Luego, mientras más cercano es el valor de x a 0,5, mayor es la presencia de estos defectos.

Es interesante el hecho de que, para la muestra de mayor cantidad de carbono ( $\text{TiO}_2\text{-C10}$ ), en las zonas donde existe alta densidad de esferas, el valor de  $x$  es el más alto (0.5), mientras que, en esa misma muestra, en las zonas donde no se acumula carbono la estequiometría  $\text{Ti-O}$  es 1:2. De igual modo, el análisis puntual de las nano esferas tanto en la muestra de  $\text{TiO}_2\text{-C05}$  como  $\text{TiO}_2\text{-C10}$  indica marcadas deficiencias en la presencia de oxígeno ( $0.3 < x < 0.8$ ).

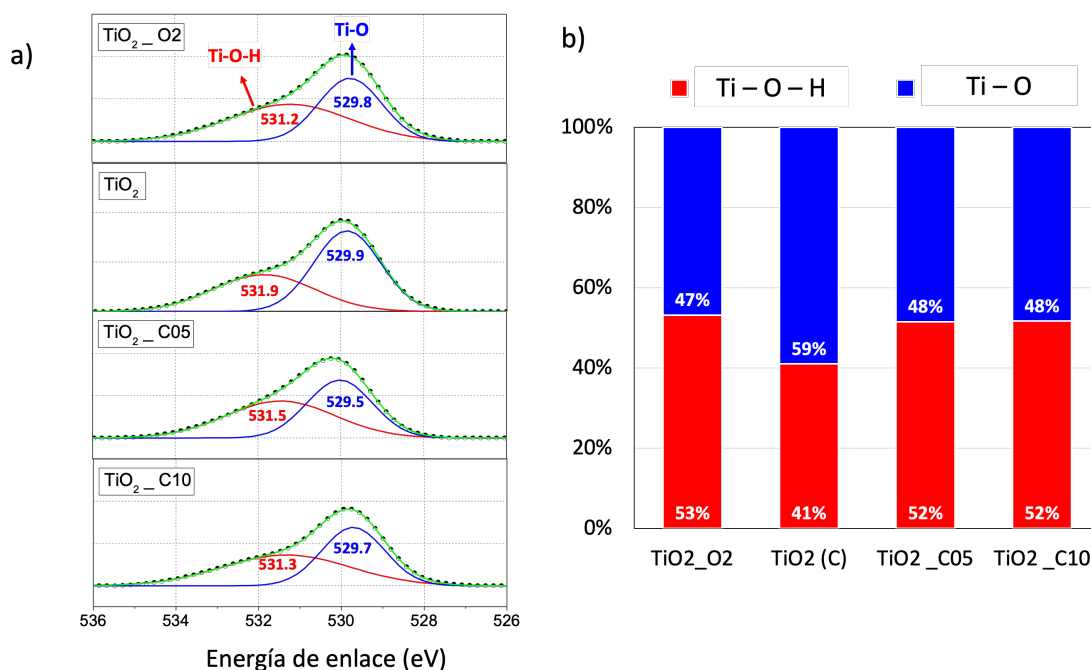
Estos resultados ofrecen algunos indicios sobre el mecanismo de formación del  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono en la síntesis CVD empleada. En primera instancia, se puede afirmar que la presencia de átomos de carbono en la red cristalina del material está asociada a defectos en el material. Asimismo, aquellas zonas donde existe una mayor acumulación de carbono también muestran mayores vacancias de átomos de oxígeno [268]. Esta observación es incluso más evidente en las nano esferas formadas en la superficie cuando existe un exceso de carbono durante el proceso sintético.

Por otra parte, la muestra tratada posteriormente en atmósfera de oxígeno muestra una estequiometría más cercana a 1:2. Este resultado es esperable, teniendo en cuenta que el tratamiento térmico en presencia de oxígeno genera una reestructuración de la red cristalina, donde los átomos de oxígeno cubren las vacancias de este elemento [269]. Estos hallazgos son semejantes a otros recientemente reportados, donde una mayor presencia de carbono dopante implicó también una mayor población de vacancias de oxígeno en el material [268].

Para comprender en mejor detalle la presencia de vacancias de oxígeno, se llevó a cabo el análisis XPS de la superficie y se analizó la señal correspondiente a los orbitales  $\text{O1s}$  (**Figura 5.7**). En todos los casos, el espectro se compone de dos señales: una correspondiente al oxígeno enlazado a Ti en la red cristalina del semiconductor ( $\text{Ti-O}$ ) y cuyo máximo se ubica en 529-230 eV, mientras que la segunda componente de la señal se corresponde a los átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie en forma de  $\text{Ti-O-H}$  (531 eV) [270]. Esta segunda señal, ha sido asociada en varias ocasiones como indicativa de presencia de vacancias de oxígeno en la red cristalina, las cuales son ocupadas por átomos de oxígeno adsorbidos en posiciones intersticiales.

Luego, estos resultados respaldan las hipótesis previamente planteadas en el análisis de composición mediante EDX. Primeramente, el tratamiento posterior del  $\text{TiO}_2$  en atmósfera oxidante, trae como resultado la eliminación del carbono superficial, el cual es sustituido por oxígeno adsorbido. Esto se refleja en el mayor % relativo de la señal  $\text{Ti-O-H}$  en esta muestra

(53%), con respecto al 41 % que representa en la muestra de TiO<sub>2</sub>. De igual modo, el tratamiento en presencia de oxígeno trae como resultado la ocupación de vacancias de oxígeno y la reestructuración de la red cristalina, para dar lugar a un TiO<sub>2</sub> más estequiométrico, que corresponde a la misma conclusión obtenida mediante el análisis EDX.



**Figura 5.7 a)** Espectros XPS correspondientes a la señal O1s para los cuatro electrodos. Se muestra la deconvolución de señales en cada caso, así como las posiciones del centro de las respectivas señales componentes. **b)** Porcentaje relativo de la señal O1s que representan la señal de oxígeno estructural (barras azules) y oxígeno adsorbido en la superficie (barras rojas).

Por otra parte, la adición de acetileno en el proceso sintético da lugar a materiales con un mayor porcentaje de oxígeno adsorbido en la superficie. Ello se debe a la presencia de aglomerados de carbono en las microsferas superficiales, que favorecen la adsorción de grupos OH, así como la presencia de estructuras amorfas TiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [227].

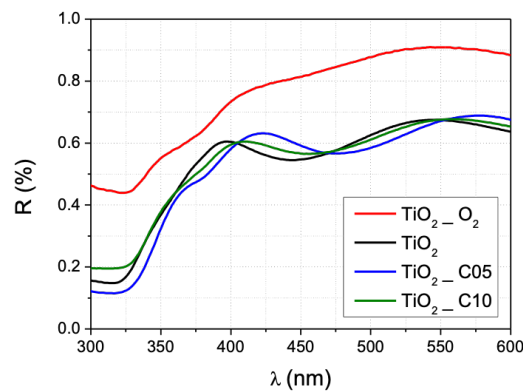
En resumen, la muestra de TiO<sub>2</sub> obtenida directamente en la síntesis CVD corresponde a una estructura de dióxido de titanio con carbono dopante en posiciones intersticiales. Además, la presencia de carbono trae vacancias de oxígeno en el material. Luego, el tratamiento térmico en presencia de O<sub>2</sub> implica la eliminación del carbono adsorbido en la superficie y la ocupación de vacancias de oxígeno con átomos de oxígeno adsorbidos en el material. Finalmente, la adición

de acetileno durante la síntesis provoca la formación de estructuras amorfas de Ti-O-C en la superficie.

### 5.1.2 Propiedades ópticas

La principal finalidad de dopar el dióxido de titanio con carbono radica en mejorar su absorción luminosa en el rango visible del espectro electromagnético. Como se mencionó en la Capítulo 1 el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor con un elevado ancho de banda prohibida (3.2 - 3.4 eV), lo cual limita su foto respuesta únicamente la radiación ultravioleta. Luego, se espera que el dopaje con carbono introduzca estados electrónicos donantes cercanos a la banda de valencia del semiconductor, resultando en la reducción del *bandgap* y mejorando su absorción [30].

Para analizar el efecto de la presencia de carbono en las propiedades ópticas de los materiales preparados, se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis en modo de reflectancia difusa. La **Figura 5.8** muestra los espectros obtenidos en cada caso.

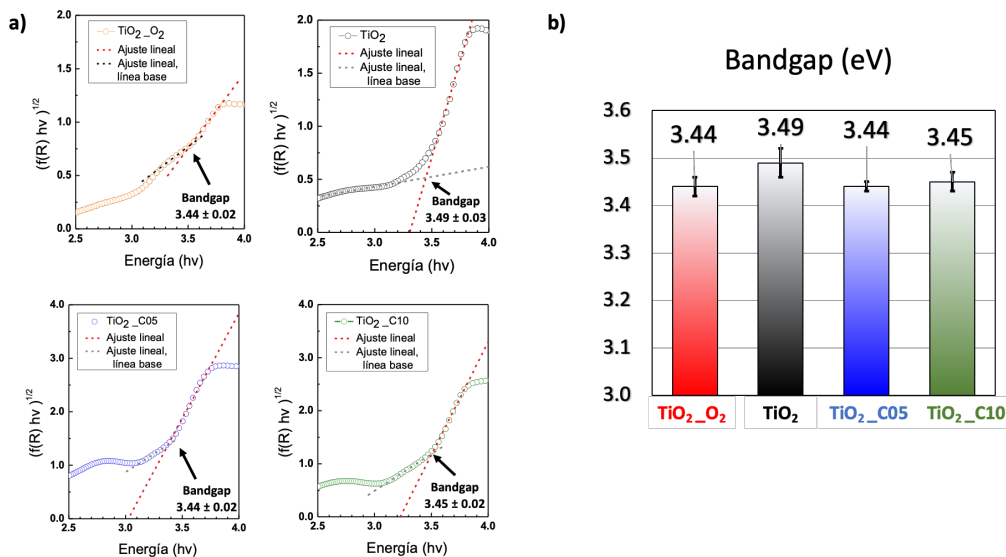


**Figura 5.8 a)** Espectros de Reflectancia Difusa de los cuatro electrodos estudiados.

Los espectros de las muestras obtenidas mediante CVD, sin carbono adicional ( $\text{TiO}_2$ ) y con cantidades de carbono adicional ( $\text{TiO}_2\text{-C05}$  y  $\text{TiO}_2\text{-C10}$ ) muestran espectros muy semejantes. La banda de absorción principal del  $\text{TiO}_2$  aparece entre 300 y 400 nm, mientras que se puede observar una zona adicional de absorción en la región de 400-600 nm, con una banda cuyo centro varía entre los 425 y los 475 nm. Esta banda adicional puede tener precisamente su origen en la presencia de carbono, el cual genera transiciones energéticas de menor energía a la respectiva al *bandgap*[264]. También puede asociarse a fenómenos de difracción superficial de la película delgada de  $\text{TiO}_2$  [271].

Por otra parte, notables diferencias pueden apreciarse en la muestra de  $\text{TiO}_2$  luego del tratamiento de calcinación en atmósfera de oxígeno ( $\text{TiO}_2\text{-O}_2$ ). En este caso, la absorción luminosa es mucho menor, y la banda de absorción en la zona visible (400-550 nm) desaparece por completo. Esta disminución puede asociarse a dos fenómenos. En primera instancia, a la pérdida de rugosidad superficial producto del tratamiento térmico, lo cual provoca que la superficie sea más reflectiva. En segundo lugar, a la eliminación de las especies de carbono en la superficie del material, así como a la probable disminución en defectos de oxígeno [264].

Luego, para analizar la influencia del dopaje en las propiedades electrónicas, se determinó el *bandgap* de cada uno de los materiales. Los gráficos obtenidos a partir de la transformada de Kubelka-Munk en cada caso se muestran en la **Figura 5.9a**, mientras que los valores estadísticos de *bandgap* calculados se resumen en la **Figura 5.9b**. Para determinar estos valores se empleó el método de línea base descrito en capítulos anteriores [234].



**Figura 5.9 a)** Gráficos de Tauc obtenidos a partir de la transformada de Kubelka-Munk, representativos de cada una de las muestras. Se muestran los ajustes lineales de la transición principal, así como de la línea base en cada caso. **b)** Valores de *bandgap* ( $\pm$  error estándar) determinados a partir de mediciones de 7-9 muestras de cada tipo de electrodo.

En todos los casos aparece la transición principal del  $\text{TiO}_2$  asociada al *bandgap* como un aumento marcado de la absorción de luz como función del aumento en la energía de la radiación. Es interesante el hecho de que, al determinar el *bandgap* a partir del método de línea base, los valores obtenidos son equivalentes para todos los materiales, y están en el rango de 3.4 -3.5 eV.

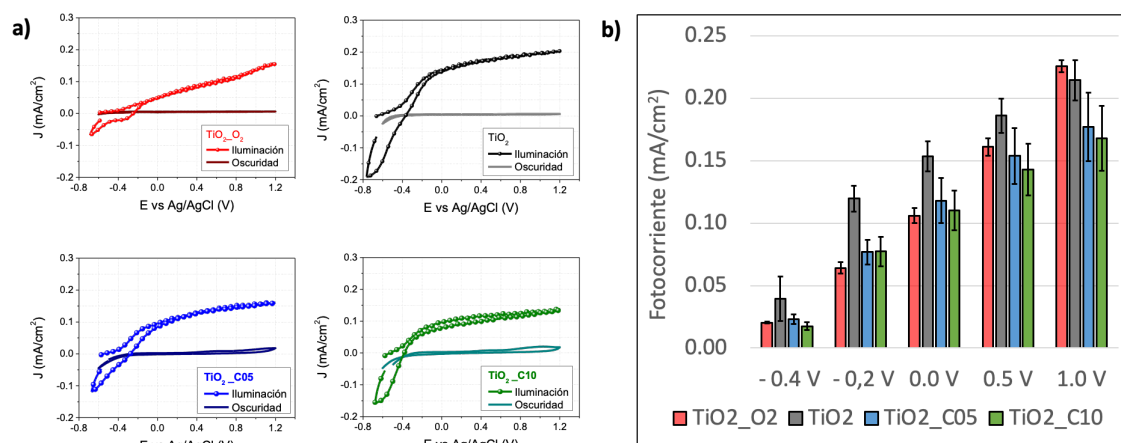
De igual manera, en todos los casos se puede notar la presencia de transiciones *intra-bandgap* a energías más bajas (2.5 – 3.5 eV). Estas transiciones están relacionadas a los defectos presentes en el material, tanto al carbono intersticial, así como a las vacancias de oxígeno en el material.

Estos resultados indican que la presencia de carbono y de defectos de oxígeno no generan una modificación considerable del *bandgap* del material, analizado a partir de la transición electrónica fundamental. Sin embargo, si tienen un notable efecto en la presencia de transiciones electrónicas *intra-bandgap*, las cuales son verificables en la banda tipo Urbach, resultado de un mayor número de defectos en la red cristalina del material [272,273].

### 5.1.3 Propiedades fotoelectroquímicas

Las propiedades fotoelectroquímicas de los electrodos fueron evaluadas en oscuridad e iluminación usando un simulador solar (100 mW/cm<sup>2</sup>) como se describió en el Capítulo 2. Las voltamperometrías cíclicas obtenidas en cada caso a 50 mV/s se presentan en la **Figura 5.10a**. De igual modo, en la **Figura 5.10b** se resumen a modo comparativo los valores de fotocorriente obtenidos a diferentes valores de potencial externo aplicado para cada una de las muestras.

En todos los casos, la corriente en oscuridad es despreciable, mientras que al iluminar las películas el valor de fotocorriente aumenta, indicando la ocurrencia de la oxidación de H<sub>2</sub>O en la superficie de los electrodos. Como se ha discutido previamente, el valor de fotocorriente obtenido está directamente asociado a la capacidad de los fotoánodos de oxidar las moléculas absorbidas en la superficie. En el caso del TiO<sub>2</sub>, la fotocorriente aumenta de forma brusca en el rango de potencial de -0.6 a -0.2 V y luego de forma más leve hasta los 1.2 V. Para el TiO<sub>2</sub>\_C05 se obtiene una curva muy semejante a la del TiO<sub>2</sub>, pero con menores valores de fotocorrientes en todo el rango de potencial. Esta disminución es más prominente en el caso del TiO<sub>2</sub>\_C10. De igual modo, al someter el TiO<sub>2</sub> a un tratamiento térmico en oxígeno, la fotocorriente disminuye bruscamente en todo el rango de potencial, y solo se obtienen valores de fotocorrientes semejantes al de partida a potenciales lo suficientemente altos (> 1.0 V vs Ag/AgCl).



**Figura 5.10 a)** Ciclovoltamperometrías (50 mV/s) medidas en oscuridad e iluminación para muestras tipo de los 4 electrodos preparados **b)** Valores estadísticos de fotocorriente extraídos de curvas CV de 7-9 electrodos de cada material.

El menor desempeño de las películas de TiO<sub>2</sub> al añadir un exceso de carbono se puede atribuir a la presencia de nanoesferas de C- TiO<sub>2</sub> en la superficie. Estas nanoestructuras parecen actuar como centros de recombinación. Dado que estas presentan un elevado número de defectos, pueden introducir estados electrónicos en la superficie que actúan como trampas de los huecos y electrones fotogenerados, favoreciendo la recombinación superficial.

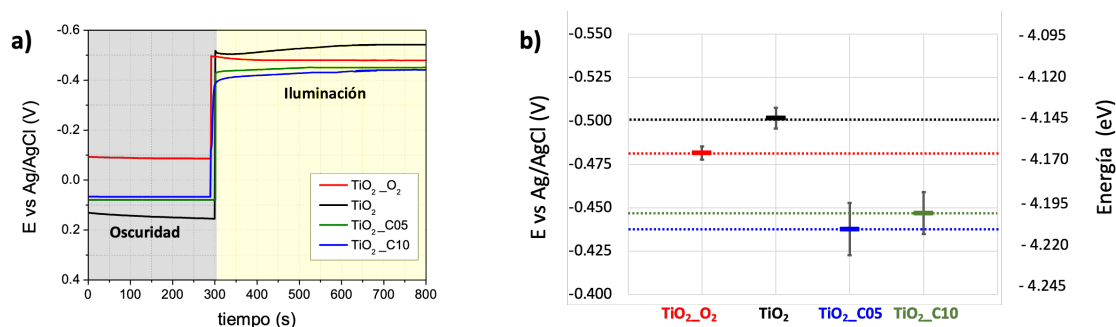
Por otra parte, la muestra oxigenada es mucho más reflectiva que el TiO<sub>2</sub>, lo cual implica que la absorción fotónica en este caso es menor. Por ende, la fotocorriente generada por esta muestra es de esperar que sea inferior que en el caso de la muestra precursora de TiO<sub>2</sub>. De igual manera, el tratamiento oxidativo genera un TiO<sub>2</sub> mucho más estequiométrico, lo cual implica una disminución en la presencia de electrones libres asociados a vacancias de oxígeno. Estos portadores de carga libres favorecen la respuesta fotoelectroquímica del material. Luego, la eliminación parcial de estos estados por el tratamiento oxidativo puede considerarse otra de las causas de la observada pérdida de rendimiento [274].

Este análisis se puede respaldar a partir del examen de los valores de potencial de circuito abierto en oscuridad y bajo iluminación para todas las muestras. En oscuridad, el valor de OCP es relativo al potencial de equilibrio entre el semiconductor y el electrolito una vez que la capa de depleción se ha formado en la superficie. En iluminación, los portadores de carga

mayoritarios (electrones) ocupan niveles energéticos superiores, mientras que los portadores de carga minoritarios (huecos) son transferidos al electrolito.

En condiciones de generación de portadores de carga los suficientemente alta (alta intensidad de iluminación) se alcanza el estado estacionario cuando las corrientes de transferencia de carga al electrolito y recombinación superficial se igualan, y por ende  $I = 0$ . Sin embargo, este valor varía considerablemente cuando existe una elevada población de estados superficiales ubicados a valores energéticos dentro del *bandgap*. En estas condiciones, el nivel de Fermi se estabiliza a valores de potencial más bajo, limitando la fotorrespuesta del semiconductor (*Fermi Level Pinning*) [87].

La **Figura 5.11a** muestra el cambio OCP en oscuridad y bajo iluminación de los cuatro electrodos estudiados en solución acuosa. El desplazamiento negativo en el OCP es evidente en todos los casos bajo irradiación, indicando la conductividad de tipo n de todas las muestras.



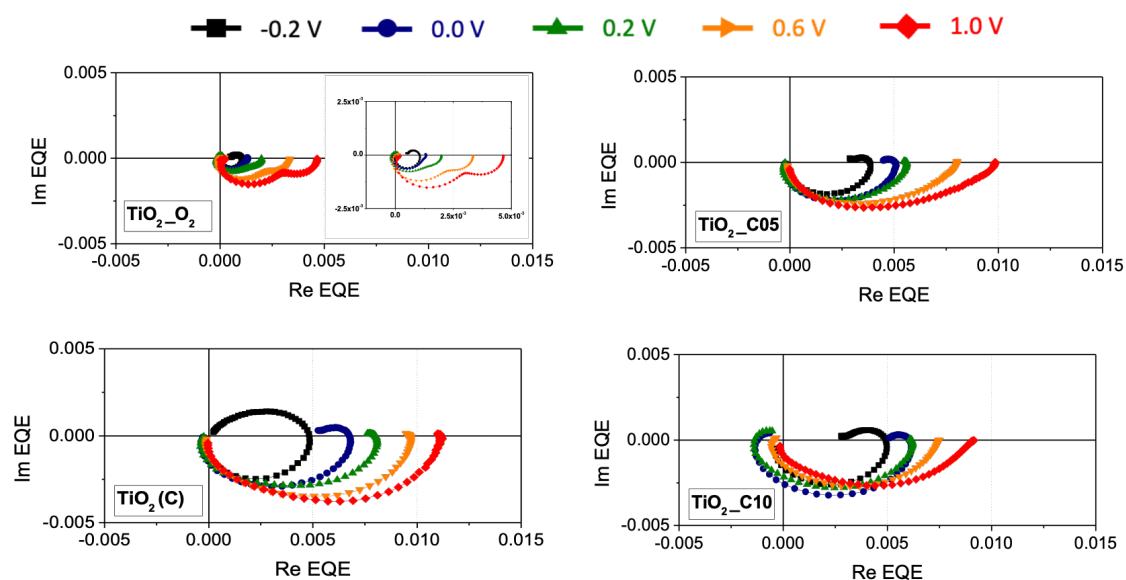
**Figura 5.11 a)** Potencial de circuito (OCP) abierto en la oscuridad y bajo iluminación (100 mW/cm<sup>2</sup>; lámpara Xe) para los cuatro electrodos estudiados, en función del tiempo. **b)** Valores estadísticos de OCP en iluminación obtenidos para un set de 7-9 electrodos de cada tipo. Se muestra el error estándar de la determinación en cada caso, así como la conversión a escala de energía [275].

En el caso de la muestra oxigenada, el valor de potencial se estabiliza a un valor menos negativo que para el TiO<sub>2</sub> (**Figura 5.11b**). Este fenómeno puede tener su origen en dos posibilidades. Primero, en el desplazamiento del nivel de Fermi hacia menores energías por la disminución de portadores de carga libres al eliminar vacancias de oxígeno. En segundo lugar, puede asociarse a la menor absorción luminosa del material luego del tratamiento oxidativo. En este caso, en las mismas condiciones de iluminación, la generación de portadores de carga es menor que para el

TiO<sub>2</sub> antes del tratamiento, por lo cual es posible una mayor desviación entre el potencial de medido y el potencial de banda plana.

Por otra parte, la estabilización del valor de OCP en iluminación para las dos muestras con exceso de carbono es considerablemente menor que para el TiO<sub>2</sub>. En la **Figura 5.11b** se puede notar con mayor claridad dicha disminución (en valor absoluto) del OCP, lo cual puede estar provocado por fenómenos de *Fermi Level Pinning* [276]. La presencia de nanoesferas de C-TiO<sub>2</sub> en la superficie puede ser la causa de este resultado. Estas estructuras pueden actuar como colectoras de electrones en condiciones de circuito abierto, lo cual se traduce en una disminución del fotopotencial que se puede lograr para la película de TiO<sub>2</sub>.

Para analizar en mejor detalle estas hipótesis, se realizaron análisis IMPS de las cuatro muestras. En la **Figura 5.12** se muestran los gráficos tipo Nyquist correspondientes.



**Figura 5.12** Gráficos tipo Nyquist correspondientes a mediciones IMPS para los cuatro electrodos analizados. Las mediciones se realizaron manteniendo una irradiancia constante de 2.4 mW/cm<sup>2</sup> empleando un LED de 370 nm.

En todos los casos, cuando el potencial aplicado es inferior a 0.0 V los gráficos están compuestos por dos semicírculos, uno en el primero y otro en el cuarto cuadrante. El semicírculo en el primero cuadrante corresponde a la recombinación superficial de los electrones fotogenerados con los huecos acumulados en la superficie, tal como se describió en el análisis del Capítulo 4. Luego, en analogía con los resultados presentados en ese acápite, al aumentar el potencial

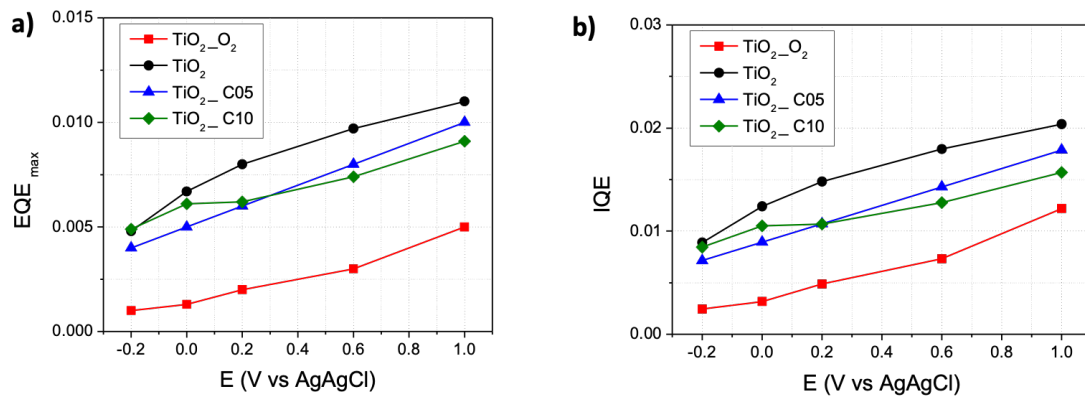
externo aplicado dicho semicírculo desaparece por completo, indicando que la separación de cargas prevalece sobre la recombinación superficial [93].

Por otra parte, resulta interesante que para el caso del electrodo de  $\text{TiO}_2$  tratado en atmósfera de oxígeno ( $\text{TiO}_2_{\text{-O}_2}$ ), cuando el potencial externo aumenta, aparecen dos semicírculos en el cuarto cuadrante en vez del semicírculo único observado para el resto de los materiales. Como previamente se discutió en el **Capítulo 4**, este comportamiento se ha asociado a la ocurrencia de dos mecanismos de difusión de portadores de carga en el interior del semiconductor: uno más rápido libre de trampas, y otro más lento asociado a trampas. El aumento en el tamaño del semicírculo asociado al proceso lento con el incremento del potencial se debe a una mejor transferencia de cargas [93].

Otro resultado notable de los gráficos Nyquist corresponde al lazo que aparece en los cuadrantes II y III a muy alta frecuencia para la muestra de  $\text{TiO}_2_{\text{-C10}}$ . Este comportamiento ha sido previamente observado en otros materiales, y se ha asociado a procesos de transferencia rápida de electrones desde la banda de conducción hacia estados trampa superficiales [277]. Este resultado verifica la hipótesis previamente planteada de que las esferas de Ti-O-C presentes en la superficie actúan como centros de recombinación, lo cual justifica el observado deterioro del rendimiento fotoelectroquímico en esta muestra.

Luego, el proceso de separación de cargas en todos los electrodos se puede analizar a partir de la inspección de los valores de  $\text{EQE}_{\text{max}}$  (intercepto del semicírculo en el IV cuadrante con el eje de las abscisas; **Figura 5.13a**).

En las muestras preparadas usando un exceso de acetileno en la síntesis ( $\text{TiO}_2_{\text{-C05}}$  y  $\text{TiO}_2_{\text{-C10}}$ ), el valor de  $\text{EQE}_{\text{max}}$  es menor que para el  $\text{TiO}_2$  en todo el rango de potencial estudiado, indicando una menor separación de cargas provocada probablemente por la recombinación en las esferas superficiales.



**Figura 5.13 a)** Valores de EQE<sub>max</sub> en función del potencial externo aplicado para los cuatro electrodos y **b)** Valores de eficiencia cuántica interna (IQE) teniendo en cuenta el valor de eficiencia de absorción a 360 nm.

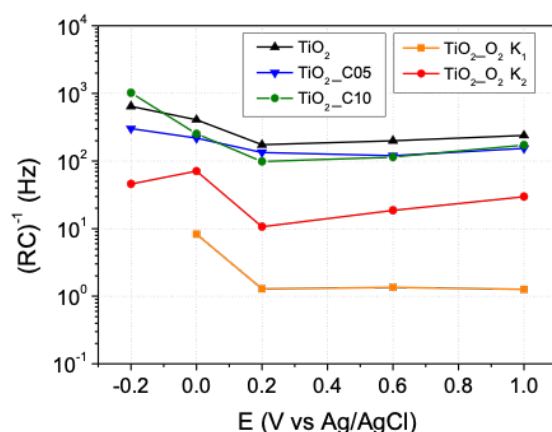
Por otra parte, hay una drástica disminución en el valor de EQE<sub>max</sub> para la muestra de TiO<sub>2</sub> tratada en atmósfera de oxígeno. Esta disminución se corresponde con el resultado obtenido al analizar las curvas JV en la **Sección 5.1.3**. Sin embargo, a partir de este resultado no queda claro el efecto subyacente en esta disminución: una menor absorción luminosa o un defectuoso proceso de separación de cargas inducido por la eliminación del carbono superficial y las vacancias de oxígeno. Luego, el análisis de la Eficiencia Cuántica Interna (IQE) permite separar ambos efectos (**Figura 5.13b**).

En este caso, se tiene en cuenta la eficiencia de absorción de luz (LHE) obtenida a partir del valor de reflectancia difusa como:

$$\text{LHE (\%)} = 100 \% - R (\%)$$

Luego, el valor del cociente EQE/LHE da un indicativo de la IQE, la cual hace referencia a la eficiencia de separación de los portadores de carga fotogenerados. Para la muestra de TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> el valor de IQE es aún menor que para su precursor (TiO<sub>2</sub>), indicando que la principal razón de la pérdida en el rendimiento fotoelectroquímico se asocia a la eliminación de carbono adsorbido en la superficie y en intersticios cercanos a la interfase TiO<sub>2</sub>/electrolito. Este resultado es relevante, pues indica que el carbono intersticial presente en el TiO<sub>2</sub> (así como las vacancias de oxígeno asociadas) favorecen la separación de cargas fotogeneradas.

Finalmente, la **Figura 5.14** muestra los valores de la constante de la celda para los cuatro electrodos.

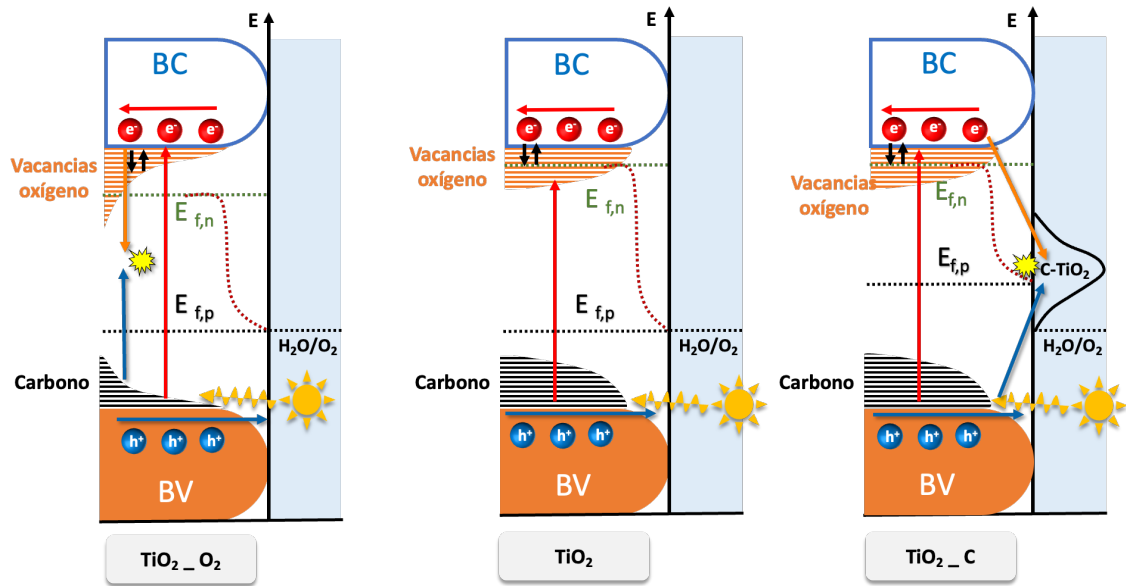


**Figura 5.14** Valores de frecuencia correspondiente a la constante de la celda ( $1/RC$ ) obtenidos a partir del valor mínimo del(los) semicículo(s) en el IV cuadrante.

Como se mencionó en el Capítulo 4, este valor da indicios sobre la velocidad de carga y descarga del electrodo, y por tanto contiene información del transporte electrónico en el interior del material. Resulta interesante como el valor de la constante para las muestras sintetizadas en exceso de carbono muestran el mismo comportamiento que para el  $TiO_2$ , indicando que la presencia de nanoesferas Ti-O-C en la superficie no genera cambios apreciables en la dinámica de portadores de carga en el interior del material. Sin embargo, en el caso de la muestra oxigenada, además de aparecer las dos constantes de tiempo antes mencionadas, la frecuencia de estas es un orden de magnitud menor que para el  $TiO_2$ .

Estos resultados indican que la eliminación del carbono superficial y las vacancias de oxígeno dan lugar a procesos de difusión de portadores de carga más lentos en el interior del semiconductor, lo cual refuerza la hipótesis antes planteada.

A modo de resumen, en la **Figura 5.15** se esquematiza la descripción anterior para los tres tipos de electrodos cuando son iluminados, en contacto con el electrolito. En cada caso se representan los estados electrónicos correspondientes a vacancias de oxígeno, átomos de carbono dopante, así como los estados superficiales introducidos en las muestras de  $TiO_2$ -C como resultado de las nanoesferas de C- $TiO_2$  formadas en la superficie.



**Figura 5.15** Diagrama de bandas representativo para los tres tipos de electrodos estudiados, en iluminación:  $\text{TiO}_2$  (al medio), luego del tratamiento en  $O_2$  ( $\text{TiO}_2\_O_2$ , izquierda) y  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono obtenido con un exceso de carbono en la síntesis ( $\text{TiO}_2\_C$ , derecha). Se muestran el cuasi nivel de Fermi de los electrones ( $E_{f,n}$ ) y de los huecos ( $E_{f,p}$ ), así como la distribución de vacancias de oxígeno (líneas naranjas), estados electrónicos introducidos por el carbono cerca de la banda de valencia (líneas negras) y los estados superficiales en las nanoesferas C- $\text{TiO}_2$ .

## 5.2 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

En resumen, el aumento en la cantidad de carbono a través de un precursor durante la síntesis no provoca un  $\text{TiO}_2$  con un mayor grado de dopaje o mejores propiedades fotoelectroquímicas. El  $\text{TiO}_2$  sintetizado a partir de TTIP posee un grado de dopaje con carbono, que proviene de la descomposición del alcóxido y que da lugar a la presencia de carbono en intersticios de la red de  $\text{TiO}_2$ , no así carbono sustituyente de átomos de oxígeno.

El tratamiento posterior de esta muestra en presencia de oxígeno permite eliminar parte de este carbono dopante, en específico el más superficial asociado a carbono intersticial y a especies de carbono fisisorbidas en el  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, el tratamiento en presencia de oxígeno elimina la rugosidad superficial del material obtenida durante la síntesis, provocando una apreciable pérdida en la absorción luminosa del material.

Por otra parte, se encontró que el dopaje con carbono del  $\text{TiO}_2$  puede también relacionarse a la presencia de defectos de oxígeno. Estas vacancias de oxígeno generan estados trampas cerca de la banda de conducción, que favorecen la estabilización del nivel de Fermi en iluminación a potenciales más negativos. Sin embargo, el entendimiento detallado del efecto de las vacancias de oxígeno en los fenómenos de transferencia de carga, recombinación superficial, tiempo de vida de los electrones, entre otros es un tema aún en estudio [268,278], y que requiere de un análisis mucho más detallado usando la combinación de técnicas de caracterización avanzadas tales como Resonancia Paramagnética de Electrones (EPR), Espectroscopía de Fotoelectrones Excitados por Rayos X (XPS).

Finalmente, los estudios de IMPS mostraron que la presencia de carbono intersticial en la muestra de  $\text{TiO}_2$  obtenida permite una mejor separación de cargas fotogeneradas, probablemente asociada al rol del carbono en favorecer la transferencia de huecos hacia el electrolito. La eliminación del carbono superficial al tratar este material en presencia de oxígeno trajo el deterioro del rendimiento fotoelectroquímico por un proceso de separación de cargas mucho más lento, favoreciendo la recombinación en el interior del semiconductor. Asimismo, las mediciones de IMPS sugieren que las partículas de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  depositadas pudieran actuar como trampas, favoreciendo la recombinación superficial.

---

Los resultados y conclusiones de este estudio han sido incluido en un artículo, en proceso de revisión por autores:

*FJ. Peón-Díaz, J.C Expósito-Gálvez, R. Segura del Río, D.J Rodríguez, S. Fuentes-Villalobos, R. Henríquez, G. Oskam. Interstitial carbon-doped titanium dioxide photoanodes: the role of carbon doping and oxygen vacancies in charge carrier dynamics.*

---

# Capítulo 6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.

POTENCIALIDADES DE LOS FOTOELECTRODOS PARA SU EMPLEO EN CELDAS

FOTOELECTROQUÍMICAS.

---

A lo largo de los capítulos anteriores, se han explorado en detalle los fenómenos asociados a las propiedades morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos desarrollados. Se ha demostrado la importancia de analizar en detalle la relación entre cada uno de estos aspectos, en orden de optimizar los fotoelectrodos obtenidos y maximizar su rendimiento.

Luego, en este capítulo se resumen los principales hallazgos y aportes al estado del arte en el campo de la fotoelectroquímica. Asimismo, se realizan algunos análisis finales con respecto al empleo de los electrodos óptimos en celdas PEC. Por último, se ofrecen algunas recomendaciones para trabajos futuros como continuación de los resultados de esta Tesis Doctoral.

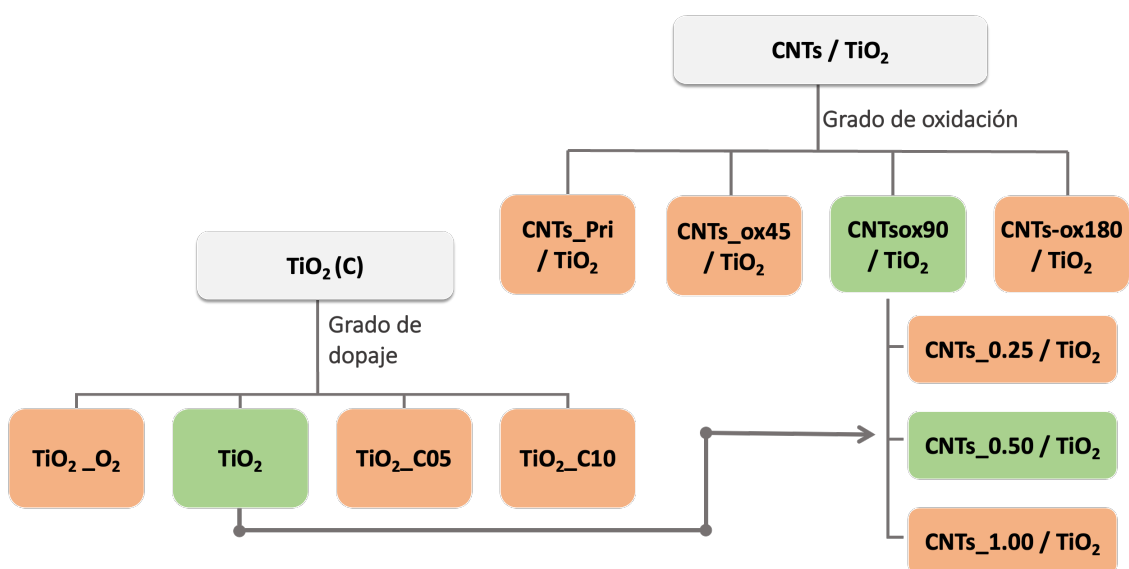
## 6.1 OPTIMIZACIÓN DE FOTOELECTRODOS: PRINCIPALES HALLAZGOS

Como ha sido demostrado por los estudios realizados en este trabajo de tesis, el diseño de fotoelectrodos híbridos a partir de la combinación de dióxido de titanio y nanomateriales de carbono atañe una serie de complejos fenómenos. En esa dirección, debe prestarse especial interés a todos aquellos procesos superficiales y los que acaecen en las interfases.

En aras de obtener materiales funcionales para ser aplicados en la fotoelectrólisis de agua, se pueden identificar varios parámetros que deben ser contralados para lograr un desempeño óptimo de los materiales, que se resumen en la siguiente tabla:

<i>Fotoelectrodo</i>	<i>Variable estudiada</i>	<i>Parámetros/fenómenos relevantes</i>
<b><i>TiO<sub>2</sub></i></b> <b><i>(dopado con carbono)</i></b>	Adición de acetileno	<input type="checkbox"/> Formación de nanoesferas C-TiO <sub>2</sub> en la superficie. <input type="checkbox"/> Centros de recombinación superficial. <input type="checkbox"/> Presencia de vacancias de oxígeno
	Tratamiento térmico en O <sub>2</sub>	<input type="checkbox"/> Rugosidad superficial <input type="checkbox"/> Aumento de reflexión de luz. <input type="checkbox"/> Eliminación de carbono superficial <input type="checkbox"/> Presencia de vacancias de oxígeno
<b><i>CNTs / TiO<sub>2</sub></i></b>	Funcionalización previa de CNTs y grado de oxidación.	<input type="checkbox"/> Homogeneidad de la dispersión de CNTs sobre el sustrato. <input type="checkbox"/> Presencia de grupos funcionales superficiales. <input type="checkbox"/> Grado de destrucción de las paredes de los CNTs.
	Proporción CNTs-TiO <sub>2</sub>	<input type="checkbox"/> Homogeneidad de la dispersión de CNTs sobre el sustrato. <input type="checkbox"/> Espesor de la película de TiO <sub>2</sub> depositada. <input type="checkbox"/> Dopaje e introducción de estados electrónicos <i>intra-bandgap</i> .

Luego, a partir de los parámetros estudiados, se pueden identificar dos estructuras óptimas con vistas a su aplicación en celdas fotoelectroquímicas (Figura 6.1). Por un lado, el  $\text{TiO}_2$  obtenido mediante el proceso sintético de descomposición de TTIP contiene un grado de dopaje que impide obtener un grado superior al añadir un precursor de carbono en la síntesis. De esta forma, el  $\text{TiO}_2$  crecido sobre los CNTs en este estudio, es  $\text{TiO}_2$  dopado con carbono.



**Figura 6.1** Diagrama de optimización de materiales desarrollado en esta tesis. En verde se muestran los materiales de mejor rendimiento.

Por otra parte, con respecto a la síntesis de materiales híbridos  $\text{CNTs-TiO}_2$ , se encontró un grado de oxidación óptimo que permite obtener composites con  $\text{TiO}_2$  con un buen grado de homogeneidad y rendimiento fotoelectroquímico. Asimismo, se demostró que la proporción  $\text{CNTs-TiO}_2$  es importante, pues existe espesor óptimo del depósito de  $\text{TiO}_2$  que favorece la colección de cargas sin generar una recombinación interfasial excesiva.

De igual modo, uno de los principales aportes de este trabajo de tesis al estado del arte del desarrollo de fotoelectrodos, resulta en el entendimiento de los fenómenos interfasiales y superficiales involucrados en los procesos de absorción de luz y transferencia de cargas. Se demostró la importancia de analizar cada parámetro involucrado y evitar racionalizar a partir de asunciones generales.

Por ejemplo, para el grado de oxidación de nanotubos, se vio cuán relevante es analizar el efecto del proceso oxidativo tanto en la funcionalización de los CNTs como en sus propiedades físicas y estructurales, y cómo un equilibrio entre ambos procesos permite obtener el material con el mejor rendimiento. Asimismo, quedó en evidencia la relevancia de los estados electrónicos *intra-bandgap* que son introducidos al añadir materiales carbonosos en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>. Se demostró que estos estados tienen una relación directa con las propiedades ópticas, electrónicas y fotoelectroquímicas de los materiales.

A continuación, se presentan algunas observaciones finales con respecto al empleo de estos fotoelectrodos en celdas fotoelectroquímicas, para uso en la generación de hidrógeno.

## 6.2 POTENCIALIDAD PARA EL EMPLEO EN CELDAS PEC

### 6.2.1 Eficiencia

Uno de los parámetros más importantes para considerar al desarrollar materiales para su empleo en celdas fotoelectroquímicas es la eficiencia con que convierten la energía radiante incidente en transformaciones químicas en el electrolito. Este parámetro es en especial relevante para poder escalar esta tecnología a aplicaciones industriales.

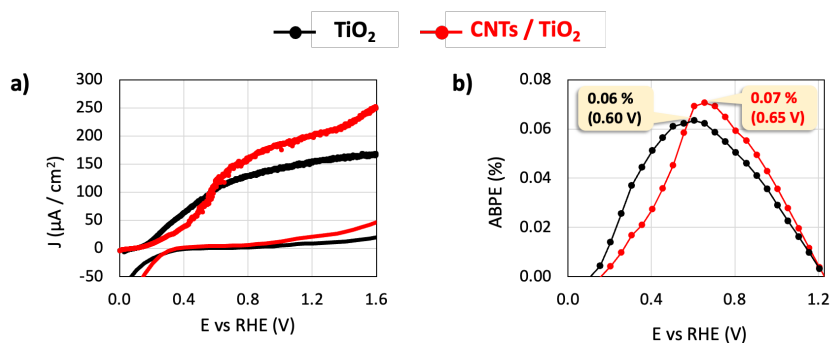
A lo largo de este trabajo de tesis se ha analizado el rendimiento fotoelectroquímico de los electrodos a partir de la fotocorriente generada en diferentes condiciones de iluminación. Asimismo, se han analizado algunos parámetros de eficiencia, como es la eficiencia cuántica externa (EQE) obtenida a partir de las mediciones IMPS. Sin embargo, una forma estandarizada de evaluar el rendimiento de las celdas es a través de la eficiencia ABPE (Eficiencia de transformación fotón-corriente con potencial externo aplicado).

Esta indica qué tan eficientemente se convierten los fotones de luz solar en corriente eléctrica utilizable. De igual modo, tiene en cuenta la diferencia entre el potencial externo aplicado y el potencial termodinámico necesario para generar la electrólisis del agua (1.23 V). De esta manera se logra una idea de cuán ventajosa es la celda con respecto al uso de un electrolizador convencional en oscuridad. En otras palabras, se puede analizar el trabajo fotoelectroquímico realizado por la celda [81].

Luego, en configuración de tres electrodos se puede estimar este valor a partir de las curvas de polarización de cada electrodo (a velocidades de barrido muy lentas). Sin embargo, varias asunciones deben realizarse:

1. Que la eficiencia faradaica del sistema es del 100 % (lo cual implica que toda la carga eléctrica que llega a la superficie del electrodo genera un cambio químico en el electrolito).
2. Que, en condiciones de polarización, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo es nula. Esto asumiendo que la polarización superficial es nula por acumulación de cargas en la superficie de cada electrodo. (En las mediciones realizadas esta condición se garantiza a partir del empleo del modo ZRA del potenciostato, ver detalles en Sección Experimental).

Bajo estas asunciones, la eficiencia APBE se determinó para cada uno de los electrodos óptimos analizados ( $\text{TiO}_2$  y CNTs /  $\text{TiO}_2$ ) a partir de los datos de la curva JV en estado estacionario (1mV/s) en iluminación de  $100 \text{ mW/cm}^2$  usando una lámpara de Xenón (Ver detalles en Sección Experimental, Capítulo 2). Las curvas JV y la eficiencia ABPE se muestran en la **Figura 6.2**



**Figura 6.2 a)** Curvas de densidad de corriente en función del potencial externo aplicado en oscuridad y luz para el electrodo de  $\text{TiO}_2$  y el de CNTs/ $\text{TiO}_2$ . **b)** Eficiencia APBE determinada a partir de los datos de la curva JV. Para el  $\text{TiO}_2$ , se obtiene una eficiencia máxima del 0.06 % a 0.6 V vs RHE y para el electrodo CNTs /  $\text{TiO}_2$  de 0.07% a 0.65 V vs RHE. En relación con el electrodo de CNTs/ $\text{TiO}_2$ , este valor se encuentra en concordancia con los reportados en varios trabajos recientes donde se desarrollan fotoelectrodos análogos (**Tabla 2**). Para que los valores sean comparables, los potenciales reportados fueron estandarizados a RHE usando la ecuación:  $E_{\text{RHE}} = E + E_{\text{re (vs NHE)}} + 0.059 \text{ pH}$

Fotoánodo	Método de síntesis - acoplamiento	J ( $\text{mA/cm}^2$ )	E (V)	Iluminación	APBE (%)	Electrolito	REF
SS/MWCNT- $\text{TiO}_2$ @ $\text{Bi}_2\text{S}_3$	CBD Spray pyrolysis Sol-gel	1.70	0.2 vs NHE (¿pH?)	Lámpara 100 W Tungsteno-halógeno 27 $\text{mW/cm}^2$	5.00	Polisulfuro 0.25 M	[279]
Co- $\text{TiO}_2$ /CNT	Anodizado CVD	1.00	0.6 V	Lámpara Xe, 100 $\text{mW/cm}^2$ AM 1.5G	0.63	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ 0.35 M	[31]

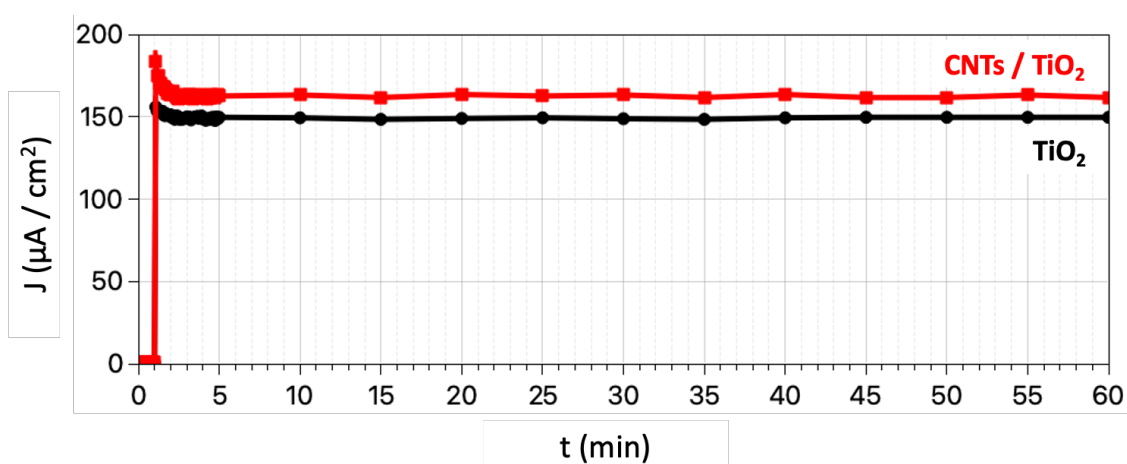
CNT/TiO <sub>2</sub>	ALD	0.22	0.7 V	Lámpara UV LED 80 mW/cm <sup>2</sup>	0.23	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 M) pH = 9	[188]
Si/CNTs/TiO <sub>2</sub>	CVD	2.60	1.6 V	Lámpara Xe, 100 mW/cm <sup>2</sup>	0.08	0,1 M KCl	[191]
ITO /CNTs / TiO <sub>2</sub>	CVD	0.15	0.6 V	Lámpara Xe, 100 mW/cm <sup>2</sup>	0.07	0.1 M KCl	Este
TiO <sub>2</sub> @MWCNTs	Hidrotermal - hidrólisis	0.80	2.0 V	Lámpara Xe, 100 mW/cm <sup>2</sup>		KOH 3 M	[199]
CNTs-TiO <sub>2</sub>	CVD de CNTs + ALD TiO <sub>2</sub>	0.17	2.0 V	Lámpara Xe, 100 mW/cm <sup>2</sup>		0,1 M NaOH	[198]
TiO <sub>2</sub> /CNTAs	Anodizado + Tratamiento térmico	1.56	1.9 V	Lámpara Xe, 100 mW/cm <sup>2</sup> AM 1.5G		KCl 1M	[228]
CNTs-TNRs	Hidrotermal + CVD	45	2.0 V	400-W Mercurio- Xenón	-	KOH (0,3 M)	[201]

**Tabla 2** Estado del arte de fotoánodos CNTs-TiO<sub>2</sub> en orden decreciente de la Eficiencia APBE calculada (teniendo en cuenta el potencial, la fotocorriente y la irradiancia reportadas).

### 6.2.2 Estabilidad

De igual modo, al usar este tipo de fotoelectrodos en celdas PEC es muy importante que sean estables in-operando. Una manera simple de evaluar esta estabilidad es a partir de mediciones de la fotocorriente generada a un potencial de operación. En la **Figura 6.3** se muestran las curvas de cronoamperometría correspondientes para el electrodo de TiO<sub>2</sub> a un potencial cercano al de máxima eficiencia (0.7 V vs RHE).

En ambos casos los dos electrodos mantienen buena estabilidad por el tiempo de análisis (1 hora de operación), lo cual reafirma su potencial para ser empleado como fotoánodo en celdas PEC.

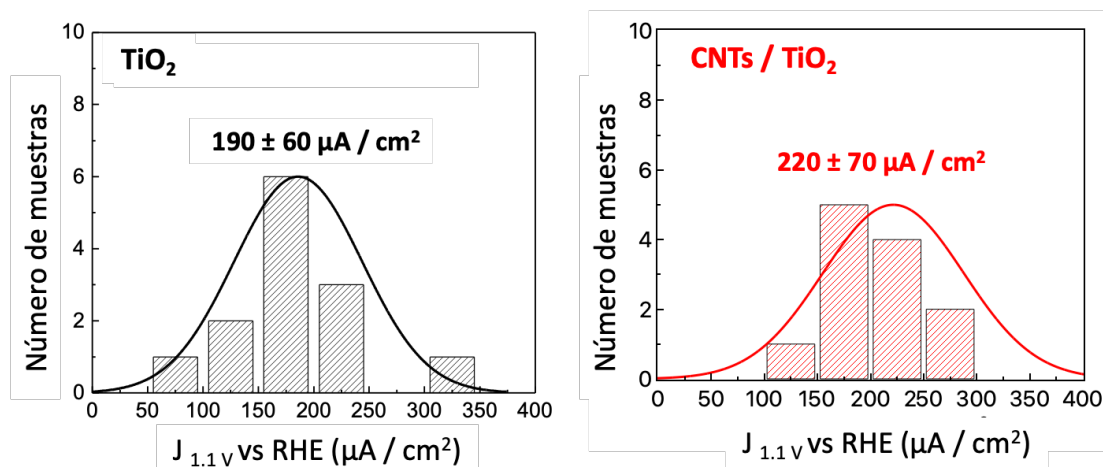


**Figura 6.3** Cronoamperometría a 0.7 V vs RHE para los dos electrodos óptimos analizados.

### 6.2.3 Reproducibilidad

Por último, al diseñar fotoelectrodos para celdas PEC, resulta de especial importancia la factibilidad y reproducibilidad del método de fabricación, así como de la fotorrespuesta generada. Es común el desarrollo de dispositivos con complejos ensamblajes de numerosos pasos, pero en muchas ocasiones los métodos empleados no son escalables a condiciones industriales, o bien no se reportan valores de reproducibilidad de los materiales híbridos finales [67,255].

Luego, la **Figura 6.4** muestra la distribución de los valores de fotocorriente medidos para un set de 13 celdas, empleando  $\text{TiO}_2$  o  $\text{CNTs}/\text{TiO}_2$  como fotoánodo, a un potencial externo aplicado de 1.1 V vs RHE. Como puede apreciarse, en ambos casos los valores obtenidos tienen una distribución normal, con valores de desviación estándar cercanos al 30% en ambos casos. De igual modo, queda en evidencia la mejor fotorrespuesta del fotoelectrodo híbrido en comparación con la película de solo  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados demuestran la reproducibilidad del proceso de fabricación de los electrodos en cuestión.



**Figura 6.4** Histograma de valores de fotocorriente obtenidos para 13 muestras de cada electrodo, a 1.1 V vs RHE. Se muestran los valores medios  $\pm$  la desviación estándar (DE) en cada caso.

Luego, a partir de los análisis anteriores, se puede concluir que los electrodos desarrollados presentan un elevado potencial para ser empleados en celdas PEC: los sustratos empleados son de bajo costo, los electrodos son estables en operación y el método de fabricación es reproducible.

### 6.3 VALIDACIÓN DE HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas con respecto a las hipótesis de investigación propuestas:

#### Hipótesis 1.1

*“El grado de oxidación de nanotubos de carbono en una mezcla nitrante puede controlarse a partir de regular el tiempo de síntesis a una temperatura constante (60°C)”.*

**Conclusiones:** La investigación confirmó que el tiempo de síntesis a 60 °C en una mezcla nitrante controla la oxidación de nanotubos de carbono. Los resultados revelaron la complejidad del proceso de oxidativo, destacando la competencia entre la funcionalización y la degradación externa de las paredes como función del tiempo de oxidación.

#### Hipótesis 1.2

*“El grado de oxidación de los nanotubos determina las características estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub>”.*

**Conclusiones:** La investigación confirmó que el grado de oxidación de nanotubos de carbono impacta significativamente en las características estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub>, influenciando la dispersión, homogeneidad y crecimiento cristalino.

La presencia de grupos funcionales es crucial para lograr una buena cohesión fisicoquímica, favoreciendo la respuesta fotoelectroquímica de estos electrodos híbridos.

#### Hipótesis 2.1

*“La cantidad de CNTs empleados al fabricar fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> determina el crecimiento de TiO<sub>2</sub> sobre su superficie, y por tanto las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos obtenidos”.*

**Conclusiones:** La investigación confirmó que la cantidad de CNTs en los fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> influye en el crecimiento de TiO<sub>2</sub>, determinando propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas.

Un aumento en la cantidad de CNTs resulta en una capa más delgada de TiO<sub>2</sub> durante el depósito mediante CVD.

### Hipótesis 2.2

*“La introducción de CNTs en fotoánodos CNTs/TiO<sub>2</sub> en una cantidad óptima permite mejorar la absorción de luz, disminuir el bandgap y favorecer el transporte electrónico”.*

**Conclusiones:** Se concluye que la reducción del *bandgap* óptico está vinculada a estados electrónicos en la interfase CNTs/TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, esta disminución no contribuye significativamente al rendimiento fotoelectroquímico.

Por otra parte, el rendimiento mejorado para una cantidad óptima de CNTs no está relacionado con una extracción y transporte más rápido de electrones, como comúnmente se asume. En cambio, el grosor de la capa de TiO<sub>2</sub> y la alta capacitancia química de los CNTs determinan la separación de cargas, logrando un rendimiento óptimo debido al equilibrio entre recolección de electrones, recombinación y transferencia de huecos.

### Hipótesis 3.1

*“Es posible desarrollar un material con un grado de dopaje óptimo modulando la cantidad de acetileno añadido durante el proceso sintético”*

**Conclusiones:** La investigación experimental demostró que aumentar la cantidad de carbono durante la síntesis no conduce a un mayor grado de dopaje en TiO<sub>2</sub> ni mejora sus propiedades fotoelectroquímicas. El carbono presente proviene de la descomposición del alcóxido, ubicándose en intersticios y no sustituyendo átomos de oxígeno.

### Hipótesis 3.2

*“La presencia de carbono dopante mejora la absorción de luz de los fotoánodos, así como la separación de cargas fotogeneradas”.*

**Conclusiones:** El dopaje con carbono en el TiO<sub>2</sub> está asociado a carbono intersticial y a especies fisorbidas, modulando la absorción luminosa. La presencia de carbono intersticial mejora la separación de cargas fotogeneradas, facilitando la transferencia de huecos hacia el electrolito. La eliminación del carbono superficial deteriora el

rendimiento, alentando la recombinación en el interior del semiconductor. Por otra parte, las partículas superficiales de TiO<sub>2</sub>-C actúan como trampas electrónicas, deteriorando el rendimiento fotoelectroquímico del fotoánodo.

## 6.4 CUMPLIMIENTO DE OBJETIVOS DE INVESTIGACIÓN

### OBJETIVO 1

*Describir el impacto de la oxidación de nanotubos de carbono en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas de fotoánodos híbridos CNTs-TiO<sub>2</sub>.*

---

- OE 1.1** Sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple (CNTs) mediante Depósito Químico de Vapor (CNTs-Pri) y funcionalizarlos usando una mezcla ácida (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y variando el tiempo de tratamiento a una temperatura constante. (CNTs-ox). 100 %
- OE 1.2** Caracterizar los CNTs-Pri y CNTs-ox mediante técnicas morfológicas y estructurales para comprender su estructura fisicoquímica. 100 %
- OE 1.3** Sintetizar fotoánodos CNTs-TiO<sub>2</sub> empleando como sustrato CNTs-Pri y CNTs-ox depositados sobre ITO/Vidrio y un método de deposición CVD de TiO<sub>2</sub>. 100 %

**OE 1.4** Caracterizar los fotoánodos obtenidos para comprender sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas. 100 %

## **OBJETIVO 2**

*Comprender el impacto de los cambios estructurales, ópticos y fotoelectroquímicos en fotoánodos CNTs-TiO<sub>2</sub> en las propiedades fotoelectroquímicas de los materiales híbridos, enfocándose en la generación, separación, transporte y transferencia de portadores de carga.*

---

**OE 2.1** Sintetizar fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sobre ITO y CNTs/TiO<sub>2</sub> sobre ITO empleando diferentes cantidades de CNTs con un grado de oxidación óptimo. 100 %

**OE 2.2** Caracterizar los fotoánodos obtenidos para comprender sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y fotoelectroquímicas. 100 %

**OE 2.3** Estudiar la dinámica de portadores de carga empleando Espectroscopía de Fotocorriente con Intensidad Modulada para comprender el rol de los CNTs en los procesos interfaciales y superficiales de separación, extracción y transferencia de cargas fotogeneradas. 100 %

## **OBJETIVO 3**

*Sintetizar fotoánodos de TiO<sub>2</sub> dopado con carbono en un solo paso mediante Deposición Química de Vapor, y analizar el impacto del carbono dopante en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotoelectroquímicas del material resultante*

---

**OE 3. 1** Sintetizar fotoánodos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con carbono empleando TTIP como precursor y diferentes cantidades de acetileno. 100 %

**OE 3. 2** Realizar un tratamiento térmico de TiO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno para eliminar las impurezas de carbono introducidas durante la síntesis CVD usando solo TTIP como precursor. 100 %

**OE 3. 3** Estudiar las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de los fotoánodos para comprender el rol del carbono dopante en la absorción de luz, separación y extracción de cargas fotogeneradas. 100 %

De igual modo, como parte de los objetivos iniciales propuestos dentro del Proyecto de Tesis, se pretendía abordar la síntesis de fotocátodos de óxido de cobre combinado a dióxido de titanio y nanotubos de carbono.

Sin embargo, debido al alto volumen de trabajo que contemplaba, se optó por dedicar los mayores esfuerzos al procesamiento de los fotoánodos, y lograr un entendimiento detallado de todos los fenómenos estructurales, morfológicos, ópticos y electrónicos, en aras de lograr resultados relevantes. **Este cambio fue abalado por la comisión evaluadora de esta tesis en la instancia de Avance de Tesos en 2022.**

Este enfoque permitió lograr análisis de elevada profundidad, que han sido incluidos en **tres publicaciones científicas**, una para cada capítulo de esta Tesis Doctoral (**Ver Sección 6.6**)

En la siguiente sección, se proponen estrategias como trabajo futuro y la propuesta de trabajo para desarrollar fotocátodos, que pretende desarrollar el estudiante como trabajo Posdoctoral.

## 6.5 PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO

En este trabajo de Tesis se han obtenido hallazgos relevantes con respecto al mecanismo de oxidación de nanotubos de carbono, la dinámica de portadores de carga en composites CNTs-TiO<sub>2</sub>, así como con respecto al rol del carbono dopante en la fotorrespuesta del TiO<sub>2</sub> dopado con este elemento.

Sin embargo, análisis más detallados son necesarios, para identificar:

- El rol de unos u otros grupos funcionales en mejorar la respuesta fotoelectroquímica de composites CNTs-TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, este entendimiento puede ser complejo debido a que los tratamientos de funcionalización también generan cambios morfológicos y estructurales en los CNTs.

- El rol de las vacancias de oxígeno introducidas en el proceso de dopaje del TiO<sub>2</sub>, en especial en síntesis in situ, como la desarrollada en esta tesis. El empleo de otros precursores (que no contengan carbono en su estructura) puede ser una estrategia interesante para obtener resultados comparativos.

Por otro lado, es necesario explorar en mayor profundidad la posibilidad de combinar los fotoelectrodos de CNTs-TiO<sub>2</sub> con otras estructuras para mejorar su rendimiento. La distribución tridimensional de la película de CNTs-TiO<sub>2</sub> ofrece grandes ventajas en este sentido, al propiciar el alojamiento de otras nanoestructuras en dichas cavidades, así como favorecer su adhesión y crecimiento. A continuación, se resumen algunas de estas estrategias:

### 6.5.1 Puntos cuánticos

Una de las estrategias más interesantes es la combinación de CNTs-TiO<sub>2</sub> con puntos cuánticos. Estos nanomateriales destacan por presentar propiedades ópticas únicas, como un amplio espectro de absorción de luz. Además, algunos como los puntos cuánticos de carbono presentan fenómenos de up-conversión, que permiten absorber luz visible, emitiendo radiación ultravioleta que puede absorber la red de CNTs-TiO<sub>2</sub>. Al integrar puntos cuánticos en la estructura de CNTs-TiO<sub>2</sub>, se puede lograr una mayor absorción de luz visible y una mejor generación de pares electrón-hueco.

*Algunos trabajos recientes como punto de partida:* [270,280–282]

### 6.5.2 Partículas plasmónicas

Otra posibilidad es la incorporación de nanopartículas plasmónicas en los fotoelectrodos de CNTs-TiO<sub>2</sub>. Las nanopartículas plasmónicas (Au, Ag, CuS, Pt, Pd) interactúan de manera especial con la luz, lo que resulta en un aumento significativo de la absorción de luz y una mayor eficiencia de conversión fotovoltaica. Al combinar las propiedades de amplia absorción de luz de las nanopartículas plasmónicas con la capacidad de transporte de carga de los CNTs-TiO<sub>2</sub>, se puede lograr una mejora sustancial en la eficiencia global del fotoelectrodo.

*Algunos trabajos recientes como punto de partida:* [203,283–285]

### 6.5.3 Dispositivos TANDEM

Además, la fabricación de dispositivos Tándem que combinan CNTs-TiO<sub>2</sub> con otros materiales semiconductores de menor *bandgap* también es una opción interesante. Los dispositivos

Tándem consisten en la conexión en serie de dos o más semiconductores con diferente *bandgap*, lo que permite aprovechar una mayor porción del espectro solar y mejorar la eficiencia general de conversión de energía. Al combinar los CNTs-TiO<sub>2</sub> con otros materiales semiconductores que absorben en diferentes regiones del espectro electromagnético, se puede lograr una mayor captura de la luz incidente y una mayor generación de energía eléctrica.

*Algunos trabajos recientes como punto de partida:* [107,286–288]

#### **6.5.4 Electrocatalizadores**

Además de las combinaciones mencionadas anteriormente, otra área prometedora de investigación es la combinación de los fotoelectrodos de CNTs-TiO<sub>2</sub> con electrocatalizadores. Los electrocatalizadores son materiales que aceleran las reacciones electroquímicas, de especial interés en la reacción de evolución de oxígeno, por su lenta cinética.

Al combinar los CNTs-TiO<sub>2</sub> con electrocatalizadores adecuados, se puede mejorar la eficiencia de transferencia de huecos en la superficie, lo que lleva a una mayor generación de corriente y una mayor eficiencia global del sistema. Algunos de los electrocatalizadores de mayor interés incluyen los óxidos de cobalto, níquel y hierro.

*Algunos trabajos recientes como punto de partida:* [289,290]

#### **6.5.5 Perovskitas**

Otra área de investigación prometedora es la combinación de los fotoelectrodos de CNTs-TiO<sub>2</sub> con perovskitas. Las perovskitas son materiales fotovoltaicos de alta eficiencia que han demostrado un gran potencial en la conversión de energía solar. Al combinar los CNTs-TiO<sub>2</sub> con perovskitas, se puede lograr una mayor absorción de luz visible y una mayor eficiencia en la generación de fotocorriente. Sin embargo, es importante abordar desafíos como la estabilidad y la durabilidad de estos sistemas híbridos, ya que las perovskitas pueden ser sensibles a la humedad y a la degradación química. La investigación en esta área debe abogar por superar estas limitaciones y aprovechar las ventajas de ambos materiales para lograr dispositivos más eficientes y duraderos.

En resumen, el principal potencial de los fotoelectrodos de CNTs-TiO<sub>2</sub> se puede obtener a partir de la fabricación de estructuras ternarias. Su combinación con otros materiales ofrece un amplio potencial para mejorar la absorción de luz visible, la generación de pares electrón-hueco y la

eficiencia general de los fotoelectrodos. La investigación en este campo es crucial para avanzar en la tecnología de conversión de energía solar y desarrollar dispositivos más eficientes y sostenibles que permitan el uso de la tecnología fotoelectroquímica para la generación de hidrógeno verde en el corto plazo.

*Algunos trabajos recientes como punto de partida: [212,291]*

#### **6.5.6 Fotocátodos ITO/CNTs-ox/Cu<sub>x</sub>O/TiO<sub>2</sub>**

Dentro del proyecto de tesis presentado, se planteó el desarrollo de fotocátodos empleando una estrategia semejante a la síntesis de ITO/TiO<sub>2</sub>, pero en este caso, empleando láminas de cobre como sustrato. La hipótesis planteada abogaba por lograr un crecimiento simultáneo de una fase de óxido de cobre, acoplado a TiO<sub>2</sub> como recubrimiento. El objetivo de este estudio era obtener una mezcla de óxidos que mejorara la estabilidad del óxido de cobre en contacto con un electrolito, el principal problema en su aplicación en celdas PEC [118,119,292].

Sin embargo, como se demostró en este trabajo de tesis, el crecimiento CVD de TiO<sub>2</sub> es complejo, influyendo la morfología, estructura y cristalinidad del semiconductor y sus propiedades ópticas, electrónicas y fotoelectroquímicas. Por ende, la estrategia inicialmente propuesta implica un grado de complejidad elevado, que no permite el control deseado sobre la síntesis.

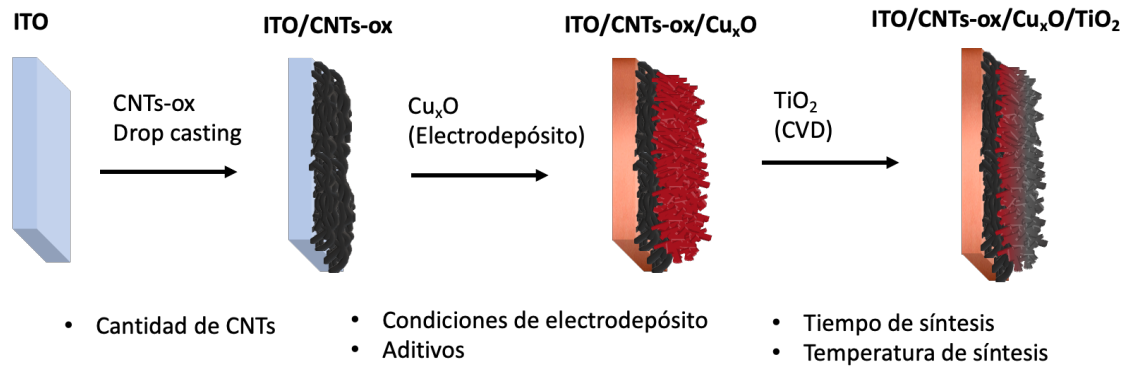
Por ello, como trabajo futuro se propone desarrollar un dispositivo TANDEM, en este caso creciendo el óxido de cobre sobre sustratos ITO/CNTs-ox para dar lugar a fotocátodos ITO/CNTs-ox/Cu<sub>x</sub>O, y luego recubrir los mismos con una capa protectora de TiO<sub>2</sub> empleando la técnica CVD descrita en esta tesis.

El empleo de CNTs oxidados como soporte para el crecimiento de Cu<sub>x</sub>O favorecerá la nanoestructuración del óxido, así como su formación sobre un sustrato conductor que se espera favorezca la separación y extracción de cargas fotogeneradas (en analogía a los resultados presentados en el **Capítulo 4** de esta tesis). Esta estrategia de combinación de CNTs y óxidos de cobre para su aplicación en la fotoelectrólisis de agua ha sido muy poco estudiada con anterioridad, con solo algunos trabajos en la literatura [293,294].

Para el crecimiento de Cu<sub>x</sub>O se propone emplear técnicas de electrodeposición, que permiten lograr un control adecuado sobre la estructura y cristalinidad de la capa de óxido de cobre

[295,296]. Finalmente, para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  se propone el mismo protocolo de síntesis CVD desarrollado por nuestro grupo, y empleado en este trabajo de tesis.

En el siguiente esquema, se resumen los procesos antes descritos, así como los principales parámetros que deben ser estudiados y optimizados en cada paso.



*Algunos trabajos recientes como punto de partida:*

- Síntesis de  $\text{Cu}_x\text{O}$  sobre CNTs: [293,294].
- Electrodeposición de  $\text{Cu}_x\text{O}$ : [295,296].
- Dispositivos TANDEM  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{TiO}_2$ : [119,297–306]

## 6.6 PRODUCTIVIDAD CIENTÍFICA, BECAS Y ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

A continuación, se detallan los artículos científicos, presentaciones y ponencias en congresos nacionales e internacionales, así como estancias de investigación, becas y financiamientos obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral:

### 6.6.1 Artículos científicos

Como parte de los resultados obtenidos, se prepararon **3 artículos científicos** y **2 reviews**, dos de ellos publicados, uno enviado y dos en proceso de revisión por autores. De igual modo, como parte de trabajos de colaboración, se prepararon otros **2 artículos científicos** y **1 review**, todos publicados. A continuación, se detallan los trabajos antes mencionados:

1. The role of surface-interface properties of titania/carbon nanostructures on photoelectrochemical water splitting performance.  
**F.J. Peón-Díaz**, R. Segura del Río, J.C. Expósito-Gálvez  
- **REVIEW EN REVISIÓN POR AUTORES** –
2. Interstitial carbon-doped titanium dioxide photoanodes: the role of carbon doping and oxygen vacancies in charge carrier dynamics.  
**F.J. Peón-Díaz**, J.C. Expósito-Gálvez, R. Segura del Río, R. Henríquez, D.J. Rodríguez, S. Villalobos, G. Oskam  
- **ARTÍCULO EN REVISIÓN POR AUTORES** –
3. Exploring the charge carrier dynamics in carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites for water photooxidation.  
**F.J. Peón-Díaz**, R. Segura del Río, R. Henríquez, J.C. Expósito-Gálvez, G. Oskam.  
- **ARTÍCULO ENVIADO A CATALYSIS TODAY EL 21/11/2023** –
4. Comparing the performance of WO<sub>3</sub> nanoparticles and nanofibers: Photocatalytic dye degradation versus photoelectrochemical water oxidation.  
Expósito-Gálvez, J. C., Hormado, L., Sepúlveda, M., **Peón-Díaz, F. J.**, Coria-Quiñones, S. D., Jiménez-Sandoval, O., ... & Oskam, G. (2023).  
Publicado en *Electrochimica Acta* en enero de 2024.  
DOI: [10.1016/j.electacta.2023.143545](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143545)
5. The effect of oxidative functionalization of carbon nanotubes on the morphological, optical, and photoelectrochemical properties of modified titanium dioxide photoanodes.  
**F.J. Peón-Díaz**, R.S. del Río, S. Hevia, F. Olivares, J.C. Expósito-Gálvez, ..., G. Oskam, R. Henríquez  
Publicado en marzo 2023 en *Journal of Materials Science*.

DOI: [10.1007/S10853-023-08351-4](https://doi.org/10.1007/S10853-023-08351-4)

6. Strategies for area-selective deposition of metal nanoparticles on carbon nanotubes and their applications: a review.

F. Olivares, **F. Peón**, R. Henríquez, R.S. del Río.

Publicado en enero 2022 en *Journal of Materials Science*.

DOI: [10.1007/S10853-021-06710-7](https://doi.org/10.1007/S10853-021-06710-7)

7. Plasmonic Photocatalysts for Water Splitting.

**F.J.P. Díaz**, R.S. del Río, P.E.D.S. Rodríguez

Publicado en enero 2022 en Kumar, P., Devi, P. (eds) *Photoelectrochemical Hydrogen Generation. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*. Springer, Singapore. DOI: [10.1007/978-981-16-7285-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-16-7285-9_5)

8. Enhanced photoconversion efficiency of hybrid TiO<sub>2</sub>/nox-MWCNT/Si photoanode for water splitting in neutral medium.

F. Olivares, R. Segura del Río, J. Reyes, **F. Peón**, R. Henríquez, S.A. Hevia, B. Durán, R. Villalonga.

Publicado en febrero 2021 en *Materials Letters*.

DOI: [10.1016/J.MATLET.2020.129128](https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.129128)

### 6.6.2 Participación en Congresos y Eventos Científicos.

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral, el estudiante que la suscribe participó en una totalidad de 11 eventos nacionales e internacionales, lo cual permitió aumentar la visibilidad de los resultados obtenidos, y crear lazos de colaboración con otros grupos de investigación.

1. **International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. Aug. 13-18, 2023.**  
Presentación oral: "Unraveling surface and interface charge transfer dynamics in carbon-TiO<sub>2</sub> photoanodes: the influence of carbon content."
2. **Seventh International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Genoa, Italy. Oct. 19-22, 2022.** Póster: "Nanostructured CNTs-TiO<sub>2</sub> photoelectrodes: effect of carbon nanotubes oxidation and content on the morphological, optical, and photoelectrochemical performance."
3. **XVIII Simposio de Jóvenes Investigadores Químicos RSEQ. Sevilla, Spain. Nov. 21-24, 2022.**  
Póster: "Carbon nanotubes - titanium dioxide composites for water splitting applications: understanding light absorption, charge transfer, and photoelectrochemical performance"

4. **ACS Fall: Sustainability in a Changing World. Chicago, USA. Aug. 21-25, 2022.** Presentación oral: "Carbon modified titanium dioxide photoanodes: effects of carbon nanotubes introduction and carbon doping in the morphological, optical, and photoelectrochemical response."
5. **International Materials Research Congress. Cancun, Mexico. Aug. 14-19, 2022.** Presentación oral: "Understandings on carbon modified titanium dioxide photoanodes for water splitting: from structure to photoelectrochemical performance."
6. **IV Latin American Workshop on Carbon Materials (TLMC4). México, online. Nov. 16-18, 2021.** Póster:
7. **VI National Congress of Nanotechnology. Chile, online. Nov. 23-26, 2021.** Presentación oral: "Fabrication of photoelectrodes by combining TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O and carbon nanomaterials."
8. **International Solar Fuels Conference, Royal Society of Chemistry. UK, online. Julio 26-29, 2021.** Póster
9. **IX International Workshop on Energy Conversion and Storage (IW ECS 2020). México, online. Oct. 14-16, 2020.** Póster.
10. **2020 Express Conference on the Physics of Materials and Their Applications in Energy Harvesting. Chile-México, online. AUGE. 17-19, 2020.** Póster.
11. **IX Nano Andes International School 2019. Santiago de Chile-Concepcion. Oct. 21-26, 2019.** Póster: "Synthesis of photoactive composites from carbon nanotubes, TiO<sub>2</sub> and CuS nanoparticles." Premio: BEST POSTER AWARD.

### 6.6.3 Pasantías y estancias de investigación

- Oct 2023 – Mar 2024. Grupo de Celdas Solares Nanoestructuradas, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla. España:** Trabajo enfocado a modelización de IMPS para comprender fenómenos termodinámicos y cinéticos en fotoelectrodos bajo operación.
- Oct 2022 - Feb 2023. Grupo de Celdas Solares Nanoestructuradas, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla. España:** Caracterización de fotoelectrodos empleando técnicas de pequeña perturbación (IMPS, IMVS, EIS) para su empleo en la fotoelectrólisis de agua.
- Sept 2021 - Nov 2021 Grupo de Celdas Solares Nanoestructuradas, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla. España:** Montaje experimental de set para mediciones electroquímicas y fotoelectroquímicas (diseño de celda PEC, mediciones de curvas IV, montaje experimental, mediciones de impedancia).

#### 6.6.4 Becas y financiamiento obtenidos durante el período

- Beca de Pasantía 2023, Universidad Técnica Federico Santa María, para una estadía en la Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España.
- Beca FIB, 2023. Universidad de Valparaíso
- Beca de Asistencia a Congresos, Universidad Técnica Federico Santa María, 2023. Para la Congreso Internacional de Materiales. Cancún, México. Agosto de 2023.
- Beca de Pasantía 2022, Universidad Técnica Federico Santa María, para una estadía en la Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España.
- Beca de Asistencia a Congresos, Universidad Técnica Federico Santa María, 2022. Para la Séptima Conferencia Internacional sobre Materiales Multifuncionales, Híbridos y Nanomateriales. Génova, Italia. Octubre de 2022.
- Beca Pasantía ANID, Segunda Convocatoria 2022, para una estadía de 5 meses en la Universidad Pablo de Olavide. Sevilla, España.
- Beca PIIC 2022, Universidad Técnica Federico Santa María.
- Beca AUIP para Movilidad entre Universidades Iberoamericanas y Andaluzas, 2021.
- Beca PIC 2021, Universidad Técnica Federico Santa María.
- Beneficio Complementario ANID: Gastos Operativos para Tesis Doctoral.
- Beca Nacional de Doctorado ANID 2020.
- Beca FIB 2019, Universidad de Valparaíso.
- Beca Puente 2019, Estudiantes Doctorales - Universidad Técnica Federico Santa María.

## ANEXOS

### ANEXO 6.1

Integrales y porcentajes relativos de cada uno de los componentes obtenidos a partir de la deconvolución de las señales XPS C1s y O1s. A la derecha la relación porcentual C-O / C1s incluye todas las señales donde existen enlaces C-O

C1s											
	C=C sp2	C-C sp3	C=N	C-N/C-OH	C-O	C=O	O=C-OH	C-C=O	C1s	C=N / C1s	C-O / C1s
<b>CNTs-Pri</b>											
POS	284,1	284,7	285,1	285,9	286,8	288	289,5	291,1			
Área	1395	82	167	129	79	75	65	66	<b>2058</b>	167	414
%	<b>68%</b>	<b>4%</b>	<b>8%</b>	<b>6%</b>	<b>4%</b>	<b>4%</b>	<b>3%</b>	<b>3%</b>	<b>100%</b>	<b>8%</b>	<b>20%</b>
<b>CNTs-ox-45</b>											
POS	284	284,5	285	286,2	287,2	288,6	289,9	291,3			
Área	306	41	289	170	93	80	31	14	<b>1024</b>	289	388
%	<b>30%</b>	<b>4%</b>	<b>28%</b>	<b>17%</b>	<b>9%</b>	<b>8%</b>	<b>3%</b>	<b>1%</b>	<b>100%</b>	<b>28%</b>	<b>38%</b>
<b>CNTs-ox-90</b>											
POS	284,3	284,8	285,2	285,8	286,7	288	289,3	291,1			
Área	985	58	163	149	103	107	85	43	<b>1693</b>	163	487
%	<b>58%</b>	<b>3%</b>	<b>10%</b>	<b>9%</b>	<b>6%</b>	<b>6%</b>	<b>5%</b>	<b>3%</b>	<b>100%</b>	<b>10%</b>	<b>29%</b>
<b>CNTs-ox-180</b>											
POS	284,3	284,8	285,2	285,8	286,8	288,5	289,7	291,3			
Área	1065	67	211	192	156	129	64	50	<b>1934</b>	211	591
%	<b>55%</b>	<b>3%</b>	<b>11%</b>	<b>10%</b>	<b>8%</b>	<b>7%</b>	<b>3%</b>	<b>3%</b>	<b>100%</b>	<b>11%</b>	<b>31%</b>

O 1s					
	O1	O2	O3	O4	O1s
<b>CNTs-Pri</b>					
POS	530,6	531,6	533,2	535,4	
Área	120	260	176	15	571
%	<b>21%</b>	<b>46%</b>	<b>31%</b>	<b>3%</b>	<b>100%</b>
<b>CNTs-ox-45</b>					
POS	530,2	531,6	533,1	534,8	
Área	500	570	386	63	1519
%	<b>33%</b>	<b>38%</b>	<b>25%</b>	<b>4%</b>	<b>100%</b>
<b>CNTs-ox-90</b>					
POS	531,2	532,2	533,3	534,8	
Área	374	497,8	415	21	1307,8
%	<b>29%</b>	<b>38%</b>	<b>32%</b>	<b>2%</b>	<b>100%</b>
<b>CNTs-ox-180</b>					
POS	531,2	532,3	533,6	535,5	
Área	488	820	442	95	1845
%	<b>26%</b>	<b>44%</b>	<b>24%</b>	<b>5%</b>	<b>100%</b>

## ANEXO 6.2

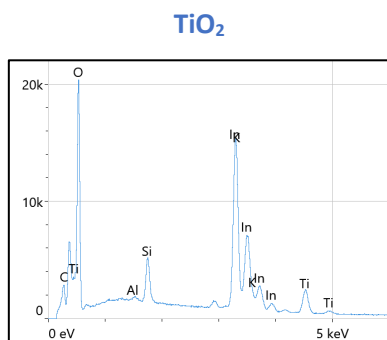
Valores de *bandgap* determinados por la transformación de Kubelka Munk de espectros de reflectancia difusa para un conjunto de 9 muestras de cada película de CNTs /TiO<sub>2</sub>.

<b>Bandgap – Línea Base</b>												
Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Media	Est. Dev.	Est. Error
CNTs-Pri / TiO <sub>2</sub>	3,40	3,47	3,35	3,40	3,43	3,43	3,30	3,40	3,39	<b>3,40</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>
CNTs-ox45/TiO <sub>2</sub>	3,34	3,08	3,48	3,43	3,39	3,32	3,37	3,26	3,45	<b>3,35</b>	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>
CNTs-ox90 / TiO <sub>2</sub>	3,28	3,35	3,34	3,10	3,34	3,36	3,38	3,34	3,30	<b>3,31</b>	<b>0,08</b>	<b>0,03</b>
CNTs-ox180 / TiO <sub>2</sub>	3,43	3,23	3,43	3,50	3,43	3,41	3,33	3,33	3,43	<b>3,39</b>	<b>0,08</b>	<b>0,03</b>

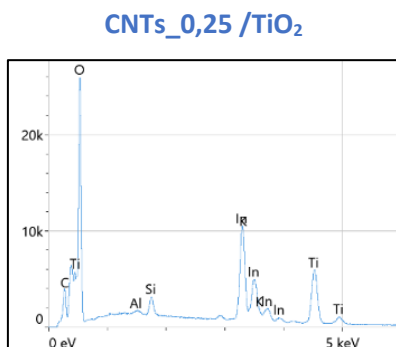
<b>Bandgap – Gráficos de Tauc</b>												
Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Media	Est. Dev.	Est. Error
CNTs-Pri / TiO <sub>2</sub>	3,31	3,15	3,20	3,29	3,27	3,19	2,91	3,26	3,20	<b>3,20</b>	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>
CNTs-ox45/TiO <sub>2</sub>	3,14	2,48	3,37	3,25	3,18	2,97	3,22	3,05	3,25	<b>3,10</b>	<b>0,26</b>	<b>0,09</b>
CNTs-ox90 / TiO <sub>2</sub>	3,05	3,09	3,25	2,82	3,10	3,03	3,17	3,00	3,15	<b>3,07</b>	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>
CNTs-ox180 / TiO <sub>2</sub>	3,25	3,10	3,11	3,23	3,13	3,23	3,17	3,16	3,10	<b>3,16</b>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>

## ANEXO 6.3

Espectros EDX y composición atómica para el electrodo de TiO<sub>2</sub> sobre ITO y los 3 electrodos de CNTs/TiO<sub>2</sub> empleando diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>

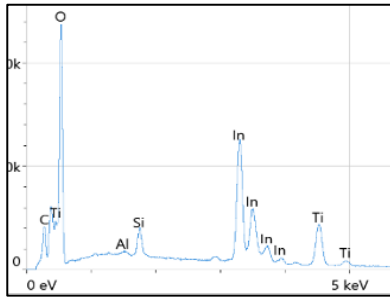


Elemento	% atómico	% atómico Error	% en masa	% en masa Error
C	1.2	0.0	0.4	0.0
O	67.2	0.3	27.8	0.1
Al	0.2	0.0	0.1	0.0
Si	3.3	0.0	2.4	0.0
K	1.1	0.1	1.1	0.1
<b>Ti</b>	<b>7.1</b>	<b>0.1</b>	<b>8.8</b>	<b>0.1</b>
In	20.0	0.0	59.4	0.1

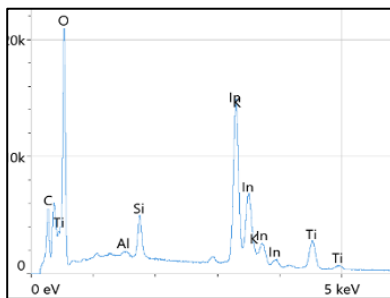


Elemento	% atómico	% atómico Error	% en masa	% en masa Error
C	2.2	0.0	0.8	0.0
O	65.7	0.3	31.1	0.1
Al	0.3	0.0	0.2	0.0
Si	1.5	0.0	1.2	0.0
K	0.6	0.1	0.7	0.1
<b>Ti</b>	<b>17.8</b>	<b>0.1</b>	<b>25.2</b>	<b>0.2</b>
In	12.0	0.0	40.7	0.0

Elemento	% atómico	% atómico Error	% en masa	% en masa Error
C	2.3	0.0	0.8	0.0
O	65.9	0.3	29.0	0.1

ITO /CNTs\_0,50 /TiO<sub>2</sub>

Al	0.3	0.0	0.2	0.0
Si	2.2	0.0	1.7	0.0
<b>Ti</b>	<b>13.2</b>	<b>0.1</b>	<b>17.4</b>	<b>0.1</b>
In	16.1	0.0	50.9	0.0

ITO /CNTs\_0,50 /TiO<sub>2</sub>

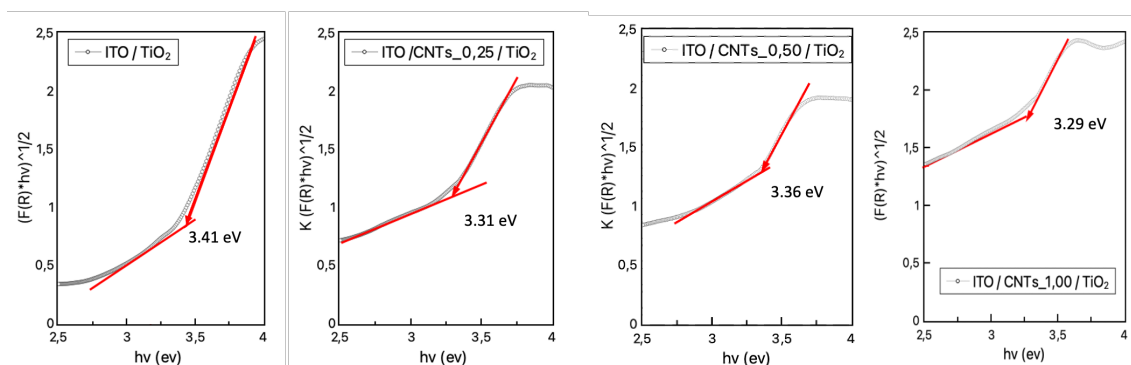
Elemento	% atómico	% atómico Error	% en masa	% en masa Error
C	3.3	0.0	<b>1</b>	0.0
O	65.4	0.3	27.9	0.1
Al	0.3	0.0	0.2	0.0
Si	3.0	0.0	2.3	0.0
K	1.1	0.1	1.1	0.1
<b>Ti</b>	<b>8.3</b>	<b>0.1</b>	<b>10.7</b>	<b>0.1</b>
In	18.5	0.0	56.7	0.1

## ANEXO 6.4

Valores de la *bandgap* obtenidos a partir del análisis del ajuste de línea base en gráficos Tauc. Se muestran los valores medios ( $x_{\text{medio}}$ ), la desviación estándar ( $\sigma x$ ) y el error estándar (SE) en todos los casos. De igual modo se representan gráficos representativos para cada electrodo.

Valores de <i>Bandgap</i> ; Línea base – gráficos de Tauc							
	X1	X2	X3	X4	$X_{\text{medio}}$	$\sigma x$	SE
TiO <sub>2</sub>	3,45	3,41	3,51	3,47	<b>3,46</b>	<b>0,04</b>	<b>0,02</b>
CNTs_0,25/TiO <sub>2</sub>	3,31	3,35	3,42	3,45	<b>3,38</b>	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>
CNTs_0,50/TiO <sub>2</sub>	3,30	3,36	3,35	3,23	<b>3,31</b>	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>

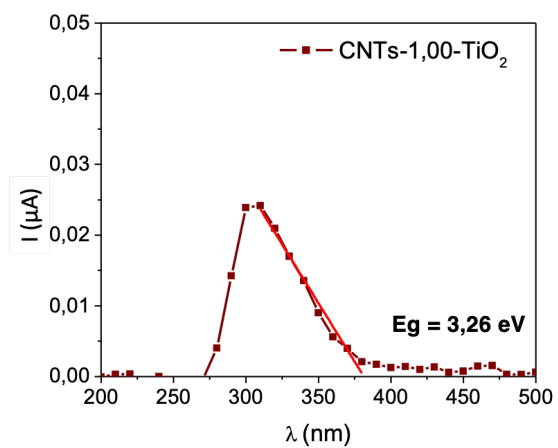
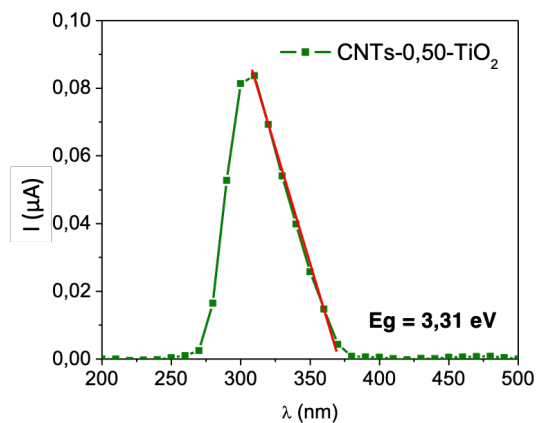
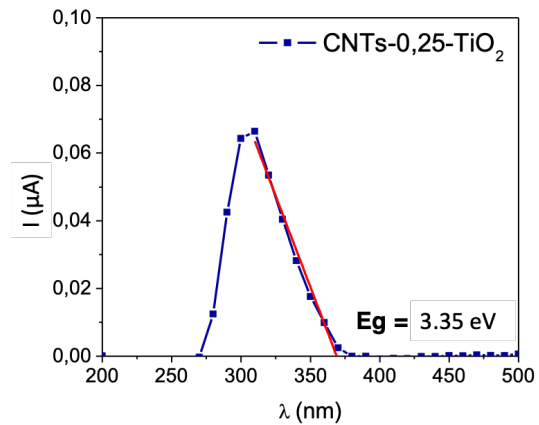
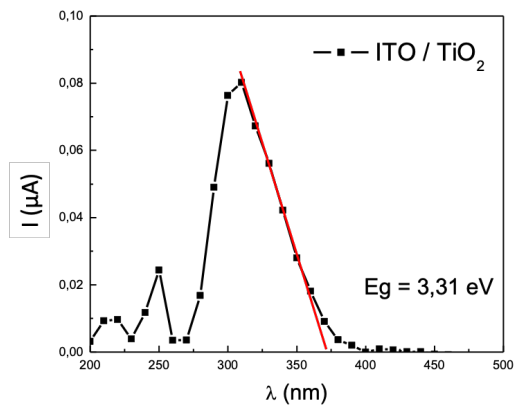
CNTs_1,00/TiO <sub>2</sub>	3,36	3,29	3,19	3,20	<b>3,26</b>	<b>0,08</b>	<b>0,04</b>
----------------------------	------	------	------	------	-------------	-------------	-------------



## ANEXO 6.5

Valores de energía del *bandgap* obtenidos a partir del ajuste lineal en las gráficas de fotocorriente en función de la longitud de onda ( $J$  vs  $\lambda$ ). En todos los casos se muestran el valor medio ( $x_{\text{medio}}$ ), la desviación estándar ( $\sigma_x$ ) y el error estándar (SE). De igual modo se representan gráficos representativos para cada electrodo.

J vs $\lambda$							
	X1	X2	X3	X4	Media	$\sigma_x$	SE
ITO/TiO <sub>2</sub>	3,44	3,28	3,31	3,34	<b>3,34</b>	<b>0,07</b>	<b>0,03</b>
ITO/CNTs_0,25/TiO <sub>2</sub>	3,31	3,35	3,37	3,35	<b>3,35</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>
ITO/CNTs_0,50/TiO <sub>2</sub>	3,23	3,31	3,38	3,43	<b>3,34</b>	<b>0,09</b>	<b>0,04</b>
ITO/CNTs_1,00/TiO <sub>2</sub>	3,28	3,45	3,26	3,16	<b>3,29</b>	<b>0,12</b>	<b>0,06</b>



## REFERENCIAS

- [1] Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible, (n.d.). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (accessed June 6, 2023).
- [2] UNFCCC, Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015, in: Environmental Policy and Law, 2016: pp. 71–75. <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/10a01.pdf> (accessed April 28, 2020).
- [3] W. Yang, R.R. Prabhakar, J. Tan, S.D. Tilley, J. Moon, Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, Chem Soc Rev. 48 (2019) 4979–5015. <https://doi.org/10.1039/C8CS00997J>.

- [4] P.K. Nayak, S. Mahesh, H.J. Snaith, D. Cahen, Photovoltaic solar cell technologies: analysing the state of the art, *Nature Reviews Materials* 2019 4:4. 4 (2019) 269–285. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0097-0>.
- [5] M. Kokkonen, P. Talebi, J. Zhou, S. Asgari, S.A. Soomro, F. Elsehrawy, J. Halme, S. Ahmad, A. Hagfeldt, S.G. Hashmi, Advanced research trends in dye-sensitized solar cells, *J Mater Chem A Mater.* 9 (2021) 10527–10545. <https://doi.org/10.1039/D1TA00690H>.
- [6] A.B. Muñoz-García, I. Benesperi, G. Boschloo, J.J. Concepcion, J.H. Delcamp, E.A. Gibson, G.J. Meyer, M. Pavone, H. Pettersson, A. Hagfeldt, M. Freitag, Dye-sensitized solar cells strike back, *Chem Soc Rev.* 50 (2021) 12450–12550. <https://doi.org/10.1039/D0CS01336F>.
- [7] H. Yao, J. Hou, Recent Advances in Single-Junction Organic Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition.* 61 (2022) e202209021. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202209021>.
- [8] T. Wu, X. Liu, X. Luo, X. Lin, D. Cui, Y. Wang, H. Segawa, Y. Zhang, L. Han, Lead-free tin perovskite solar cells, *Joule.* 5 (2021) 863–886. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2021.03.001>.
- [9] H. Yao, J. Hou, Recent Advances in Single-Junction Organic Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition.* 61 (2022) e202209021. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202209021>.
- [10] H. Tyagi, P.R. Chakraborty, S. Powar, A.K. Agarwal, eds., *Solar Energy.*, Springer Singapore, Singapore, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-0675-8>.
- [11] J. Lv, J. Xie, A.G.A. Mohamed, X. Zhang, Y. Wang, Photoelectrochemical energy storage materials: design principles and functional devices towards direct solar to electrochemical energy storage, *Chem Soc Rev.* 51 (2022) 1511–1528. <https://doi.org/10.1039/D1CS00859E>.
- [12] E. McFarland, *Photoelectrochemical Hydrogen Generation*, Springer Nature Singapore, Singapore, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-7285-9>.
- [13] S. Ardo, D. Fernandez Rivas, M.A. Modestino, V. Schulze Greiving, F.F. Abdi, E. Alarcon Llado, V. Artero, K. Ayers, C. Battaglia, J.P. Becker, D. Bederak, A. Berger, F. Buda, E.

- Chinello, B. Dam, V. Di Palma, T. Edvinsson, K. Fujii, H. Gardeniers, H. Geerlings, S.M. Hashemi, S. Haussener, F. Houle, J. Huskens, B.D. James, K. Konrad, A. Kudo, P.P. Kunturu, D. Lohse, B. Mei, E.L. Miller, G.F. Moore, J. Muller, K.L. Orchard, T.E. Rosser, F.H. Saadi, J.W. Schüttauf, B. Seger, S.W. Sheehan, W.A. Smith, J. Spurgeon, M.H. Tang, R. Van De Krol, P.C.K. Vesborg, P. Westerik, Pathways to electrochemical solar-hydrogen technologies, *Energy Environ Sci.* 11 (2018) 2768–2783. <https://doi.org/10.1039/c7ee03639f>.
- [14] T. Hisatomi, K. Domen, Key Goals and Systems for Large-Scale Solar Hydrogen Production, (2022) 1331–1347. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-63713-2\\_43](https://doi.org/10.1007/978-3-030-63713-2_43).
- [15] H. Nazir, N. Muthuswamy, C. Louis, S. Jose, J. Prakash, M.E.M. Buan, C. Flox, S. Chavan, X. Shi, P. Kauranen, T. Kallio, G. Maia, K. Tammeveski, N. Lymperopoulos, E. Carcadea, E. Veziroglu, A. Iranzo, A. M. Kannan, Is the H<sub>2</sub> economy realizable in the foreseeable future? Part III: H<sub>2</sub> usage technologies, applications, and challenges and opportunities, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 28217–28239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.256>.
- [16] H. Nazir, N. Muthuswamy, C. Louis, S. Jose, J. Prakash, M.E. Buan, C. Flox, S. Chavan, X. Shi, P. Kauranen, T. Kallio, G. Maia, K. Tammeveski, N. Lymperopoulos, E. Carcadea, E. Veziroglu, A. Iranzo, A.M. Kannan, Is the H<sub>2</sub> economy realizable in the foreseeable future? Part II: H<sub>2</sub> storage, transportation, and distribution, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 20693–20708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.241>.
- [17] H. Nazir, C. Louis, S. Jose, J. Prakash, N. Muthuswamy, M.E.M. Buan, C. Flox, S. Chavan, X. Shi, P. Kauranen, T. Kallio, G. Maia, K. Tammeveski, N. Lymperopoulos, E. Carcadea, E. Veziroglu, A. Iranzo, A.M. Kannan, Is the H<sub>2</sub> economy realizable in the foreseeable future? Part I: H<sub>2</sub> production methods, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 13777–13788. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.092>.
- [18] M.K.& Company, Chilean Hydrogen Pathway, 2020.
- [19] Ministerio de Energía, Estrategia Nacional de Hidrógeno Verde - Chile, (2020) 33.
- [20] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nat Rev Chem.* 1 (2017) 0003. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>.

- [21] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1 (2000) 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [22] S. Shen, J. Chen, M. Wang, X. Sheng, X. Chen, X. Feng, S.S. Mao, Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications, *Prog Mater Sci*. 98 (2018) 299–385. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.006>.
- [23] M. Fracchia, P. Ghigna, A. Minguzzi, A. Vertova, F. Turco, G. Cerrato, D. Meroni, Role of synthetic parameters on the structural and optical properties of n,sn-copromoted nanostructured tio<sub>2</sub>: A combined ti k-edge and sn l<sub>2,3</sub>-edges x-ray absorption investigation, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/nano10061224>.
- [24] E. Silva Junior, F.A. La Porta, M.S. Liu, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, A relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO<sub>2</sub> nanomaterials, *Dalton Transactions*. 44 (2015) 3159–3175. <https://doi.org/10.1039/c4dt03254c>.
- [25] Y. Li, S.C.E. Tsang, Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting, *Materials Today Sustainability*. 9 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100032>.
- [26] S.N.H. Jaafar, L.J. Minggu, K. Arifin, M.B. Kassim, W.R.D. Wan, Natural dyes as TiO<sub>2</sub> sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 78 (2017) 698–709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.118>.
- [27] A.T. Kuvarega, B.B. Mamba, TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysis: Toward Visible Light-Responsive Photocatalysts Through Doping and Fabrication of Carbon-Based Nanocomposites, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 42 (2017) 295–346. <https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1211507>.
- [28] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO<sub>2</sub>: A review of recent advances, *Appl Catal B*. 244 (2019) 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.

- [29] V. Kumaravel, S. Rhatigan, S. Mathew, M.C. Michel, J. Bartlett, M. Nolan, S.J. Hinder, A. Gascó, C. Ruiz-Palomar, D. Hermosilla, S.C. Pillai, Mo doped TiO<sub>2</sub>: Impact on oxygen vacancies, anatase phase stability and photocatalytic activity, *JPhys Materials*. 3 (2020). <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab749c>.
- [30] L. Hua, Z. Yin, S. Cao, Recent Advances in Synthesis and Applications of Carbon-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials, *Catalysts*. 10 (2020) 1431. <https://doi.org/10.3390/catal10121431>.
- [31] W.C. Guaglianoni, C.L. Florence, F. Bonatto, J. Venturini, S. Arcaro, A.K. Alves, C.P. Bergmann, Novel nanoarchitected cobalt-doped TiO<sub>2</sub> and carbon nanotube arrays: Synthesis and photocurrent performance, *Ceram Int*. 45 (2019) 2439–2445. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.169>.
- [32] D. Gogoi, A. Namdeo, A.K. Golder, N.R. Peela, Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with effective charge transfer for highly efficient hydrogen production through water splitting, *Int J Hydrogen Energy*. 45 (2020) 2729–2744. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.127>.
- [33] D.B. Ingram, S. Linic, Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: Evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface, *J Am Chem Soc*. 133 (2011) 5202–5205. <https://doi.org/10.1021/ja200086g>.
- [34] S.C. Warren, E. Thimsen, Plasmonic solar water splitting, *Energy Environ Sci*. 5 (2012) 5133–5146. <https://doi.org/10.1039/c1ee02875h>.
- [35] F.J.P. Díaz, R.S. del Río, P.E.D.S. Rodriguez, Plasmonic Photocatalysts for Water Splitting, in: 2022: pp. 117–173. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-7285-9\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-16-7285-9_5).
- [36] A. Gellé, A. Moores, Water splitting catalyzed by titanium dioxide decorated with plasmonic nanoparticles, *Pure and Applied Chemistry*. 89 (2017) 1817–1827. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0711>.
- [37] S. Zhang, Z. Liu, W. Yan, Z. Guo, M. Ruan, Decorating non-noble metal plasmonic Al on a TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O photoanode to boost performance in photoelectrochemical water splitting, *Chinese Journal of Catalysis*. 41 (2020) 1884–1893. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63637-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63637-3).

- [38] Z. Zhang, L. Zhang, M.N. Hedhili, H. Zhang, P. Wang, Plasmonic gold nanocrystals coupled with photonic crystal seamlessly on TiO<sub>2</sub> nanotube photoelectrodes for efficient visible light photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 13 (2013) 14–20. <https://doi.org/10.1021/nl3029202>.
- [39] Y. Shi, Y. Na, T. Su, L. Li, J. Yu, R. Fan, Y. Yang, Fluorescent Carbon Quantum Dots Incorporated into Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Photoanodes with Dual Contributions, *ChemSusChem*. 9 (2016) 1498–1503. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600067>.
- [40] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Carbon N Y.* 49 (2011) 741–772. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.10.010>.
- [41] W. Krengvirat, S. Sreekantan, A.F. Mohd Noor, N. Negishi, S. Yul Oh, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, Carbon-incorporated TiO<sub>2</sub> photoelectrodes prepared via rapid-anodic oxidation for efficient visible-light hydrogen generation, *Int J Hydrogen Energy*. 37 (2012) 10046–10056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.004>.
- [42] M. Kumar, B. Meena, P. Subramanyam, D. Suryakala, C. Subrahmanyam, Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts, *NPG Asia Mater.* 14 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00436-x>.
- [43] TiO<sub>2</sub> promoted by two different non-noble metal cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution, (n.d.).
- [44] Y. Wang, M. Zhou, Y. He, Z. Zhou, Z. Sun, In situ loading CuO quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanosheets as cocatalyst for improved photocatalytic water splitting, *J Alloys Compd.* 813 (2020) 152184. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152184>.
- [45] A. Meng, J. Zhang, D. Xu, B. Cheng, J. Yu, Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on {101} and {001} facets, *Appl Catal B.* 198 (2016) 286–294. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.05.074>.
- [46] E. Fudo, A. Tanaka, H. Kominami, AuOx Surface Oxide Layer as a Hole-Transferring Cocatalyst for Water Oxidation over Au Nanoparticle-Decorated TiO<sub>2</sub> Photocatalysts, *ACS Appl Nano Mater.* 0 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c01186>.

- [47] Y. Zhang, H. Tian, G. Zhao, Enhanced Visible-Light Photoelectrocatalytic Activity of  $\{001\}$ TiO<sub>2</sub> Electrodes Assisted with Carbon Quantum Dots, *ChemElectroChem*. 2 (2015) 1728–1734. <https://doi.org/10.1002/celec.201500246>.
- [48] F. Ullah, R. Bashiri, N. Muti Mohamed, A. Zaleska-Medynska, C.F. Kait, U. Ghani, M.U. Shahid, M.S.M. Saheed, Exploring graphene quantum dots@TiO<sub>2</sub> rutile (0 1 1) interface for visible-driven hydrogen production in photoelectrochemical cell: Density functional theory and experimental study, *Appl Surf Sci*. 576 (2022) 151871. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151871>.
- [49] J. Pan, Y. Sheng, J. Zhang, J. Wei, P. Huang, X. Zhang, B. Feng, Preparation of carbon quantum dots/ TiO<sub>2</sub> nanotubes composites and their visible light catalytic applications, *J Mater Chem A Mater*. 2 (2014) 18082–18086. <https://doi.org/10.1039/c4ta03528c>.
- [50] R. Xie, L. Zhang, H. Xu, Y. Zhong, X. Sui, Z. Mao, Construction of up-converting fluorescent carbon quantum dots/Bi<sub>20</sub>TiO<sub>32</sub> composites with enhanced photocatalytic properties under visible light, *Chemical Engineering Journal*. 310 (2017) 79–90. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.10.089>.
- [51] R. Shi, Z. Li, H. Yu, L. Shang, C. Zhou, G.I.N. Waterhouse, L.Z. Wu, T. Zhang, Effect of Nitrogen Doping Level on the Performance of N-Doped Carbon Quantum Dot/TiO<sub>2</sub> Composites for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ChemSusChem*. 10 (2017) 4650–4656. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700943>.
- [52] L. Ji, Y. Zhang, S. Miao, M. Gong, X. Liu, In situ synthesis of carbon doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with an enhanced photocatalytic performance under UV and visible light, *Carbon N Y*. 125 (2017) 544–550. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.094>.
- [53] C. Xu, R. Killmeyer, M.L. Gray, S.U.M. Khan, Enhanced carbon doping of n-TiO<sub>2</sub> thin films for photoelectrochemical water splitting, *Electrochem Commun*. 8 (2006) 1650–1654. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2006.07.018>.
- [54] Z. Hu, J.C. Yu, T. Ming, J. Wang, A wide-spectrum-responsive TiO<sub>2</sub> photoanode for photoelectrochemical cells, *Appl Catal B*. 168–169 (2015) 483–489. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.018>.

- [55] Z. Shen, G. Wang, H. Tian, J. Sunarso, L. Liu, J. Liu, S. Liu, Bi-layer photoanode films of hierarchical carbon-doped brookite-rutile TiO<sub>2</sub> composite and anatase TiO<sub>2</sub> beads for efficient dye-sensitized solar cells, *Electrochim Acta.* 216 (2016) 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.047>.
- [56] W. Bi, Y. Hu, H. Jiang, J. Lei, X. Wan, L. Zhang, C. Li, Flame process constructing CQDs/TiO<sub>2</sub>-C heterostructure with novel electron transfer channel between internal and external carbon species, *Combust Flame.* 228 (2021) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.01.044>.
- [57] C. Zhang, A. Cao, L. Chen, K. Lv, T. Wu, K. Deng, One-step topological preparation of carbon doped and coated TiO<sub>2</sub> hollow nanocubes for synergistically enhanced visible photodegradation activity, *RSC Adv.* 8 (2018) 21431–21443. <https://doi.org/10.1039/C8RA02427H>.
- [58] A. Moya, Hybrid systems based on metal oxide and nanocarbons: electronic properties and applications for photocatalysis, 2017.
- [59] C. Han, Y.-H. Li, M.-Y. Qi, F. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Surface/Interface Engineering of Carbon-Based Materials for Constructing Multidimensional Functional Hybrids, *Solar RRL.* 4 (2020) 1900577. <https://doi.org/10.1002/solr.201900577>.
- [60] X. Li, L. Zhao, J. Yu, X. Liu, X. Zhang, H. Liu, W. Zhou, Water Splitting: From Electrode to Green Energy System, *Nanomicro Lett.* 12 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>.
- [61] R. van de Krol, M. Grätzel, Photoelectrochemical Hydrogen Production, 2012.
- [62] C.A. Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan, From Hydrocarbons to Hydrogen: Towards a Sustainable Future, 2007. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-68238-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-68238-9_1).
- [63] P. Arunachalam, A.M. Al Mayouf, Photoelectrochemical Water Splitting, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814134-2.00028-0>.
- [64] W. Li, H. Tian, L. Ma, Y. Wang, X. Liu, X. Gao, Low-temperature water electrolysis: fundamentals, progress, and new strategies, *Mater Adv.* 3 (2022) 5598–5644. <https://doi.org/10.1039/d2ma00185c>.

- [65] W. Yang, R.R. Prabhakar, J. Tan, S.D. Tilley, J. Moon, Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, *Chem Soc Rev.* 48 (2019) 4979–5015. <https://doi.org/10.1039/C8CS00997J>.
- [66] H. Song, S. Luo, H. Huang, B. Deng, J. Ye, Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives, *ACS Energy Lett.* 7 (2022) 1043–1065. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02591>.
- [67] R. Li, Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis.* 38 (2017) 5–12. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62552-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62552-4).
- [68] Y. Yang, S. Niu, D. Han, T. Liu, G. Wang, Y. Li, Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv Energy Mater.* 7 (2017) 1700555. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700555>.
- [69] C. Jiang, S.J.A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, J. Tang, Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges, *Chem Soc Rev.* 46 (2017) 4645–4660. <https://doi.org/10.1039/C6CS00306K>.
- [70] A. Sharma, S.K. Arya, Hydrogen from algal biomass: A review of production process, *Biotechnology Reports.* 15 (2017) 63–69. <https://doi.org/10.1016/J.BTRE.2017.06.001>.
- [71] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [72] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nat Rev Mater.* 2 (2017). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>.
- [73] Q. Huang, Z. Ye, X. Xiao, Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 15824–15837. <https://doi.org/10.1039/c5ta03594e>.
- [74] S.K. Saraswat, D.D. Rodene, R.B. Gupta, Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 89 (2018) 228–248. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.063>.

- [75] K. Park, Y.J. Kim, T. Yoon, S. David, Y.M. Song, A methodological review on material growth and synthesis of solar-driven water splitting photoelectrochemical cells, *RSC Adv.* 9 (2019) 30112–30124. <https://doi.org/10.1039/c9ra05341g>.
- [76] J. González Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores. Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar.*, 2012.
- [77] J. González Velasco, *Fotoelectroquímica de semiconductores. Su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar.*, 2012.
- [78] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*, Springer New York, New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>.
- [79] Y.-C. Wei, C.-H. Chu, M.-H. Mao, Minority carrier decay length extraction from scanning photocurrent profiles in two-dimensional carrier transport structures, *Sci Rep.* 11 (2021) 21863. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01446-5>.
- [80] N.-T.T. Suen, S.-F.F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J.J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives, *Chem Soc Rev.* 46 (2017) 337–365. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>.
- [81] Z. Chen, T.G. Deutsch, H.N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A.J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. Miller, K. Takane, J. Turner, Efficiency Definitions in the Field of PEC, in: Springer New York, New York, NY, 2013: pp. 7–16. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7_2).
- [82] R. van de Krol, Photoelectrochemical Measurements, in: 2012: pp. 69–117. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6_3).
- [83] L. Bertoluzzi, L. Badia-Bou, F. Fabregat-Santiago, S. Gimenez, J. Bisquert, Interpretation of cyclic voltammetry measurements of thin semiconductor films for solar fuel applications, *Journal of Physical Chemistry Letters.* 4 (2013) 1334–1339. <https://doi.org/10.1021/jz400573t>.
- [84] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes in aqueous electrolyte, *Journal of Physical Chemistry B.* 107 (2003) 758–768. <https://doi.org/10.1021/jp0265182>.

- [85] Krishnan Rajeshwar, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry, in: Encyclopedia of Electrochemistry, 2002. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard060001>.
- [86] B. Iandolo, B. Wickman, I. Zorić, A. Hellman, The rise of hematite: origin and strategies to reduce the high onset potential for the oxygen evolution reaction, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 16896–16912. <https://doi.org/10.1039/C5TA03362D>.
- [87] A.J. Bard, A.B. Bocarsly, F.R.F. Fan, E.G. Walton, M.S. Wrighton, The concept of Fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. Consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices, *J Am Chem Soc.* 102 (1980) 3671–3677. <https://doi.org/10.1021/ja00531a001>.
- [88] Z. Chen, T.G. Deutsch, H.N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A.J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E. Miller, K. Takane, J. Turner, Efficiency Definitions in the Field of PEC, in: Springer, New York, NY, 2013: pp. 7–16. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7_2).
- [89] Y. Kuang, Q. Jia, G. Ma, T. Hisatomi, T. Minegishi, H. Nishiyama, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Yamada, A. Kudo, K. Domen, Ultrastable low-bias water splitting photoanodes via photocorrosion inhibition and in situ catalyst regeneration, *Nat Energy.* 2 (2016) 16191. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.191>.
- [90] A. Lasia, Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits, 2004.
- [91] A. Hankin, F.E. Bedoya-Lora, J.C. Alexander, A. Regoutz, G.H. Kelsall, Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls, *J Mater Chem A Mater.* 7 (2019) 26162–26176. <https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>.
- [92] A.O. Alvarez, M. García-Tecedor, L. Montañés, E. Mas-Marzá, S. Giménez, F. Fabregat-Santiago, New Views on Carrier Diffusion and Recombination by Combining Small Perturbation Techniques: Application to BiVO<sub>4</sub> Photoelectrodes, *Solar RRL.* 6 (2022). <https://doi.org/10.1002/solr.202200826>.
- [93] E.A. Ponomarev, L.M. Peter, A generalized theory of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS), *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 396 (1995) 219–226. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04115-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04115-5).

- [94] S. Ravishankar, A. Riquelme, S.K. Sarkar, M. Garcia-Batlle, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy and Its Application to Perovskite Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*. 123 (2019) 24995–25014. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07434>.
- [95] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO<sub>2</sub> Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy, *J Phys Chem B*. 101 (1997) 2716–2722. <https://doi.org/10.1021/jp962226n>.
- [96] M. Rodríguez-Pérez, I. Rodríguez-Gutiérrez, A. Vega-Poot, R. García-Rodríguez, G. Rodríguez-Gattorno, G. Oskam, Charge transfer and recombination kinetics at WO<sub>3</sub> for photoelectrochemical water oxidation, *Electrochim Acta*. 258 (2017) 900–908. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.140>.
- [97] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Laueremann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy, *J Phys Chem B*. 101 (1997) 10281–10289. <https://doi.org/10.1021/jp972466i>.
- [98] L. Bertoluzzi, J. Bisquert, Investigating the Consistency of Models for Water Splitting Systems by Light and Voltage Modulated Techniques, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 8 (2017) 172–180. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02714>.
- [99] M. Ahmed, I. Dincer, A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 2474–2507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.037>.
- [100] S. Shen, J. Chen, M. Wang, X. Sheng, X. Chen, X. Feng, S.S. Mao, Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications, *Prog Mater Sci*. 98 (2018) 299–385. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.006>.
- [101] B. Ng, L.K. Putri, X.Y. Kong, Y.W. Teh, P. Pasbakhsh, S. Chai, Z-Scheme Photocatalytic Systems for Solar Water Splitting, *Advanced Science*. 7 (2020) 1903171. <https://doi.org/10.1002/adv.201903171>.

- [102] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Sci Rep.* 4 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [103] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Titanium dioxide (Anatase and Rutile): Surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts, *Chem Rev.* 114 (2014) 9754–9823. <https://doi.org/10.1021/cr300230q>.
- [104] Z. Zhang, F. Xiao, Y. Guo, S. Wang, Y. Liu, One-Pot Self-Assembled Three-Dimensional TiO<sub>2</sub>-Graphene Hydrogel with Improved Adsorption Capacities and Photocatalytic and Electrochemical Activities, *ACS Appl Mater Interfaces.* 5 (2013) 2227–2233. <https://doi.org/10.1021/am303299r>.
- [105] Y.J. Hwang, A. Boukai, P. Yang, High density n-S/n-TiO<sub>2</sub> core/shell nanowire arrays with enhanced photoactivity, *Nano Lett.* 9 (2009) 410–415. <https://doi.org/10.1021/nl8032763>.
- [106] Y.A. Shaban, M.A. El Sayed, A.A. El Maradny, R.Kh. Al Farawati, M.I. Al Zobidi, Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations, *Chemosphere.* 91 (2013) 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.035>.
- [107] Y. Chen, X. Feng, Y. Liu, X. Guan, C. Burda, L. Guo, Metal Oxide-Based Tandem Cells for Self-Biased Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 844–866. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.9b02620>.
- [108] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, Solar water splitting: Progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes, *ChemSusChem.* 4 (2011) 432–449. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- [109] V. Cristino, S. Caramori, R. Argazzi, L. Meda, G.L. Marra, C.A. Bignozzi, Efficient Photoelectrochemical Water Splitting by Anodically Grown WO<sub>3</sub> Electrodes, *Langmuir.* 27 (2011) 7276–7284. <https://doi.org/10.1021/la200595x>.

- [110] T.W. Kim, K.S. Choi, Nanoporous BiVO<sub>4</sub> photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting, *Science* (1979). 343 (2014) 990–994. <https://doi.org/10.1126/science.1246913>.
- [111] O. Khaselev, Electrochemical Stability of p-GaInP<sub>2</sub> in Aqueous Electrolytes Toward Photoelectrochemical Water Splitting, *J Electrochem Soc.* 145 (1998) 3335. <https://doi.org/10.1149/1.1838808>.
- [112] S. Han, Y. Li, J. Chai, Z. Wang, Study of the GaAs/SiH van der Waals type-II heterostructure: a high efficiency photocatalyst promoted by a built-in electric field, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 22 (2020) 8565–8571. <https://doi.org/10.1039/d0cp00139b>.
- [113] Y.X. Yu, L. Pan, M.K. Son, M.T. Mayer, W. De Zhang, A. Hagfeldt, J. Luo, M. Grätzel, Solution-Processed Cu<sub>2</sub>S Photocathodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 760–766. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b01326>.
- [114] E. Hong, D. Kim, J.H. Kim, Heterostructured metal sulfide (ZnS-CuS-CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 20 (2014) 3869–3874. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.092>.
- [115] D. Yokoyama, T. Minegishi, K. Maeda, M. Katayama, J. Kubota, A. Yamada, M. Konagai, K. Domen, Photoelectrochemical water splitting using a Cu (In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film, *Electrochem Commun.* 12 (2010) 851–853. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.04.004>.
- [116] G.C. Park, Z.Y. Li, O.B. Yang, Properties of CuInS<sub>2</sub> nano-particles on TiO<sub>2</sub> by spray pyrolysis for CuInS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite solar cell, *J Nanosci Nanotechnol.* 17 (2017) 2728–2731. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13367>.
- [117] S. Chandrasekaran, L. Yao, L. Deng, C. Bowen, Y. Zhang, S. Chen, Z. Lin, F. Peng, P. Zhang, Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond, *Chem Soc Rev.* 48 (2019) 4178–4280. <https://doi.org/10.1039/c8cs00664d>.

- [118] Q.B. Ma, J.P. Hofmann, A. Litke, E.J.M. Hensen, Cu<sub>2</sub>O photoelectrodes for solar water splitting: Tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 141 (2015) 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.025>.
- [119] G.K. Mor, O.K. Varghese, R.H.T. Wilke, S. Sharma, K. Shankar, T.J. Latempa, K.-S. Choi, C.A. Grimes, p-Type Cu–Ti–O Nanotube Arrays and Their Use in Self-Biased Heterojunction Photoelectrochemical Diodes for Hydrogen Generation, *Nano Lett.* 8 (2008) 1906–1911. <https://doi.org/10.1021/nl080572y>.
- [120] H.-N. Wang, X. Chen, R. Chen, X. Zhu, Q. Liao, D.-D. Ye, B. Zhang, Y.-X. Yu, W. Zhang, J.-W. Li, A ternary hybrid CuS/Cu<sub>2</sub>O/Cu nanowired photocathode for photocatalytic fuel cell, *J Power Sources*. 435 (2019) 226766. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.226766>.
- [121] J. Pan, S. Shen, W. Zhou, J. Tang, H. Ding, J. Wang, L. Chen, C.T. Au, S.F. Yin, Recent progress in photocatalytic hydrogen evolution, *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*. 36 (2020). <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201905068>.
- [122] S. Bai, N. Zhang, C. Gao, Y. Xiong, Defect engineering in photocatalytic materials, *Nano Energy*. 53 (2018) 296–336. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.058>.
- [123] D.C. Cronemeyer, Infrared absorption of reduced rutile TiO<sub>2</sub> single crystals, *Physical Review*. 113 (1959) 1222–1226. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.113.1222>.
- [124] X. Kong, Y. Xu, Z. Cui, Z. Li, Y. Liang, Z. Gao, S. Zhu, X. Yang, Defect enhances photocatalytic activity of ultrathin TiO<sub>2</sub> (B) nanosheets for hydrogen production by plasma engraving method, *Appl Catal B*. 230 (2018) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.019>.
- [125] L. Ma, S. Chen, Y. Shao, Y.-L. Chen, M.-X. Liu, H.-X. Li, Y.-L. Mao, S.-J. Ding, Recent Progress in Constructing Plasmonic Metal/Semiconductor Hetero-Nanostructures for Improved Photocatalysis, *Catalysts*. 8 (2018) 634. <https://doi.org/10.3390/catal8120634>.
- [126] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine, *Acc Chem Res*. 41 (2008) 1578–1586. <https://doi.org/10.1021/ar7002804>.

- [127] P. Zhang, T. Wang, J. Gong, Mechanistic Understanding of the Plasmonic Enhancement for Solar Water Splitting, *Advanced Materials*. 27 (2015) 5328–5342. <https://doi.org/10.1002/adma.201500888>.
- [128] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Maragò, M.A. Iatì, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review, *Journal of Physics Condensed Matter*. 29 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>.
- [129] O. Rosseler, M. V. Shankar, M.K. Le Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion, *J Catal*. 269 (2010) 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.006>.
- [130] J.J. Chen, J.C.S. Wu, P.C. Wu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution in photocatalytic water splitting, *Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 210–216. <https://doi.org/10.1021/jp1074048>.
- [131] G. Kawamura, A. Matsuda, Synthesis of plasmonic photocatalysts for water splitting, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9120982>.
- [132] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 4 (2003) 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1).
- [133] P. V. Kamat, Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 18737–18753. <https://doi.org/10.1021/jp806791s>.
- [134] H. Labiadh, T. Ben Chaabane, L. Balan, N. Becheik, S. Corbel, G. Medjahdi, R. Schneider, Preparation of Cu-doped ZnS QDs/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with high photocatalytic activity, *Appl Catal B*. 144 (2014) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.004>.
- [135] H.M. Chen, C.K. Chen, R.S. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes, *Chem Soc Rev*. 41 (2012) 5654–5671. <https://doi.org/10.1039/c2cs35019j>.

- [136] S. Sahai, A. Ikram, S. Rai, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, Quantum dots sensitization for photoelectrochemical generation of hydrogen: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 68 (2017) 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.134>.
- [137] Y. Wang, M. Zhou, Y. He, Z. Zhou, Z. Sun, In situ loading CuO quantum dots on TiO<sub>2</sub> nanosheets as cocatalyst for improved photocatalytic water splitting, *J Alloys Compd*. 813 (2020) 152184. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152184>.
- [138] C.E. Díaz-uribe, Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films doped with copper to be used in photocatalysis *Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> dopadas con cobre para ser usadas en fotocatalisis*, *Iteckne*. 10 (2013) 16–20.
- [139] P. Wang, Q. Zhou, Y. Xia, S. Zhan, Y. Li, Understanding the charge separation and transfer in mesoporous carbonate-doped phase-junction TiO<sub>2</sub> nanotubes for photocatalytic hydrogen production, *Appl Catal B*. 225 (2018) 433–444. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.069>.
- [140] S. Wang, Y. Gao, Y. Qi, A. Li, F. Fan, C. Li, Achieving overall water splitting on plasmon-based solid Z-scheme photocatalysts free of redox mediators, *J Catal*. 354 (2017) 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.018>.
- [141] D. Chu, X. Yuan, G. Qin, M. Xu, P. Zheng, J. Lu, L. Zha, Efficient carbon-doped nanostructured TiO<sub>2</sub> (anatase) film for photoelectrochemical solar cells, *Journal of Nanoparticle Research*. 10 (2008) 357–363. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9241-7>.
- [142] M.V. Dozzi, C. D'Andrea, B. Ohtani, G. Valentini, E. Selli, Fluorine-doped TiO<sub>2</sub> materials: Photocatalytic activity vs time-resolved photoluminescence, *Journal of Physical Chemistry C*. 117 (2013) 25586–25595. <https://doi.org/10.1021/jp4095563>.
- [143] L. Sun, X. Wang, Y. Wang, Q. Zhang, Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices, *Carbon N Y*. 122 (2017) 462–474. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.006>.
- [144] P.E.D. Soto Rodriguez, F. Olivares, S. Gómez-Ruiz, G. Cabrera, R. Villalonga, R. Segura del Río, Functionalized carbon nanotubes decorated with fluorine-doped titanium dioxide nanoparticles on silicon substrate as template for titanium dioxide film photo-anode

- grown by chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*. 656 (2018) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.025>.
- [145] C. Hu, J. Qu, Y. Xiao, S. Zhao, H. Chen, L. Dai, Carbon Nanomaterials for Energy and Biorelated Catalysis: Recent Advances and Looking Forward, *ACS Cent Sci*. 5 (2019) 389–408. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00714>.
- [146] D. Yan, C.-L. Dong, Y.-C. Huang, Y. Zou, C. Xie, Y. Wang, Y. Zhang, D. Liu, S. Shen, S. Wang, Engineering the coordination geometry of metal–organic complex electrocatalysts for highly enhanced oxygen evolution reaction, *J Mater Chem A Mater*. 6 (2018) 805–810. <https://doi.org/10.1039/C7TA09092G>.
- [147] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H.M. Chen, Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives, *Chem Soc Rev*. 46 (2017) 337–365. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>.
- [148] I.R. Hamdani, A.N. Bhaskarwar, Recent progress in material selection and device designs for photoelectrochemical water-splitting, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 138 (2021) 110503. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110503>.
- [149] S. Kundu, K. Bramhaiah, S. Bhattacharyya, Carbon-based nanomaterials: In the quest of alternative metal-free photocatalysts for solar water splitting, *Nanoscale Adv*. 2 (2020) 5130–5151. <https://doi.org/10.1039/d0na00569j>.
- [150] N.F. Khusnun, A. Arshad, A.A. Jalil, L. Firmansyah, N.S. Hassan, W. Nabgan, A.A. Fauzi, M.B. Bahari, N. Ya'aini, A. Johari, R. Saravanan, An avant-garde of carbon-doped photoanode materials on photo-electrochemical water splitting performance: A review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 929 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117139>.
- [151] M.C. Cringoli, S. Perathoner, P. Fornasiero, S. Marchesan, Carbon nanostructures decorated with titania: Morphological control and applications, *Applied Sciences (Switzerland)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11156814>.
- [152] M. Melchionna, M. Prato, P. Fornasiero, Mix and match metal oxides and nanocarbons for new photocatalytic frontiers, *Catal Today*. 277 (2016) 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.04.024>.

- [153] H. Eidsvåg, S. Bentouba, P. Vajeeston, S. Yohi, D. Velauthapillai, TiO<sub>2</sub> as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review, *Molecules*. 26 (2021) 1687. <https://doi.org/10.3390/molecules26061687>.
- [154] P. Ningthoukhongjam, N.S. K, M. Kumar P, M. Bhagavathiachari, R.G. Nair, Effect of anatase-rutile phase ratio of titania photoanode on photoelectrochemical performance and photoconversion efficiency, *Opt Mater (Amst)*. 127 (2022) 112269. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112269>.
- [155] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films, *Sci Rep*. 4 (2014) 4043. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [156] A.J. Gardecka, C. Bishop, D. Lee, S. Corby, I.P. Parkin, A. Kafizas, S. Krumdieck, High efficiency water splitting photoanodes composed of nano-structured anatase-rutile TiO<sub>2</sub> heterojunctions by pulsed-pressure MOCVD, *Appl Catal B*. 224 (2018) 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.033>.
- [157] M. Zhang, T. Chen, Y. Wang, Insights into TiO<sub>2</sub> polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties, *RSC Adv*. 7 (2017) 52755–52761. <https://doi.org/10.1039/C7RA11515F>.
- [158] C.-S. Fang, Y.-W. Chen, Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in n-propanol solution, *Mater Chem Phys*. 78 (2003) 739–745. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00416-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00416-9).
- [159] S.D. Sharma, D. Singh, K.K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO<sub>2</sub> film as active photo-catalyst, *Appl Catal A Gen*. 314 (2006) 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.029>.
- [160] N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, I. Petrik, Y. Gnatyuk, G. Krylova, A. Korchev, A. Chuiko, Sol-Gel Processed Functional Nanosized TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-Based Films for Photocatalysts and Other Applications, *J Solgel Sci Technol*. 32 (2004) 357–362. <https://doi.org/10.1007/s10971-004-5817-1>.
- [161] B.-M. Wen, C.-Y. Liu, Y. Liu, Solvothermal synthesis of ultralong single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanowires, *New Journal of Chemistry*. 29 (2005) 969. <https://doi.org/10.1039/b502604k>.

- [162] A. Teleki, S.E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P.I. Gouma, Sensing of organic vapors by flame-made TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Sens Actuators B Chem.* 119 (2006) 683–690. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.01.027>.
- [163] L. Meng, W. Tian, F. Wu, F. Cao, L. Li, TiO<sub>2</sub> ALD decorated CuO/BiVO<sub>4</sub> p-n heterojunction for improved photoelectrochemical water splitting, *J Mater Sci Technol.* 35 (2019) 1740–1746. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.008>.
- [164] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G.I. Rusu, On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films, *Appl Surf Sci.* 156 (2000) 200–206. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00508-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00508-5).
- [165] R.C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L.Y. Tsung, M.J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S.A. Campbell, W.L. Gladfelter, Chemical vapour deposition of the oxides of titanium, zirconium and hafnium for use as high-k materials in microelectronic devices. A carbon-free precursor for the synthesis of hafnium dioxide, *Advanced Materials for Optics and Electronics.* 10 (2000) 105–114. [https://doi.org/10.1002/1099-0712\(200005/10\)10:3/5<105:AID-AMO402>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0712(200005/10)10:3/5<105:AID-AMO402>3.0.CO;2-J).
- [166] A. Caglar, H. Kivrak, N. Aktas, A.O. Solak, Fabrication of Carbon-Doped Titanium Dioxide Nanotubes as Anode Materials for Photocatalytic Glucose Fuel Cells, *J Electron Mater.* 50 (2021) 2242–2253. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08671-0>.
- [167] J. Lin, W. Cai, Q. Peng, F. Meng, D. Zhang, Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanotube Array on the Pure Titanium Surface by Anodization Method and Its Hydrophilicity, *Scanning.* 2021 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2021/2717921>.
- [168] I.S. Cho, Z. Chen, A.J. Forman, D.R. Kim, P.M. Rao, T.F. Jaramillo, X. Zheng, Branched TiO<sub>2</sub> nanorods for photoelectrochemical hydrogen production, *Nano Lett.* 11 (2011) 4978–4984. <https://doi.org/10.1021/nl2029392>.
- [169] F. Xu, J. Mei, M. Zheng, D. Bai, D. Wu, Z. Gao, K. Jiang, Au nanoparticles modified branched TiO<sub>2</sub> nanorod array arranged with ultrathin nanorods for enhanced photoelectrochemical water splitting, *J Alloys Compd.* 693 (2017) 1124–1132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.273>.

- [170] A. Li, Z. Wang, H. Yin, S. Wang, P. Yan, B. Huang, X. Wang, R. Li, X. Zong, H. Han, C. Li, Understanding the anatase-rutile phase junction in charge separation and transfer in a TiO<sub>2</sub> electrode for photoelectrochemical water splitting, *Chem Sci.* 7 (2016) 6076–6082. <https://doi.org/10.1039/c6sc01611a>.
- [171] D.A.H.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci.* 46 (2011) 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [172] N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies, *J Am Chem Soc.* 126 (2004) 5851–5858. <https://doi.org/10.1021/ja0394582>.
- [173] A. Arenas-Hernandez, C. Zuñiga Islas, M. Moreno, W. Calleja Arriaga, J.C. Mendoza-Cervantes, N. Carlos, C.R. Ascencio-Hurtado, A. Heredia Jiménez, Study of Oxygen Vacancies in TiO<sub>2</sub> Nanostructures and Their Relationship with Photocatalytic Activity, *Applied Sciences (Switzerland)*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/app12073690>.
- [174] B. Bharti, S. Kumar, H.N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep32355>.
- [175] U. Martinez, B. Hammer, Adsorption properties versus oxidation states of rutile TiO<sub>2</sub> (110), *J Chem Phys.* 134 (2011) 194703. <https://doi.org/10.1063/1.3589861>.
- [176] X. Liang, Q. He, J. Zhang, X. Ding, Y. Gao, W. Chen, K.H.L. Zhang, C.Y. Haw, Enhanced photo-carrier transportation at semiconductor/electrolyte interface of TiO<sub>2</sub> photoanode by oxygen vacancy engineering, *Appl Surf Sci.* 597 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153744>.
- [177] P.T. Hsiao, Y.L. Tung, H. Teng, Electron transport patterns in TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films of dye-sensitized solar cells, *Journal of Physical Chemistry C.* 114 (2010) 6762–6769. <https://doi.org/10.1021/jp1006457>.
- [178] D. Vanmaekelbergh, P.E. de Jongh, Electron transport in disordered semiconductors studied by a small harmonic modulation of the steady state, *Phys Rev B.* 61 (2000) 4699–4704. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.4699>.

- [179] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO<sub>2</sub> anatase and rutile thin films, *Appl Surf Sci.* 200 (2002) 21–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00614-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00614-1).
- [180] P. Salvador, Hole diffusion length in *n*-TiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis, *J Appl Phys.* 55 (1984) 2977–2985. <https://doi.org/10.1063/1.333358>.
- [181] A. Dutta, N. Pradhan, Developments of Metal Phosphides as Efficient OER Precatalysts, *Journal of Physical Chemistry Letters.* 8 (2017) 144–152. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b02249>.
- [182] D. Eder, A.H. Windle, Morphology control of CNT-TiO<sub>2</sub> hybrid materials and rutile nanotubes, *J Mater Chem.* 18 (2008) 2036. <https://doi.org/10.1039/b800499d>.
- [183] M.Z. Ge, C.Y. Cao, S.H. Li, Y.X. Tang, L.N. Wang, N. Qi, J.Y. Huang, K.Q. Zhang, S.S. Al-Deyab, Y.K. Lai, In situ plasmonic Ag nanoparticle anchored TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as visible-light-driven photocatalysts for enhanced water splitting, *Nanoscale.* 8 (2016) 5226–5234. <https://doi.org/10.1039/c5nr08341a>.
- [184] H. Esmaili, E. Kowsari, S. Ramakrishna, A. Motamedisade, G.G. Andersson, Sensitization of TiO<sub>2</sub> nanoarrays by a novel palladium decorated naphthalene diimide functionalized graphene nanoribbons for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Mater Today Chem.* 24 (2022) 100900. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100900>.
- [185] N. Lakshminarasimhan, W. Kim, W. Choi, Effect of the Agglomerated State on the Photocatalytic Hydrogen Production with in Situ Agglomeration of Colloidal TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C.* 112 (2008) 20451–20457. <https://doi.org/10.1021/jp808541v>.
- [186] A.S. Barnard, P. Zapol, L.A. Curtiss, Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals in Water, *J Chem Theory Comput.* 1 (2005) 107–116. <https://doi.org/10.1021/ct0499635>.
- [187] G. da Rosa Cunha, W.C. Guaglianoni, C.P. Bergmann, CNT/TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanostructured Materials: Synthesis, Properties and Applications, in: 2022: pp. 185–204. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_11).

- [188] A. Moya, M. Barawi, B. Alemán, P. Zeller, M. Amati, A. Monreal-Bernal, L. Gregoratti, V.A. de la Peña O'Shea, J.J. Vilatela, Interfacial studies in CNT fibre/TiO<sub>2</sub> photoelectrodes for efficient H<sub>2</sub> production, *Appl Catal B*. 268 (2020) 118613. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118613>.
- [189] D. Chaudhary, S. Singh, V.D. Vankar, N. Khare, A ternary Ag/TiO<sub>2</sub>/CNT photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 7826–7835. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.036>.
- [190] A. Szabó, L.P. Bakos, D. Karajz, T. Gyulavári, Z.-R. Tóth, Z. Pap, I.M. Szilágyi, T. Igricz, B. Parditka, Z. Erdélyi, K. Hernadi, Decoration of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Semiconductor Nanoparticles Using Atomic Layer Deposition, *Materials*. 12 (2019) 1095. <https://doi.org/10.3390/ma12071095>.
- [191] F. Olivares, R. Segura del Río, J. Reyes, F. Peón, R. Henríquez, S.A. Hevia, B. Durán, R. Villalonga, Enhanced photoconversion efficiency of hybrid TiO<sub>2</sub>/nox-MWCNT/Si photoanode for water splitting in neutral medium, *Mater Lett*. 285 (2021) 129128. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129128>.
- [192] Y. Suwazono, T. Murayoshi, H. Nagai, M. Sato, Facile fabrication of single-walled carbon nanotube/anatase composite thin film on quartz glass substrate for translucent conductive photoelectrode, *Nanomaterials*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11123352>.
- [193] P.E.D.D. Soto Rodriguez, F. Olivares, S. Gómez-Ruiz, G. Cabrera, R. Villalonga, R. Segura del Río, Functionalized carbon nanotubes decorated with fluorine-doped titanium dioxide nanoparticles on silicon substrate as template for titanium dioxide film photoanode grown by chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*. 656 (2018) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.025>.
- [194] A. Kongkanand, R. Martínez Domínguez, P. v. Kamat, Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons, *Nano Lett*. 7 (2007) 676–680. <https://doi.org/10.1021/nl0627238>.

- [195] F. Olivares, F. Peón, R. Henríquez, R.S. del Río, Strategies for area-selective deposition of metal nanoparticles on carbon nanotubes and their applications: a review, *J Mater Sci.* 57 (2022) 2362–2387. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06710-7>.
- [196] D. Dominguez, H.A. Borbón-Nuñez, J.M. Romo-Herrera, F. Muñoz-Muñoz, E.A. Reynoso-Soto, H. Tiznado, G. Soto, Optimal sidewall functionalization for the growth of ultrathin TiO<sub>2</sub> nanotubes via atomic layer deposition, *J Mater Sci.* 53 (2018) 2005–2015. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1632-2>.
- [197] Z. Zolfaghari-Isavandi, Z. Shariatinia, Fabrication of CdS quantum dot sensitized solar cells using nitrogen functionalized CNTs/TiO<sub>2</sub> nanocomposites, *Diam Relat Mater.* 81 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.11.004>.
- [198] V.P. Prasad, A.M. Huerta Flores, N. Bahlawane, CNT–TiO<sub>2</sub> core–shell structure: synthesis and photoelectrochemical characterization, *RSC Adv.* 11 (2021) 33169–33178. <https://doi.org/10.1039/D1RA05723E>.
- [199] A.Q.H. Le, N.N.T. Nguyen, H.D. Tran, V.-H. Nguyen, L.-H. Tran, A TiO<sub>2</sub> @MWCNTs nanocomposite photoanode for solar-driven water splitting, *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 13 (2022) 1520–1530. <https://doi.org/10.3762/bjnano.13.125>.
- [200] T. Tsubota, A. Ono, N. Murakami, T. Ohno, Characterization and photocatalytic performance of carbon nanotube material-modified TiO<sub>2</sub> synthesized by using the hot CVD process, *Appl Catal B.* 91 (2009) 533–538. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.024>.
- [201] A.M. Ahmed, F. Mohamed, A.M. Ashraf, M. Shaban, A. Aslam Parwaz Khan, A.M. Asiri, Enhanced photoelectrochemical water splitting activity of carbon nanotubes@TiO<sub>2</sub> nanoribbons in different electrolytes, *Chemosphere.* 238 (2020) 124554. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124554>.
- [202] W. Campos Guaglianoni, A.P. Garcia, T.M. Basegio, M.A. Arcari Bassani, S. Arcaro, C. Pérez Bergmann, Influence of CVD parameters on Co-TiO<sub>2</sub>/CNT properties: A route to enhance energy harvesting from sunlight, *Int J Appl Ceram Technol.* 18 (2021) 1297–1306. <https://doi.org/10.1111/ijac.13773>.

- [203] D. Chaudhary, S. Singh, V.D. Vankar, N. Khare, A ternary Ag/TiO<sub>2</sub>/CNT photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 7826–7835. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.036>.
- [204] S. Rai, A. Ikram, S. Sahai, S. Dass, R. Shrivastav, V.R. Satsangi, CNT based photoelectrodes for PEC generation of hydrogen: A review, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 3994–4006. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.024>.
- [205] J. Di, S. Li, Z. Zhao, Y. Huang, Y.A. Jia, H. Zheng, Biomimetic CNT@TiO<sub>2</sub> composite with enhanced photocatalytic properties, *Chemical Engineering Journal*. 281 (2015) 60–68. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.06.067>.
- [206] A. Moya, N. Kemnade, M.R. Osorio, A. Cherevan, D. Granados, D. Eder, J.J. Vilatela, Large area photoelectrodes based on hybrids of CNT fibres and ALD-grown TiO<sub>2</sub>, *J Mater Chem A Mater*. 5 (2017) 24695–24706. <https://doi.org/10.1039/C7TA08074C>.
- [207] H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, TiO<sub>2</sub>-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability, *Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 12987–12991. <https://doi.org/10.1021/jp0728454>.
- [208] P. v. Kamat, A. Kongkanand, F. Vietmeyer, Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells, *ACS National Meeting Book of Abstracts*. (2007).
- [209] J. Chen, B. Li, J. Zheng, J. Zhao, Z. Zhu, Role of Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 14848–14856. <https://doi.org/10.1021/jp304845t>.
- [210] A. de Morais, L.M.D. Loiola, J.E. Benedetti, A.S. Gonçalves, C.A.O. Avellaneda, J.H. Clerici, M.A. Cotta, A.F. Nogueira, Enhancing in the performance of dye-sensitized solar cells by the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes into TiO<sub>2</sub> films: The role of MWCNT addition, *J Photochem Photobiol A Chem*. 251 (2013) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.09.016>.
- [211] A. Saha, A. Moya, A. Kahnt, D. Iglesias, S. Marchesan, R. Wannemacher, M. Prato, J.J. Vilatela, D.M. Guldi, Interfacial charge transfer in functionalized multi-walled carbon

- nanotube@TiO<sub>2</sub> nanofibres, *Nanoscale*. 9 (2017) 7911–7921. <https://doi.org/10.1039/C7NR00759K>.
- [212] T.J. Macdonald, M. Batmunkh, C. Lin, J. Kim, D.D. Tune, F. Ambroz, X. Li, S. Xu, C. Sol, I. Papakonstantinou, M.A. McLachlan, I.P. Parkin, J.G. Shapter, J.R. Durrant, Origin of Performance Enhancement in TiO<sub>2</sub>-Carbon Nanotube Composite Perovskite Solar Cells, *Small Methods*. 3 (2019) 1900164. <https://doi.org/10.1002/smt.201900164>.
- [213] I.S. Cho, C.H. Lee, Y. Feng, M. Logar, P.M. Rao, L. Cai, D.R. Kim, R. Sinclair, X. Zheng, Codoping titanium dioxide nanowires with tungsten and carbon for enhanced photoelectrochemical performance, *Nat Commun*. 4 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms2729>.
- [214] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett*. 6 (2006) 24–28. <https://doi.org/10.1021/nl051807y>.
- [215] E.H. Gwag, S.Y. Moon, I. Mondal, J.Y. Park, Influence of carbon doping concentration on photoelectrochemical activity of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays under water oxidation, *Catal Sci Technol*. 9 (2019) 688–694. <https://doi.org/10.1039/c8cy02226g>.
- [216] I.S. Cho, C.H. Lee, Y. Feng, M. Logar, P.M. Rao, L. Cai, D.R. Kim, R. Sinclair, X. Zheng, Codoping titanium dioxide nanowires with tungsten and carbon for enhanced photoelectrochemical performance, *Nat Commun*. 4 (2013) 1723. <https://doi.org/10.1038/ncomms2729>.
- [217] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Novel carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting, *Nano Lett*. 6 (2006) 24–28. <https://doi.org/10.1021/nl051807y>.
- [218] Y.J. Jang, Y.H. Jang, D.H. Kim, Carbohydrate-Derived Carbon Sheaths on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Photoanodes for Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cells, *Particle & Particle Systems Characterization*. 30 (2013) 1030–1033. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300188>.
- [219] B. Li, W. Zhao, Z. Yang, C. Zhang, F. Dang, Y. Liu, F. Jin, X. Chen, A carbon-doped anatase TiO<sub>2</sub>-Based flexible silicon anode with high-performance and stability for flexible lithium-

- ion battery, *J Power Sources*. 466 (2020) 228339. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228339>.
- [220] H. Rasoulnezhad, G. Kavei, K. Ahmadi, M.R. Rahimipour, Combined sonochemical/CVD method for preparation of nanostructured carbon-doped TiO<sub>2</sub> thin film, *Appl Surf Sci*. 408 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.014>.
- [221] H. Irie, S. Washizuka, K. Hashimoto, Hydrophilicity on carbon-doped TiO<sub>2</sub> thin films under visible light, *Thin Solid Films*. 510 (2006) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.374>.
- [222] M.-S. Wong, S.-W. Hsu, K.K. Rao, C.P. Kumar, Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films, *J Mol Catal A Chem*. 279 (2008) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.09.024>.
- [223] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>, *Science* (1979). 297 (2002) 2243–2245. <https://doi.org/10.1126/science.1075035>.
- [224] D. Gu, Y. Lu, B. Yang, Y. Hu, Facile preparation of micro–mesoporous carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with anatase crystalline walls under template-free condition, *Chemical Communications*. (2008) 2453. <https://doi.org/10.1039/b800596f>.
- [225] H. Wang, J.P. Lewis, Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO<sub>2</sub>, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 18 (2006) 421–434. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/2/006>.
- [226] B. Liu, L.M. Liu, X.F. Lang, H.Y. Wang, X.W. Lou, E.S. Aydil, Doping high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres with carbonate for visible light hydrogen production, *Energy Environ Sci*. 7 (2014) 2592–2597. <https://doi.org/10.1039/c4ee00472h>.
- [227] Y. Li, Z. Ren, M. Gu, Y. Duan, W. Zhang, K. Lv, Synergistic effect of interstitial C doping and oxygen vacancies on the photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanofibers towards CO<sub>2</sub> reduction, *Appl Catal B*. 317 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121773>.
- [228] E.H. Gwag, S.Y. Moon, I. Mondal, J.Y. Park, Influence of carbon doping concentration on photoelectrochemical activity of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays under water oxidation, *Catal Sci Technol*. 9 (2019) 688–694. <https://doi.org/10.1039/c8cy02226g>.

- [229] G. Cárdenas-Triviño, R.A. Segura, J. Reyes-Gasga, Palladium nanoparticles from solvated atoms - Stability and HRTEM characterization, *Colloid Polym Sci.* 282 (2004) 1206–1212. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1060-0>.
- [230] R.A. Segura, S. Hevia, P. Häberle, Growth of Carbon Nanostructures Using a Pd-Based Catalyst, *J Nanosci Nanotechnol.* 11 (2011) 10036–10046. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4998>.
- [231] L. Wang, S. Feng, J. Zhao, J. Zheng, Z. Wang, L. Li, Z. Zhu, A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups, *Appl Surf Sci.* 256 (2010) 6060–6064. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.120>.
- [232] R.A. Segura, F. Olivares, J. Maze, P. Häberle, R. Henríquez, Photoelectrochemical Activity of Graphene Supported Titanium Dioxide, *J Nanomater.* 2016 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2016/7914189>.
- [233] P. Kubelka, F. Munk, An Article on Optics of Paint Layers, (1931).
- [234] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J Phys Chem Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [235] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother, Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments, *Carbon N Y.* 49 (2011) 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>.
- [236] P. Cañete-Rosales, V. Ortega, A. Álvarez-Lueje, S. Bollo, M. González, A. Ansón, M.T. Martínez, Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties, *Electrochim Acta.* 62 (2012) 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.043>.
- [237] V. Esquivel-Peña, J. Bastos-Arrieta, M. Muñoz, L. Mora-Tamez, N.M. Munguía-Acevedo, A.L. Ocampo, J. de Gyves, Metal nanoparticle–carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol, *SN Appl Sci.* 1 (2019) 347. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0357-z>.

- [238] G. He, X. Li, Y. Jiang, Y. Dai, R. Xu, C. Zeng, X. Tu, Z. Yang, Bioinspired hierarchical interface design for improved mechanical and safety properties in energetic polymer composites, *J Mater Sci.* 55 (2020) 15726–15740. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05130-3>.
- [239] E. Bekyarova, M.E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W.A. De Heer, R.C. Haddon, Chemical modification of epitaxial graphene: Spontaneous grafting of aryl groups, *J Am Chem Soc.* 131 (2009) 1336–1337. <https://doi.org/10.1021/ja8057327>.
- [240] A. Kolanowska, P. Wa, W. Zie, A.P. Terzyk, S. Boncel, P. Wasik, W. Zięba, A.P. Terzyk, Selective carboxylation versus layer-by-layer unsheathing of multi-walled carbon nanotubes: new insights from the reaction with boiling nitrating mixture †, *RSC Adv.* 9 (2019) 37608–37613. <https://doi.org/10.1039/c9ra08300f>.
- [241] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Adv Phys.* 60 (2011) 413–550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>.
- [242] S. Santangelo, G. Messina, G. Faggio, S.H. Abdul Rahim, C. Milone, Effect of sulphuric-nitric acid mixture composition on surface chemistry and structural evolution of liquid-phase oxidised carbon nanotubes, *Journal of Raman Spectroscopy.* 43 (2012) 1432–1442. <https://doi.org/10.1002/jrs.4097>.
- [243] A. Kolanowska, P. Wasik, W. Zięba, A.P. Terzyk, Selective carboxylation: Versus layer-by-layer unsheathing of multi-walled carbon nanotubes: New insights from the reaction with boiling nitrating mixture, *RSC Adv.* 9 (2019) 37608–37613. <https://doi.org/10.1039/c9ra08300f>.
- [244] F. Scarpelli, T.F. Mastropietro, T. Poerio, N. Godbert, Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art, in: *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74244>.
- [245] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R.M. Lueptow, K.A. Gray, Photoreactive TiO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity, *Environ Sci Technol.* 42 (2008) 4952–4957. <https://doi.org/10.1021/es800191n>.
- [246] J.Y. Ahn, J.H.J.H. Kim, K.J. Moon, J.H.J.H. Kim, C.S. Lee, M.Y. Kim, J.W. Kang, S.H. Kim, Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into TiO<sub>2</sub> nanowires for enhancing

- photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells via highly efficient electron transfer, *Solar Energy*. 92 (2013) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.02.031>.
- [247] S.D. Delekar, A.G. Dhodamani, K. V. More, T.D. Dongale, R.K. Kamat, S.F.A. Acquah, N.S. Dalal, D.K. Panda, Structural and Optical Properties of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with Multiwalled Carbon Nanotubes and Its Photovoltaic Studies Using Ru(II) Sensitizers, *ACS Omega*. 3 (2018) 2743–2756. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01316>.
- [248] M. Mohammadnezhad, G.S. Selopal, Z.M. Wang, B. Stansfield, H. Zhao, F. Rosei, Role of Carbon Nanotubes to Enhance the Long-Term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Photonics*. 7 (2020) 653–664. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b01431>.
- [249] J. Yang, P. Ganesan, A. Ishihara, N. Nakashima, Carbon Nanotube-Based Non-Precious Metal Electrode Catalysts for Fuel Cells, Water Splitting and Zinc-Air Batteries, *ChemCatChem*. 11 (2019) 5929–5944. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901785>.
- [250] Y. Dai, Y.Y. Sun, J. Yao, D. Ling, Y. Wang, H. Long, X. Wang, B. Lin, T.H. Zeng, Y.Y. Sun, Graphene-wrapped TiO<sub>2</sub> nanofibers with effective interfacial coupling as ultrafast electron transfer bridges in novel photoanodes, *J Mater Chem A Mater*. 2 (2014) 1060–1067. <https://doi.org/10.1039/c3ta13399k>.
- [251] F.J. Peón-Díaz, R.S. del Río, S. Hevia, F. Olivares, J.C. Expósito-Gálvez, R. Escalante, K. Valadez-Villalobos, A.J. Riquelme, G. Oskam, R. Henríquez, The effect of oxidative functionalization of carbon nanotubes on the morphological, optical, and photoelectrochemical properties of modified titanium dioxide photoanodes, *J Mater Sci*. 58 (2023) 5372–5388. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08351-4>.
- [252] R.C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L.Y. Tsung, M.J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S.A. Campbell, W.L. Gladfelter, Chemical Vapour Deposition of the Oxides of Titanium, Zirconium and Hafnium for Use as High-k Materials in Microelectronic Devices. A Carbon-free Precursor for the Synthesis of Hafnium Dioxide, (n.d.). <https://doi.org/10.1002/1099-0712>.
- [253] Y. Liu, Z. Li, M. Green, M. Just, Y.Y. Li, X. Chen, Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis, *J Phys D Appl Phys*. 50 (2017) 193003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6500>.

- [254] E. Samuel, B. Joshi, M.W. Kim, M.T. Swihart, S.S. Yoon, Morphology engineering of photoelectrodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nano Energy*. 72 (2020) 104648. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104648>.
- [255] L.M. Peter, Photoelectrochemical Water Splitting. A Status Assessment, *Electroanalysis*. 27 (2015) 864–871. <https://doi.org/10.1002/elan.201400587>.
- [256] H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, TiO<sub>2</sub>-multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability, *Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007) 12987–12991. <https://doi.org/10.1021/jp0728454>.
- [257] J. Chen, B. Li, J. Zheng, J. Zhao, Z. Zhu, Role of Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>-Based Solar Cells, (2012). <https://doi.org/10.1021/jp304845t>.
- [258] Y. Yu, J.C. Yu, J.G. Yu, Y.C. Kwok, Y.K. Che, J.C. Zhao, L. Ding, W.K. Ge, P.K. Wong, Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes, *Appl Catal A Gen*. 289 (2005) 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.057>.
- [259] H. Wang, S. Dong, Y. Chang, J.L. Faria, Enhancing the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> by coupling with carbon nanotubes and supporting gold, *J Hazard Mater*. 235–236 (2012) 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.050>.
- [260] C. Zachäus, F.F. Abdi, L.M. Peter, R. van de Krol, Photocurrent of BiVO<sub>4</sub> is limited by surface recombination, not surface catalysis, *Chem Sci*. 8 (2017) 3712–3719. <https://doi.org/10.1039/C7SC00363C>.
- [261] R. Signorelli, D.C. Ku, J.G. Kassakian, J.E. Schindall, Electrochemical double-layer capacitors using carbon nanotube electrode structures, *Proceedings of the IEEE*. 97 (2009) 1837–1847. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030240>.
- [262] P. Avasthi, A. Kumar, V. Balakrishnan, Aligned CNT Forests on Stainless Steel Mesh for Flexible Supercapacitor Electrode with High Capacitance and Power Density, *ACS Appl Nano Mater*. 2 (2019) 1484–1495. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b02355>.
- [263] P.E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, Investigation of the Electronic Transport Properties of Nanocrystalline Particulate TiO<sub>2</sub> Electrodes by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy, 1996.

- [264] H. Rasoulnezhad, G. Kavei, K. Ahmadi, M.R. Rahimipour, Combined sonochemical/CVD method for preparation of nanostructured carbon-doped TiO<sub>2</sub> thin film, *Appl Surf Sci.* 408 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.014>.
- [265] H.C. Choi, Y.M. Jung, S. Bin Kim, Characterization of raman spectra of size-selected TiO<sub>2</sub> nanoparticles by two-dimensional correlation spectroscopy, *Bull Korean Chem Soc.* 25 (2004) 426–428. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.3.426>.
- [266] X. Huang, X. Gao, Q. Xue, C. Wang, R. Zhang, Y. Gao, Z. Han, Impact of oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub> charge carrier transfer for photoelectrochemical water splitting, *Dalton Transactions.* 49 (2020) 2184–2189. <https://doi.org/10.1039/C9DT04374H>.
- [267] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, R. Kumar, Formation of oxygen vacancies and Ti<sup>3+</sup> state in TiO<sub>2</sub> thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci Rep.* 6 (2016) 32355. <https://doi.org/10.1038/srep32355>.
- [268] Y. Li, Z. Ren, M. Gu, Y. Duan, W. Zhang, K. Lv, Synergistic effect of interstitial C doping and oxygen vacancies on the photoreactivity of TiO<sub>2</sub> nanofibers towards CO<sub>2</sub> reduction, *Appl Catal B.* 317 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121773>.
- [269] T.T. Nguyen, · Khac, A. Dao, X.D. Luong, T. Dieu, T. Ung, Enhanced Electrochemical Water Splitting Activity Using Annealed TiO<sub>2</sub> Nanoparticles As Photoanodes, *J Electron Mater.* 50 (2021) 6459–6466. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09175-1>.
- [270] T. Zhou, S. Chen, L. Li, J. Wang, Y. Zhang, J. Li, J. Bai, L. Xia, Q. Xu, M. Rahim, B. Zhou, Carbon quantum dots modified anatase/rutile TiO<sub>2</sub> photoanode with dramatically enhanced photoelectrochemical performance, *Appl Catal B.* 269 (2020) 118776. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118776>.
- [271] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film, *J Phys E.* 9 (1976) 1002–1004. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/9/11/032>.
- [272] I.N. Sequeda, A.M. Meléndez, Understanding the Role of Copper Vacancies in Photoelectrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Cuprous Oxide, *Journal of Physical Chemistry Letters.* 13 (2022) 3667–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c00751>.

- [273] B. Choudhury, A. Choudhury, Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct.* 56 (2014) 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.014>.
- [274] X. Huang, X. Gao, Q. Xue, C. Wang, R. Zhang, Y. Gao, Z. Han, Impact of oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub> charge carrier transfer for photoelectrochemical water splitting, *Dalton Transactions.* 49 (2020) 2184–2189. <https://doi.org/10.1039/c9dt04374h>.
- [275] S. Trasatti, The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986), *Pure and Applied Chemistry.* 58 (1986) 955–966. <https://doi.org/10.1351/pac198658070955>.
- [276] J. Wang, G. Ni, W. Liao, K. Liu, J. Chen, F. Liu, Z. Zhang, M. Jia, J. Li, J. Fu, E. Pensa, L. Jiang, Z. Bian, E. Cortés, M. Liu, Subsurface Engineering Induced Fermi Level De-pinning in Metal Oxide Semiconductors for Photoelectrochemical Water Splitting, *Angewandte Chemie - International Edition.* 62 (2023). <https://doi.org/10.1002/anie.202217026>.
- [277] D. Cardenas-Morcoso, A. Bou, S. Ravishankar, M. García-Tecedor, S. Gimenez, J. Bisquert, Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy for Solar Energy Conversion Devices: What Does a Negative Value Mean?, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 187–191. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02555>.
- [278] A. Arenas-Hernandez, C. Zuñiga Islas, M. Moreno, W. Calleja Arriaga, J.C. Mendoza-Cervantes, N. Carlos, C.R. Ascencio-Hurtado, A. Heredia Jiménez, Study of Oxygen Vacancies in TiO<sub>2</sub> Nanostructures and Their Relationship with Photocatalytic Activity, *Applied Sciences (Switzerland).* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/app12073690>.
- [279] J.C. Calva-Yáñez, M.E. Rincón, M. Solís De La Fuente, G. Alvarado-Tenorio, Structural and photoelectrochemical characterization of MWCNT-TiO<sub>2</sub> matrices sensitized with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Electrochemistry.* 17 (2013) 2633–2641. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2156-6>.
- [280] X. Wang, M. Wang, G. Liu, Y. Zhang, G. Han, A. Vomiero, H. Zhao, Colloidal carbon quantum dots as light absorber for efficient and stable ecofriendly photoelectrochemical hydrogen generation, *Nano Energy.* 86 (2021) 106122. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2021.106122>.

- [281] Z. Liang, H. Hou, Z. Fang, F. Gao, L. Wang, D. Chen, W. Yang, Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Decorated with Carbon Quantum Dots toward Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, *ACS Appl Mater Interfaces*. 11 (2019) 19167–19175. [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B04059/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2019-04059U\\_M002.GIF](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B04059/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2019-04059U_M002.GIF).
- [282] Y. Deng, M. Chen, G. Chen, W. Zou, Y. Zhao, H. Zhang, Q. Zhao, Visible-Ultraviolet Upconversion Carbon Quantum Dots for Enhancement of the Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide, *ACS Omega*. 6 (2021) 4247–4254. [https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05182/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C05182\\_0006.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C05182/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C05182_0006.JPEG).
- [283] S. Li, P. Miao, Y. Zhang, J. Wu, B. Zhang, Y. Du, X. Han, J. Sun, P. Xu, Recent Advances in Plasmonic Nanostructures for Enhanced Photocatalysis and Electrocatalysis, *Advanced Materials*. (2020) 2000086. <https://doi.org/10.1002/adma.202000086>.
- [284] G.S. Selopal, M. Mohammadnezhad, L. V. Besteiro, O. Cavuslar, J. Liu, H. Zhang, F. Navarro-Pardo, G. Liu, M. Wang, E.G. Durmusoglu, H.Y. Acar, S. Sun, H. Zhao, Z.M. Wang, F. Rosei, Synergistic Effect of Plasmonic Gold Nanoparticles Decorated Carbon Nanotubes in Quantum Dots/TiO<sub>2</sub> for Optoelectronic Devices, *Advanced Science*. (2020) 2001864. <https://doi.org/10.1002/advs.202001864>.
- [285] A. Gellé, A. Moores, Plasmonic nanoparticles: Photocatalysts with a bright future, *Curr Opin Green Sustain Chem*. 15 (2019) 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.10.002>.
- [286] N. Kaneza, P.S. Shinde, Y. Ma, S. Pan, Photoelectrochemical study of carbon-modified p-type Cu<sub>2</sub>O nanoneedles and n-type TiO<sub>2-x</sub> nanorods for Z-scheme solar water splitting in a tandem cell configuration, *RSC Adv*. 9 (2019) 13576–13585. <https://doi.org/10.1039/C8RA09403A>.
- [287] S.N.F. Moridon, K. Arifin, R.M. Yunus, L.J. Minggu, M.B. Kassim, Photocatalytic water splitting performance of TiO<sub>2</sub> sensitized by metal chalcogenides: A review, *Ceram Int*. 48 (2022) 5892–5907. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.199>.

- [288] L. Zheng, F. Teng, X. Ye, H. Zheng, X. Fang, Photo/Electrochemical Applications of Metal Sulfide/TiO<sub>2</sub> Heterostructures, *Adv Energy Mater.* 10 (2020) 1–32. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902355>.
- [289] A. Maghsoumi, N. Naseri, A. Calloni, G. Bussetti, How does cobalt phosphate modify the structure of TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanodes for solar water splitting?, *Catal Today.* 335 (2019) 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.069>.
- [290] Z. Yu, Y. Li, J. Qu, R. Zheng, J.M. Cairney, J. Zhang, M. Zhu, A. Khan, W. Li, Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance with a hierarchical heterostructure: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodots anchored TiO<sub>2</sub>@P-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> core-shell nanorod arrays, *Chemical Engineering Journal.* 404 (2021) 126458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126458>.
- [291] M. Batmunkh, T.J. Macdonald, C.J. Shearer, M. Bat-Erdene, Y. Wang, M.J. Biggs, I.P. Parkin, T. Nann, J.G. Shapter, Carbon Nanotubes in TiO<sub>2</sub> Nanofiber Photoelectrodes for High-Performance Perovskite Solar Cells, *Advanced Science.* 4 (2017) 1600504. <https://doi.org/10.1002/advs.201600504>.
- [292] Z. Zhang, P. Wang, Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy, *J Mater Chem.* 22 (2012) 2456–2464. <https://doi.org/10.1039/c1jm14478b>.
- [293] E. Kecsenovity, B. Endrodi, Z. Pápa, K. Hernádi, K. Rajeshwar, C. Janáky, Decoration of ultra-long carbon nanotubes with Cu<sub>2</sub>O nanocrystals: A hybrid platform for enhanced photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction, *J Mater Chem A Mater.* 4 (2016) 3139–3147. <https://doi.org/10.1039/c5ta10457b>.
- [294] A.D. Manasrah, I.W. Almanassra, N.N. Marei, U.A. Al-Mubaiyedh, T. Laoui, M.A. Atieh, Surface modification of carbon nanotubes with copper oxide nanoparticles for heat transfer enhancement of nanofluids, *RSC Adv.* 8 (2018) 1791–1802. <https://doi.org/10.1039/c7ra10406e>.
- [295] I.S. Brandt, M.A. Tumelero, S. Pelegrini, G. Zangari, A.A. Pasa, Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O: growth, properties, and applications, *Journal of Solid State Electrochemistry.* 21 (2017) 1999–2020. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3660-x>.

- [296] A. Ait hssi, E. Amaterz, N. labchir, A. Soussi, A. Elfanaoui, A. Benlhachemi, A. Ihlal, K. Bouabid, Electrodeposition of nanostructured cuprous oxide on various substrates and their electrochemical and photoelectrochemical properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 33 (2022) 15791–15801. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08481-6>.
- [297] J. Liu, H. Zhao, Z. Wang, T. Hannappel, U.I. Kramm, B.J.M. Etzold, Y. Lei, Tandem Nanostructures: A Prospective Platform for Photoelectrochemical Water Splitting, *Solar RRL*. (2022). <https://doi.org/10.1002/solr.202200181>.
- [298] K. Lalitha, G. Sadanandam, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N.Y. Hebalkar, Highly stabilized and finely dispersed Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol:water mixtures, *Journal of Physical Chemistry C*. 114 (2010) 22181–22189. <https://doi.org/10.1021/jp107405u>.
- [299] P. Basnet, E. Anderson, Y. Zhao, Hybrid Cu<sub>x</sub>O–TiO<sub>2</sub> Nanopowders Prepared by Ball Milling for Solar Energy Conversion and Visible-Light-Induced Wastewater Treatment, *ACS Appl Nano Mater*. 2 (2019) 2446–2455. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00325>.
- [300] H. Xing, E. Lei, Z. Guo, D. Zhao, X. Li, Z. Liu, Exposing the photocorrosion mechanism and control strategies of a CuO photocathode, *Inorg Chem Front*. 6 (2019) 2488–2499. <https://doi.org/10.1039/c9qi00780f>.
- [301] P.A. Bharad, A. V. Nikam, F. Thomas, C.S. Gopinath, CuO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> Composites: Electronically Integrated Nanocomposites for Solar Hydrogen Generation, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 12022–12030. <https://doi.org/10.1002/slct.201802047>.
- [302] Z. Xi, C. Li, L. Zhang, M. Xing, J. Zhang, Synergistic effect of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> heterostructure nanoparticle and its high H<sub>2</sub> evolution activity, *Int J Hydrogen Energy*. 39 (2014) 6345–6353. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.209>.
- [303] V. Scuderi, G. Amiard, R. Sanz, S. Boninelli, G. Impellizzeri, V. Privitera, TiO<sub>2</sub> coated CuO nanowire array: Ultrathin p–n heterojunction to modulate cationic/anionic dye photo-degradation in water, *Appl Surf Sci*. 416 (2017) 885–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.229>.

- [304] L. Yan, F. Yang, C.Y. Tao, X. Luo, L. Zhang, Highly efficient and stable Cu<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub> intermediate photocatalytic water splitting, *Ceram Int.* 46 (2020) 9455–9463. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.206>.
- [305] Y. Lin, S. Yang, Y. Liu, S. Zhang, H. Wang, H. Yu, F. Peng, In-situ photo-deposition CuO<sub>1-x</sub> cluster on TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity, *Int J Hydrogen Energy.* 42 (2017) 19942–19950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.094>.
- [306] U. Shaislamov, H. Kim, J.M. Yang, B.L. Yang, CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub> photocathodes for a self-sustaining photocell: Efficient solar energy conversion without external bias and under visible light, *Int J Hydrogen Energy.* 45 (2020) 6148–6158. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.052>.