

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y EVALUACIÓN FOTO-ELECTROQUÍMICA
DE HETERO-JUNCIONES TIPO N (BiVO_4 ; Bi_2MoO_6) - P
(CuBi_2O_4 ; Cu_2O) PARA SU APLICACIÓN EN LA FOTO-
DISOCIACIÓN DEL AGUA Y LA REDUCCIÓN DE CO_2 ”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA

ELABORADA POR:

ALEJANDRO JUNIOR ARANDA AGUIRRE

ASESOR:

Dr. HUGO ARTURO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ

2024

INDICE.

1. RESUMEN	12
2. ESTADO DEL ARTE	13
2.1.1. Molibdato de Bismuto (Bi_2MoO_6)	13
2.1.2. Óxido de cobre (I) (Cu_2O)	15
2.2.1. Bismutato de cobre (CuBi_2O_4)	18
2.2.2. Vanadato de Bismuto (BiVO_4)	19
3. MARCO TEÓRICO	23
3.1. Disociación del agua (“<i>Water splitting</i>”)	23
3.2. Pasos para escoger fotoelectrodos	24
3.3. Reducción de dióxido de carbono (CO_2)	27
4. JUSTIFICACIÓN	31
4.1. Social	31
4.2. Técnica	31
4.2.1. Fotoánodos a base de óxidos metálicos (oxidación del agua)	33
4.2.2. Fotocátodos de óxidos metálicos (Reducción del agua)	35
4.2.3. Co-catalizadores utilizados en la disociación de agua	35
4.2.4. Foto-electroreducción de CO_2 utilizando óxidos metálicos	35
5. HIPÓTESIS	38
6. OBJETIVO GENERAL	39
7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
8. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	41
9. IDENTIFICACIÓN DEL APORTE CIENTÍFICO	42
10. CARACTERIZACIONES, REACTIVOS Y MATERIALES	43
11. METODOLOGÍA ($\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$)	49
11.1. Síntesis de las Películas Delgadas de Bi_2MoO_6 , BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	49
11.2. Evaluación Fotoelectrocatalítica	51

12. RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
12.1. Síntesis de Bi_2MoO_6	52
12.1.1. Variación de ácido nítrico en la síntesis	52
12.1.2. Variación de amoníaco	56
12.1.3. Variación de la concentración de bismuto	64
e. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	71
f. Eficiencia de Inyección de huecos	75
g. Espectroscopía de impedancia electroquímica	76
h. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)	80
12.1.4. Evaluación de la fotocorriente en función del pH y la longitud de onda aplicada (λ)	82
12.1.5. Conclusiones (síntesis de Bi_2MoO_6)	84
12.2. Síntesis de BiVO_4	84
12.3. Síntesis de la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	87
12.3.1. Evaluación del pH	88
12.3.2. Conclusiones (síntesis de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$)	96
13. METODOLOGÍA ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$)	98
13.1. Síntesis de las Películas Delgadas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$	98
a. Etapa 1: Síntesis de la película precursora de Bi_2O_3	98
13.2. Evaluación Fotoelectrocatalítica	100
14. RESULTADOS Y DISCUSIONES	102
14.1.1. Conclusiones (Formación de Metanol)	154
15. CONCLUSIONES	165
16. RECOMENDACIONES	165
17. REFERENCIAS	166

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura Aurivillius del molibdato de bismuto.	13
Figura 2. Estructura cristalina del Cu_2O . ¹⁹	15
Figura 3. Estructura cristalina del bismutato de cobre (CuBi_2O_4). ⁵⁶	18
Figura 4. Cambio de fase de las estructuras de vanadato de bismuto. ⁶¹	19
Figura 5. Estructura Scheelita monoclinica del vanadato de bismuto (BiVO_4), esferas azules(oxígeno), rojas (vanadio) y verdes (Bismuto). ^{62,63}	20
Figura 6. Diagrama de pourbaix del agua. ⁸⁹	23
Figura 7. Proceso de disociación del agua en un fotocatalizador. ⁹⁷	26
Figura 8. Mecanismo de formación de O_2 en el ánodo, en dos diferentes medios: ácido (flechas verdes) y básico (flechas naranjas). ⁸⁷	32
Figura 9. Adsorción de CO_2 en la superficie de Cu_2O (a) y mecanismo de formación de etileno en la cara cristalina (111) del óxido de cobre(b). ²⁵	36
Figura 10. Esquema de los diferentes semiconductores hetero estructurados (a)Tipo I, (b)Tipo II, (c)tipo II. ¹²³	37
Figura 11. Esquema del proceso de síntesis de la película de Bi_2MoO_6	49
Figura 12. Esquema del proceso de síntesis de la película de BiVO_4	50
Figura 13. Esquema del proceso de síntesis de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	51
Figura 14. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes porcentajes de HNO_3 a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	53
Figura 15. Difracción de rayos X de las películas de Molibdato de bismuto variando la concentración de ácido nítrico en la síntesis.	53
Figura 16. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes porcentajes de NH_3 a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1\text{M}$	56
Figura 17. DRX de las películas de Molibdato de bismuto variando la concentración de amoníaco en la síntesis.	57
Figura 18. <i>Espectro XPS de Bi 4f (a) y Mo 3d (b) en las muestras de Bi_2MoO_6 variando las concentraciones de amoníaco en la síntesis del material.</i>	60
Figura 19. Espectro XPS de las muestras de Bi_2MoO_6 variando los porcentajes de amoníaco en la síntesis del material, estando presente los espectros de O-Bi (rosa), O-Mo (verde), Ov (azul), OH (rojo).....	61
Figura 20. Relación de áreas de los picos XPS de O-Bi/O-Mo y Ov /O-Mo y OH /O-Mo (b) a partir de la variación de amoníaco en la síntesis.	62

Figura 21. Voltametría de barrido lineal de la película de Bi_2MoO_6 en solución de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1} , a 100 mV s^{-1} en un rango de potencial de -0,1 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}) a pH 7.	63
Figura 22. Eficiencia de inyección de huecos de la película de Bi_2MoO_6 en función de la concentración de amoníaco	64
Figura 23. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes concentraciones de Bismuto a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 0,1 mol L^{-1}	65
Figura 24. Fotocorriente en función a la concentración de bismuto utilizado en la síntesis de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando 1,2V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}).....	65
Figura 25. Difracción de rayos X de las películas de Molibdato de bismuto variando la concentración de Bismuto en la síntesis.	66
Figura 26. Espectros de dispersión Raman de las películas sintetizadas de Bi_2MoO_6 a diferentes concentraciones de Bismuto, utilizando un láser verde de 532 nm.	69
Figura 27. Microscopía electrónica de barrido de la película de Bi_2MoO_6	70
Figura 28. Mapeo elemental de la superficie de la película de Bi_2MoO_6	70
Figura 29. Espectro XPS de Mo 3d (a) y Bi 4f (b) en las muestras de Bi_2MoO_6 variando las concentraciones de amoníaco en la síntesis del material.	72
Figura 30. Espectro XPS de las muestras de Bi_2MoO_6 variando las concentraciones de Bismuto en la síntesis del material, los cuales presentan los espectros de O-Bi (rosa), O-Mo (verde), Ov (azul), OH(rojo).....	73
Figura 31. Relación de áreas de los picos XPS de O-Bi/O-Mo, O_v /O-Mo (a) y O_H /O-Mo (b) a partir de la variación de Bismuto en la síntesis.....	74
Figura 32. Voltametría de barrido lineal de la película de Bi_2MoO_6 en solución de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1} , a 100 mV s^{-1} en un rango de potencial de -0,1 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}) a pH 7.	75
Figura 33. Eficiencia de inyección de huecos de la película de Bi_2MoO_6 en función de la variación de concentración de bismuto en la síntesis.	76
Figura 34. Diseño de circuito efectuado en las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) de las películas de Bi_2MoO_6 sin luz (a) y con luz (b) en solución de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1}	77
Figura 35. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas de Bi_2MoO_6 variando la concentración de Bismuto en la síntesis, sin luz (a) y con luz de LED de 365 nm (b) en solución de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1}	78

Figura 36. Resistencias de transferencia de carga 1 (a) y 2 (b) en función a la concentración de Bismuto en la síntesis con luz (línea roja) y sin luz (línea negra), de acuerdo al circuito del sistema de impedancia electroquímico.	79
Figura 37. Capacitancia del sistema en oscuridad (línea negra) y con luz (línea roja) en función a la concentración de Bismuto en la síntesis, de acuerdo al circuito del sistema de impedancia electroquímico.....	80
Figura 38. Constante cinética del elemento de Gerischer que aparece cuando hay presencia de luz (b) en función a la concentración de Bismuto en la síntesis, de acuerdo con el circuito del sistema de impedancia electroquímico.	80
Figura 39. Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la síntesis de película de Bi_2MoO_6	82
Figura 40. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes longitudes de onda y pH a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	83
Figura 41. Cronoamperometría de las películas de Bi_2MoO_4 utilizando diferentes longitudes de onda a pH 1, aplicando un potencial de 1V vs. Ag/AgCl (KCl, $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	84
Figura 42. Cronoamperometría de las películas de BiVO_4 utilizando diferentes longitudes de onda a pH 1, aplicando un potencial de 1V vs. Ag/AgCl (KCl, $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) en una solución de KNO_3 $0,1\text{M}$	85
Figura 43. Espectro de dispersión Raman de la película sintetizada de BiVO_4	86
Figura 44. Microscopía electrónica de barrido de la película de BiVO_4	87
Figura 45. Mapeo elemental de la superficie de la película de BiVO_4	87
Figura 46. Cronoamperometría de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ utilizando diferentes longitudes de onda a pH 7, en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	88
Figura 47. Cronoamperometría de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferentes longitudes de onda a pH 1, en una solución de KNO_3 $0,1\text{mol L}^{-1}$	89
Figura 48. Esquema de la interacción entre los bordes de banda de la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	89
Figura 49. Voltametría cíclica de las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferentes longitudes de onda y pH a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	90
Figura 50. Fotocorrientes transitorias en on-off de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ utilizando el LED a 440 nm a pH 1, aplicando un potencial de 1V vs. Ag/AgCl (KCl, $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	91

Figura 51. Difracción de rayos X de las muestras de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	91
Figura 52. Espectros de dispersión Raman de las películas sintetizadas de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$	94
Figura 53. Microscopía electrónica de barrido de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a una magnificación de 9k (a) y 15k (b).	94
Figura 54. Mapeo elemental de la superficie de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ diferenciado en (a) solo molibdeno, (b) solo vanadio y (c) el total de elementos.....	95
Figura 55. Esquema del proceso de síntesis de la película de Bi_2O_3	98
Figura 56. Esquema del proceso de síntesis de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{CuO}$	99
Figura 57. Esquema del proceso de síntesis de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O(s)}$	99
Figura 58. Esquema del proceso de síntesis de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O(c)}$	100
Figura 59. Reactor utilizado en el proceso de foto-electroreducción de CO_2	101
Figura 60. Difracción de rayos X de la película electrodepositada de Bismuto-Cobre antes del tratamiento térmico.	102
Figura 61. Difracción de rayos x de la muestra electrodepositada de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$	103
Figura 62. Difracción de rayos X de las muestras a diferentes etapas de síntesis de las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$	104
Figura 63. Difracción de rayos X de muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$, Cu_2O (semillas) Cu_2O (crecidas)	105
Figura 64. Difracción de rayos X de las últimas fases de síntesis del material en comparación a la muestra de Cu_2O crecidas por baño químico.	105
Figura 65. Espectro de dispersión Raman de la película sintetizada de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$. ..	106
Figura 66. <i>Espectroscopía Raman de películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{CuO}$ a diferentes cargas utilizadas en la electrodeposición de Bi^{+3}.</i>	107
Figura 67. Espectroscopía Raman de películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ a diferentes cargas de electrodeposición de Bi^{+3}	108
Figura 68. Espectro XPS de Bi 4f en las muestras de Bi_2O_3 y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$	109
Figura 69. Espectro XPS de Cu 2p en las muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)}$	110
Figura 70. <i>Espectro XPS de Cu 2p en las muestras $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{Cu}_2\text{O(c)}$</i>	111
Figura 71. Desplazamiento de las energías de ligadura a partir del análisis XPS del Cu $2p_{3/2}$ de las muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)}$, $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y	

Cu ₂ O(c).....	112
Figura 72. Áreas de las especies de Cu a partir del análisis XPS del Cu 2p _{3/2} de las muestras de CuBi ₂ O ₄ /CuO, CuBi ₂ O ₄ /Cu ₂ O(s), CuBi ₂ O ₄ /Cu ₂ O(c), Cu ₂ O(s) y Cu ₂ O(c) ...	113
Figura 73. Espectro XPS de O 1s en las muestras Bi ₂ O ₃ , Cu ₂ O(s) y Cu ₂ O(c).....	114
Figura 74. Espectro XPS de O 1s en las muestras CuBi ₂ O ₄ /CuO, CuBi ₂ O ₄ /Cu ₂ O(s) y CuBi ₂ O ₄ /Cu ₂ O(c).....	115
Figura 75. Áreas de las especies de Oxígeno a partir del análisis XPS del O 1s de las muestras de Bi ₂ O ₃ , CuBi ₂ O ₄ /CuO, CuBi ₂ O ₄ /Cu ₂ O(s), CuBi ₂ O ₄ /Cu ₂ O(c), Cu ₂ O(s) y Cu ₂ O(c).....	116
Figura 76. Voltametría de barrido lineal de películas semillas de Cu ₂ O (a), fotocorriente en función a la longitud de onda aplicado en las películas semillas de Cu ₂ O (b).	117
Figura 77. Voltametría de barrido lineal de películas crecidas de Cu ₂ O (a), fotocorriente en función a la longitud de onda aplicado en las películas crecidas de Cu ₂ O (b).	118
Figura 78. Voltametría de barrido lineal (a) de la película de CuBi ₂ O ₄ – Cu ₂ O (semillas), (b) fotocorriente en función de la longitud de onda aplicada sobre la película de CuBi ₂ O ₄ -Cu ₂ O (semillas).	119
Figura 79. Voltametría de barrido lineal de la película de CuBi ₂ O ₄ -Cu ₂ O a diferentes tiempos de electrodeposición de Bi ⁺³ con y sin luz.....	120
Figura 80. Borde de banda de la heteroestructura CuBi ₂ O ₄ -Cu ₂ O.....	120
Figura 81. <i>Voltametría de barrido lineal de las películas semillas de CuBi₂O₄-Cu₂O a diferentes cargas de electrodeposición de Bi⁺³ con una solución saturada de CO₂.....</i>	121
Figura 82. Evaluación de la fotocorriente de cada material por etapas de síntesis, con y sin saturación de CO ₂ , utilizando la fuente de luz y en oscuridad.	123
Figura 83. Evaluación de la fotocorriente de las películas finales de CuBi ₂ O ₄ -Cu ₂ O variando la carga electrodepositada de bismuto (B1, B2 y B3), sin saturación de CO ₂ (a), y con saturación de CO ₂ (b).....	124
Figura 84. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas a diferentes etapas de la síntesis, sin luz (a) y con luz (b).....	125
Figura 85. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas a base de Cu ₂ O electrodepositado -semillas (a) y Cu ₂ O por crecimiento hidrotermal (b).	125
Figura 86. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas B1, B2 y B3 en oscuridad (a) y con luz(b).....	126
Figura 87. Diseño de circuito efectuado en las medidas de Espectroscopía de Impedancia	

Electroquímica (EIS) de todas las películas sintetizadas.....	127
Figura 88. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT1}) en función a las etapas de síntesis.	128
Figura 89. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT1}) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).	129
Figura 90. Valores de los componentes del CPE 1 (Y_0 y n) en función a las etapas de síntesis.	131
Figura 91. Valores de los componentes del CPE 1 (Y_0 y n) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).	132
Figura 92. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT2}) en función a las etapas de síntesis.	133
Figura 93. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT2}) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).	134
Figura 94. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) en función a las etapas de síntesis.	135
Figura 95. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).	136
Figura 96. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT3}) de las muestras de $CuBi_2O_4-Cu_2O(s)$, $CuBi_2O_4-Cu_2O(c)$ comparándolo con los materiales puros de Cu_2O	137
Figura 97. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT3}) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada.	137
Figura 98. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) de las muestras de $CuBi_2O_4-Cu_2O(s)$, $CuBi_2O_4-Cu_2O(c)$ comparándolo con los materiales puros de Cu_2O	138
Figura 99. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada.	139
Figura 100. Valores del elemento de difusión de Warburg en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada(a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).	140
Figura 101. Graficas de Tauc de las diferentes etapas de síntesis del material final para	

poder determinar la energía de banda prohibida (E_g).	141
Figura 102. Microscopia electrónica de barrido de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ (a) y su distribución de tamaños (b).	142
Figura 103. Microscopía electrónica de barrido de corte transversal de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$.	143
Figura 104. Microscopia electrónica de barrido de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ -semillas (a) y su distribución de tamaño (b).	143
Figura 105. Microscopía electrónica de barrido de corte transversal de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$.	144
Figura 106. Microscopía electrónica de barrido de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ -crecidas (a) y su distribución de tamaños (b).	145
Figura 107. Microscopia electrónica de barrido de la muestra de Cu_2O -crecidas (a) y su distribución de tamaños (b).	145
Figura 108. Microscopia electrónica de barrido de corte transversal de la muestra de $\text{Cu}_2\text{O(c)}$.	146
Figura 109. Cromatograma de los patrones de acetona, metanol y etanol en solución acuoso.	146
Figura 110. Curva de calibración de los patrones de metanol.	147
Figura 111. Formación de metanol en función del tiempo de reacción sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a diferentes potenciales (a) 0,0 V, (b) -0,2V, (c) -0,4V.	148
Figura 112. Comparación de los perfiles de cinética de formación de metanol a diferentes potenciales utilizando película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1).	149
Figura 113. Formación de metanol en función del tiempo de reacción sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-2) a diferentes potenciales (a) 0,0 V, (b) -0,2V, (c) -0,4V.	150
Figura 114. Comparación de los perfiles de cinética de formación de metanol a diferentes potenciales utilizando película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-2).	151
Figura 115. Formación de metanol en función del tiempo de reacción sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-3) a diferentes potenciales (a) 0,0 V, (b) -0,2V y el perfil de las cinéticas de reacción(c).	152
Figura 116. Formación de metanol sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a -0,4V utilizando una celda de reacción tipo H (zona catódica).	153
Figura 117. Formación de metanol sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a diferentes electrolitos utilizando 0,0V vs Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}).	153

Figura 118. Formación de metanol en $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a diferentes pH.....	154
Figura 119. Cromatograma de los patrones de la muestra obtenida en la reducción de CO_2 en medio de CH_3COONa ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	155
Figura 120. Cromatograma de un patrón de acetato de metilo y la muestra obtenida, determinando su espectro de masas de cada material.....	156
Figura 121. Curva de calibración de los patrones de acetato de metilo.	157
Figura 122. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) con y sin CO_2 utilizando $0,0\text{V}$ vs Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$).	157
Figura 123. Carga acumulada de la formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ utilizando el reactor presurizado con y sin CO_2	158
Figura 124. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) con y sin CO_2 utilizando a $0,0\text{V}$ vs Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando una celda H.	159
Figura 125. Carga acumulada de la formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ utilizando el reactor tipo H con y sin CO_2	159
Figura 126. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) en función al potencial aplicado utilizando pH 5,65.	160
Figura 127. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) en función al pH aplicado utilizando $0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$).	161
Figura 128. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ variando la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1, B-2) utilizando $0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$).	161
Figura 129. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a pH 5 variando los métodos utilizados (fotocatálisis, electrocatálisis y foto-electrocatalisis).	162
Figura 130. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de diferentes materiales a partir de la foto-electrocatalisis.	163
Figura 131. Espectro de masas del producto de reducción utilizando $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ como marcador de la reacción.	164

1. RESUMEN

La presente investigación aborda la necesidad de desarrollar materiales semiconductores eficientes que mejoren el desempeño de sistemas fotoelectroquímicos utilizados en la conversión y almacenamiento de energía solar. Particularmente, se enfoca en mejorar tanto el fotoánodo, encargado de la oxidación del agua en procesos de *water splitting*, como el fotocátodo, responsable de la reducción de CO₂ hacia productos de valor agregado. Estos procesos son fundamentales para avanzar hacia tecnologías sostenibles que permitan la generación limpia de combustibles y compuestos químicos útiles.

El estudio se realizó en dos partes. En la primera, se sintetizó la heteroestructura BiVO₄/Bi₂MoO₆, utilizando la técnica de *dip-coating* en medio acuoso y como sustrato, se utilizó un vidrio recubierto con FTO (óxido de estaño dopado con flúor), los materiales sintetizados tuvieron un tratamiento térmico a 550 °C para su aplicaciones fotoelectrocatalíticas. Las caracterizaciones realizadas para estos materiales fueron: estructurales (Difracción de rayos X), superficiales (Espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)), morfológicas (Microscopía electrónica de barrido (SEM)), electroquímicas (voltametría cíclica y lineal, cronoamperometría, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)), termogravimétricas (termogravimetría (TGA) acoplado con calorimetría diferencial de barrido (DSC)) y fotocatalíticas (evaluación con diferentes longitudes de onda (nm) de las fuentes de luz y pH), llegando a corrientes máximas de 20 mA a pH 1 para la heteroestructura.

En la segunda parte se realizó la síntesis de la heteroestructura CuBi₂O₄/ Cu₂O, utilizando técnicas electroquímicas e hidrotermal (baño químico) y como sustrato, FTO, los materiales sintetizados tuvieron un tratamiento térmico a 600 °C para su aplicaciones fotoelectrocatalíticas. Las caracterizaciones realizadas para estos materiales fueron: estructurales, superficiales, morfológicas, electroquímicas, ópticas (espectroscopía UV-Vis para determinación de reflectancia) y fotocatalíticas. Los principales productos en la reducción de CO₂ fueron metanol (510 μ mol L⁻¹) a pH 4.1 y acetato de metilo (12,8 μ mol L⁻¹) a pH 5.65. La determinación de metanol se realizó utilizando un cromatógrafo gaseoso (GC) acoplado a un detector FID (Detector de Ionización de Flama), mientras que para la detección de acetato de metilo se utilizó la espectroscopía de masas (MS).

Los resultados demuestran que la síntesis y diseño de heteroestructuras representa una estrategia que mejora la eficiencia de sistemas fotoelectroquímicos, contribuyendo así a la generación de energía limpia y la valorización del CO₂ en productos útiles para la industria.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1.Reducción de CO₂

2.1.1. Molibdato de Bismuto (Bi₂MoO₆)

Los óxidos ternarios de bismuto como el BiVO₄ ($E_g = 2,4$ eV), Bi₂WO₆ ($E_g = 2,8$ eV) y Bi₂MoO₆ (2,7 eV) son de interés por sus posiciones en los bordes de banda ¹ y que pueden absorber en la región visible del espectro solar². El molibdato de bismuto es un semiconductor tipo n con una estructura preferencial tipo pseudo-perovskita llamada Aurivillius¹ (fase γ) que contienen capas alternadas de (Bi₂O₂)⁺² y octaedros (MoO₆)⁻⁶ como se puede observar en la figura 1:

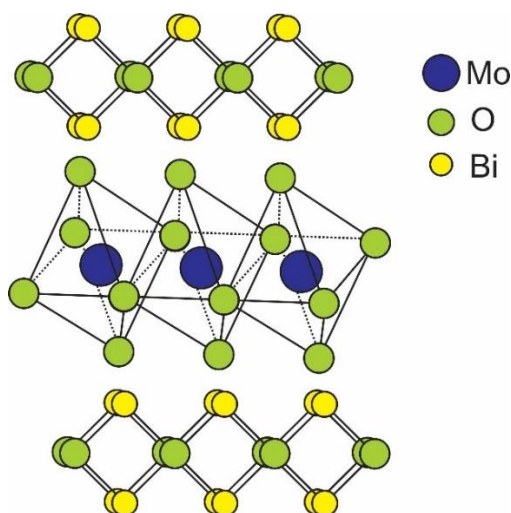


Figura 1. Estructura Aurivillius del molibdato de bismuto.

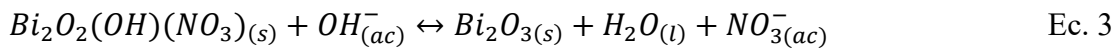
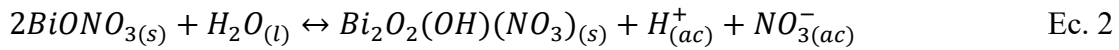
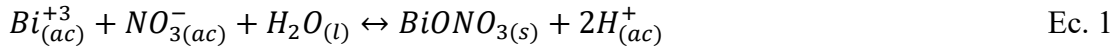
Este tipo de material tiene una adecuada banda de valencia para las reacciones de oxidación del agua debido a que el potencial asociado a la banda de valencia es mayor al potencial de oxidación del agua¹.

Los materiales a base de Bi₂MoO₆ han sido utilizados como fotocatalizadores para la oxidación de contaminantes orgánicos³⁻⁵ y para la electrólisis del agua^{6,7} (“water splitting”). En los últimos años su uso como material para la reducción de CO₂ ha crecido, empleándose la fotocatálisis⁸⁻¹² como principal método para la formación de CO^{12,13}, CH₃OH^{8,14}, CH₃CH₂OH^{8,14}, CH₄^{9,10} en las cuales se han llegado a rendimientos cercanos a 15 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, debido al proceso de fotocatálisis los rendimientos son bajos y necesitan tiempos prolongados (4 - 7 h) para producir una cantidad apreciable del producto, además tienen la dificultad al momento de remover el fotocatalizador de la solución.

Dentro de las investigaciones realizadas para la síntesis de Bi₂MoO₆ se puede encontrar los realizados por Hao Yang y colaboradores² que utilizan el método solvotermal, partiendo de

una solución precursora de MoCl_5 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etilenglicol y polietilenglicol (PEG600) disueltos en etanol, llevados a autoclave a 160°C durante 24 h, obteniendo una fotocorriente de $0,38 \text{ mA cm}^{-2}$. Zixin y colaboradores¹⁵ sintetizan molibdato de bismuto mediante el método hidrotermal, utilizando como precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en solución de HNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) y regulado el pH en un rango de 6 a 10 con amoníaco, esta variación de pH muestra que las energías de la banda prohibida aumentan con el pH de síntesis, variando de 2,30 a 2,57 eV (pH 9) pero al llegar a pH 10 disminuye a 2,47 eV, luego se lleva al autoclave a 140°C durante 72 h. La variación de energías de banda prohibida en función al pH puede ser explicada debido a que se producen dos tipos de reacciones dependiendo del pH:

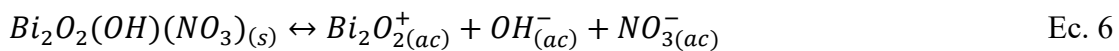
Las soluciones de bismuto en medio acuoso presentan los siguientes equilibrios:



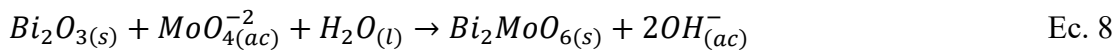
A pH entre 6-8:



O también por:



A pH entre 9 y 10:



Yue Liu y colaboradores¹⁶ desarrollaron películas heterocompuestas de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnSnO}_3$ formadas a partir de un tratamiento solvotermal, donde el etilenglicol es usado como solvente y como precursores el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los cuales fueron disueltos y llevados al autoclave durante 6 h a 160°C y posteriormente se realiza un tratamiento térmico de 450°C por 1 h.

Otro método desarrollado es el propuesto por Shi Nee y colaboradores¹⁷ donde muestran la inserción catiónica de iones Bi^{+3} dentro de una estructura previamente formada de MoO_3 , en la cual relacionan la concentración de los iones Bi^{+3} con respecto a la energía de banda

prohibida del Bi_2MoO_6 sintetizado, ellos indican que al aumentar la concentración de iones bismuto en la solución precursora, la película tiende a aumentar su energía de banda prohibida de 2,7 eV a 3,05 V. Esto se debe a que el nivel máximo de valencia que es originado por los orbitales 2p del oxígeno son más altos cuando hay menor concentración de Bi^{+3} pero cuando la película está en presencia de una mayor concentración de bismuto se produce una mayor hibridación de los orbitales 6s del bismuto con los orbitales 2p del oxígeno reduciendo el nivel máximo de la banda de valencia (aumento de la energía de banda prohibida). Esta síntesis lo realizan mediante autoclave a 180 °C durante 24 h con un tratamiento a 450 °C durante 2 h.

2.1.2. Óxido de cobre (I) (Cu_2O)

El Cu_2O es un semiconductor tipo p, con una energía de banda prohibida de aproximadamente 2,0 eV lo cual puede ser usado para absorber parte de la radiación visible¹⁸. tiene una estructura cristalina cúbica (tipo cuprita)¹⁹ donde cada átomo de oxígeno está coordinado a 4 átomos de cobre y cada átomo de cobre a 2 átomos de oxígeno como se observa en la figura 2.

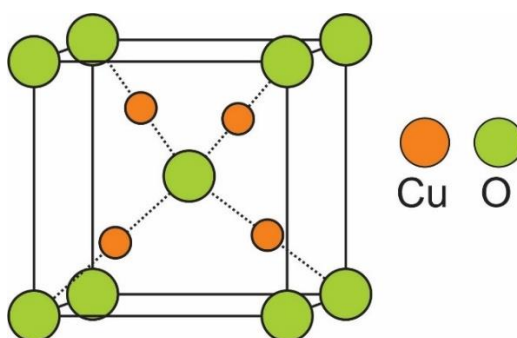


Figura 2. Estructura cristalina del Cu_2O .¹⁹

Los materiales a base de Cu_2O han sido utilizados como fotocatalizadores para la reducción de CO_2 en los últimos años, debido a su óptimo efecto catalizador para formar derivados oxigenados de hidrocarburos, empleándose la fotocatálisis (FC), electrocatálisis (EC), foto-electrocatalálisis (FEC), como principales métodos para la formación de CO ^{20,21}, CH_3OH ²²⁻²⁴, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ²², C_2H_4 ²⁵⁻²⁷, CH_4 ^{25,26,28}, CH_3CHO ²⁸. Los últimos trabajos en FEC como se puede observar en la Tabla 1 tienen como principal producto alcoholes y donde los óxidos a base de cobre han tenido un impacto en el desarrollo de la investigación en la reducción de CO_2 utilizando técnicas fotoelectroquímicas.

Xiaoxia Chang y colaboradores explican que la preferencia hacia la reducción de CO_2 sobre

este material, es debido a que suprime la reacción de evolución de hidrógeno, es decir desplaza el potencial de inicio de la reacción de evolución de hidrógeno hacia potenciales más negativos, sin embargo, tiene una pobre estabilidad, debido a su paso a cobre metálico en el proceso de foto-electrocatalisis²⁹. La síntesis de óxido de cobre (I) en forma de películas delgadas o partículas se ha venido desarrollando, utilizando diferentes técnicas de síntesis como:

Yimin A. Wu y colaboradores²³ sintetizaron partículas octaédricas de Cu₂O por reducción química a partir de acetato de cobre(Cu(CH₃COO)₂), glucosa como agente reductor y SDS (dodecilsulfato de sodio) como agente regulador de tamaño, ajustando el pH a básico con NaOH, lo cual mantuvieron a 60 °C durante 1 h, obteniendo partículas con caras cristalinas preferenciales (110). Otro autores han desarrollado técnicas como el spray pirólisis utilizando una solución precursora de acetato de cobre³⁰, o el recubrimiento por D.C. Sputtering³¹

Mediante la síntesis electroquímica en medio acuoso tenemos a Jirong Chen y colaboradores¹⁸ que sintetizaron Cu₂O utilizando como precursor metálico ,el nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂), como agente quelante ,ácido Láctico , el pH de la solución electrolítica fue ajustado a 12 con NaOH, la electrodeposición fue realizada a -0,5 V vs. Ag/AgCl durante 10 min a 60 °C.

Otro método desarrollado es la deposición por baño químico (CBD) que se ha desarrollado en el grupo de investigación GISMA³² , donde se parte de una solución de sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) en solución acuosa a pH 7,2 , agregándole una sal reductora como el sulfito de sodio (Na₂SO₃), se deja envejecer durante 3 h en agitación, posteriormente se introduce el sustrato donde se va a recubrir el Cu₂O, dentro de la solución y se mantiene a 90 °C durante 3 h, obteniendo la película final de Cu₂O.

Tabla 1. Investigaciones realizadas sobre la reducción foto-electrocatalítica de CO₂ en los últimos años.

Autores	Material sintetizado	Producto principal	Producción (μM cm⁻² h⁻¹)	Potencial de reducción	[N ° ref.]
Cortes et al. 2019	TiO ₂ (Nanotubos)	CO	2217	-2,0 V vs. SCE	[³³]
Wang, J. <i>et al.</i> 2019	Bi ₂ WO ₆ /BiOCl	CH ₃ OH	12,5	-0,6 V vs. Ag/AgCl	[³⁴]
de Brito, J. F. et al. 2019	Cu ₂ O/GDL	HCOO ⁻	137	-1,5 V vs. Ag/AgCl	[³⁵]
Yang, Z. et al. 2017	SnO ₂ (nanovarillas)/Fe ₂ O ₃ (nanotubos)	CH ₃ OH	341	-1,11,1 V vs. SCE	[³⁶]
Jiang, X. X. et al. 2020	CuO/g-C ₃ N ₄	CH ₃ OH	6	-0,4 V vs. NHE	[³⁷]
Han, E. et al. 2018	TiO ₂ (nanotubos)/FeS ₂	CH ₃ OH	15	-1,2 V vs. SCE	[³⁸]
Liu, S. S. et al. 2019	CuO	CH ₃ OH	6	-0,7 V vs. Ag/AgCl	[³⁹]
Xu, Y. et al. 2018	Ti ₃ C ₂ /g-C ₃ N ₄	HCOO ⁻	36	-0,85 V vs. Ag/AgCl	[⁴⁰]
Rezaul Karim, K. M. et al. 2018	CuFe ₂ O ₄	CH ₃ OH	5	-0,5 V vs. NHE	[⁴¹]
Zhou, J. et al. 2020	Cu ₂ O@Cu	CH ₄	0,48	-0,4 V vs. Ag/AgCl	[⁴²]
Tarek, M. et al. 2020	CuFe ₂ O ₄ @PANI	CH ₃ OH	8	-0,4 V vs. NHE	[⁴³]
Dong, Y. et al. 2019	TiO ₂ modificado con metaloporfirinas	CH ₃ OH	51	-0,6 V vs. Ag/AgCl	[⁴⁴]
Wang, L. et al. 2017	TiO ₂ amino funcionalizado soportado en espuma de Ni	CH ₃ OH	186	-1,0 V vs. SCE	[⁴⁵]
Brito, J. F. de & Zanoni, M. V. B. et al. 2016	Ti/TiO ₂ /CuO	CH ₃ OH	24	-0,6 V vs. Ag/AgCl	[⁴⁶]
Zheng, J. et al. 2019	SnO ₂ /InP/TiO ₂	CH ₃ OH	527	-0,9 V vs. SCE	[⁴⁷]
Aranda-Aguirre, A. <i>et al.</i> 2020	Bi ₂ Se ₃ /Cu ₂ O	CH ₃ OH	452	0,0 V vs. Ag/AgCl	[³²]

2.2. Foto-disociación del agua (Formación de O₂)

2.2.1. Bismutato de cobre (CuBi₂O₄)

El CuBi₂O₄ es un semiconductor tipo p con una energía de banda prohibida de 1,5 eV, que es utilizado como fotocátodo en la producción de H₂ a partir de la disociación del agua empleando la foto-electrocatalisis⁴⁸⁻⁵⁰ como método principal de producción de este gas, también como capacitor para almacenamiento de carga⁵¹, siendo un material prometedor tiene alguna desventaja como la recombinación y la pobre movilidad de cargas⁵² debido a esto se han investigado materiales que puedan acoplarse a esta estructura para mejorar la transferencia y separación de portadores de carga, dentro de estas estructuras podemos encontrar : CuO⁵², Ag (nanopartículas)⁵³, CdS/TiO₂/RuO_x⁵⁴. La estructura cristalina del bismutato de cobre es de tipo espinela (tetragonal tipo kusachiita)⁵⁵, donde el ión bismuto (III) está ubicado en un octaedro deformado rodeado de 6 átomos de oxígeno, y el ion cobre (II) situado dentro de un plano rodeado de 4 átomos de oxígeno⁵⁶ como se puede ver en la figura 3.

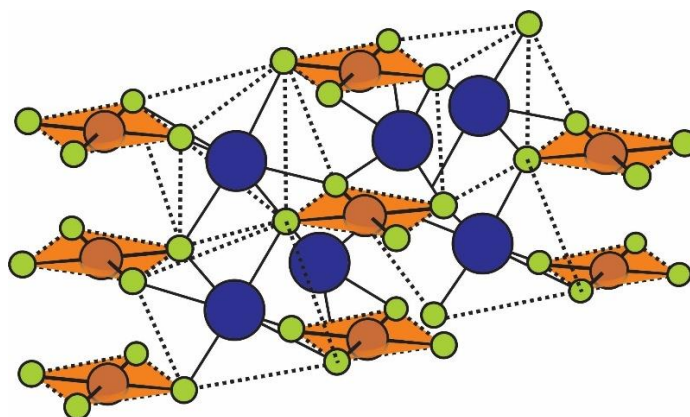


Figura 3. Estructura cristalina del bismutato de cobre (CuBi₂O₄).⁵⁶

Entre las técnicas utilizadas para el depósito de estas películas están la electrodeposición bimetalica (aleación de bismuto y cobre) realizada por Nathan T. Hahn y colaboradores⁵⁷ utilizando como precursores las sales de Bi(NO₃)₃·5H₂O y Cu(NO₃)₂·3H₂O en una relación molar de 2:1 respectivamente, disueltos en solución de HNO₃ utilizando potenciales entre -0,3V a -0,8V vs. Ag/AgCl en tiempo cortos de 2 a 8 min, y posteriormente se lleva a un tratamiento térmico a 600 °C durante 2 h.

La síntesis de partículas mediante el método hidrotermal fue reportado por A.M. Abdulkarem y colaboradores⁵⁸ en el cual se parte de las sales de Bi(NO₃)₃·5H₂O y

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltas en etanol/agua a una proporción de 1:1 v/v posteriormente se agregan una solución de NaOH para precipitar los hidróxidos de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) y bismuto ($\text{Bi}(\text{OH})_3$), esta dispersión es finalmente llevado al autoclave en un frasco de teflón para mantenerlo a 120 °C durante 12 h, sin necesidad de un posterior tratamiento térmico obtienen nanovarillas de este material.

Yun-Hyuk Choi y colaboradores⁵⁹ sintetizaron películas de CuBi_2O_4 mediante la técnica de spin-coating utilizando como sales precursoras el acetilacetonato de cobre ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) y nitrato de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, disuelto en ácido acético y acetilacetona, además para mejorar el recubrimiento del material agregaron pequeños porcentajes de acetato de litio ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en el rango de 0,5 a 5 % molar).

2.2.2. Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

El vanadato de bismuto es un semiconductor con una energía de banda prohibida directa que oscila entre 2,3 a 2,5 eV y esto se debe a que los orbitales 6p vacíos del bismuto se solapan con los orbitales anti-enlazantes 3d del vanadio y 2p del oxígeno⁶⁰.

El vanadato de bismuto es un óxido que tiene una alta actividad fotocatalítica debido a que puede absorber en gran parte de la región visible, Esta actividad depende mucho de la estructura cristalina que tenga por lo cual se puede distinguir 3 fases cristalinas⁶⁰:

- Scheelita monoclínica.
- Zircón tetragonal.
- Scheelita tetragonal.

Dependiendo de la temperatura, cambia de una fase a la otra⁶¹ de acuerdo a la figura 4:

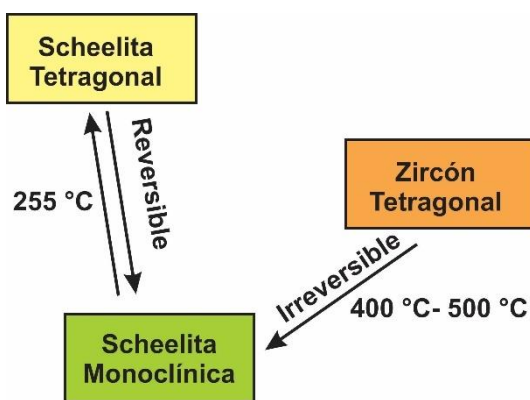


Figura 4. Cambio de fase de las estructuras de vanadato de bismuto.⁶¹

Dentro de estas estructuras, la fase monoclinica contiene la mayor actividad fotocatalítica en la disociación de agua (formación de oxígeno gaseoso), esta estructura^{62,63} se observa en la figura 5.

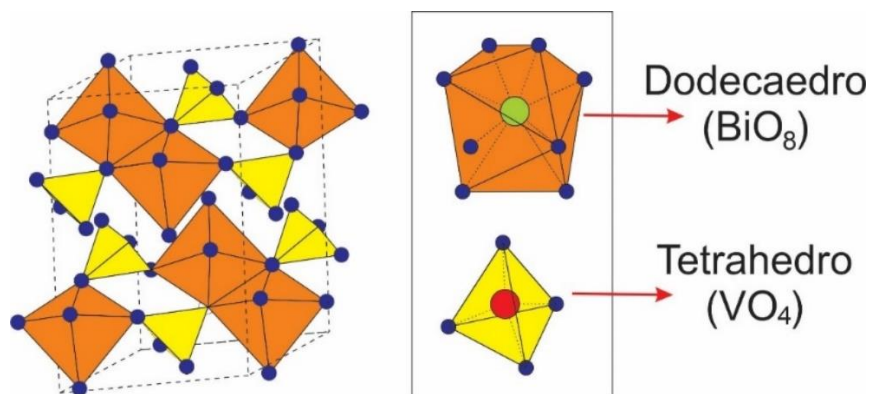


Figura 5. Estructura Scheelita monoclinica del vanadato de bismuto (BiVO_4), esferas azules(oxígeno), rojas (vanadio) y verdes (Bismuto).^{62,63}

Los materiales a base de BiVO_4 han sido utilizados como fotocatalizadores para la oxidación de contaminantes emergentes^{64,65} y principalmente en la electrólisis del agua para producir H_2 ⁶⁶ y O_2 ⁶⁷. Los últimos trabajos sobre la formación de O_2 a partir de la disociación foto-electrocatalítica del agua (ver Tabla 2) muestran que el uso de este material está muy diversificado debido a su buena fotocorriente⁶⁸ ($5,87 \text{ mA cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V vs. RHE}$) que produce y que normalmente está acompañado de otros co-catalizadores como FeOOH ⁶⁹ o el NiOOH ⁷⁰.

Entre sus desventajas podemos encontrar que son:

- ✓ Inestables en soluciones altamente ácidas o básicas⁷¹.
- ✓ Transporte de carga ineficiente⁷².
- ✓ Fotocorrosión a tiempos prolongados⁷¹.

Se han realizado diversos trabajos para disminuir estas desventajas como la síntesis de nanoestructuras para aumentar el área específica efectiva y así reducir la difusión de los huecos foto-inducidos, la formación de heteroestructuras⁷² ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$, $\text{BiVO}_4/\text{grafeno}$)^{72,73} para mejorar la transferencia de carga interfacial, la incorporación de dopajes extrínsecos como molibdeno (Mo) o wolframio (W) para mejorar las vacancias de oxígeno produciendo el aumento de conducción eléctrica (aumento de donadores de carga), otro método interesante son los recubrimientos con co-catalizadores que mejoran la reacción

de evolución de oxígeno, evitando también el contacto directo con la solución electrolítica.

Se han desarrollado diferentes métodos de síntesis para el vanadato de bismuto entre ellos podemos encontrar:

Bin zhou y colaboradores⁶⁰ sintetizaron BiVO_4 mediante la técnica de dip-coating utilizando como precursores metálicos al Bi_2O_3 y el NH_4VO_3 en relación molar (1:2), estos fueron disueltos en agua junto con un compuesto quelante como el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA, una variante del EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)), llevándolo a pH 10 con amoníaco para que el ligante pueda enlazarse a los centros metálicos, luego de la disolución es llevado a sequedad completa (80 °C durante 2 días) y posteriormente se dispersa en una solución acuosa de polietilenglicol 400 (PEG 400), teniendo la dispersión preparada comienza el proceso de *dip-coating* utilizando como sustrato el vidrio FTO a una velocidad de 1 mm s^{-1} , posteriormente se le hace un tratamiento térmico entre 400-600 °C encontrando que hay una dependencia de la energía de banda prohibida con la temperatura de calcinación (disminuye la energía de banda prohibida al aumentar la temperatura en el tratamiento térmico).

Shouli Bai y colaboradores⁷² sintetizaron películas de BiVO_4 en sustrato de vidrio conductor (FTO) a partir de la electrodeposición de bismuto metálico en una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua/etilenglicol (2:1 v/v) utilizando un potencial de -0,6V, posteriormente se hace una impregnación con una solución de acetilacetonato de vanadilo ($\text{VO}(\text{acac})_2$) disuelto en DMSO (dimetilsulfóxido), y finalmente se realiza un tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h para formar la estructura fotocatalítica, los residuos de V_2O_5 son removidos con solución de NaOH.

Nuanlaor Kiama¹ y Chatchai Ponchio⁷⁴ han realizado la síntesis mediante un método electroquímico utilizando sales de Bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y vanadio (VOSO_4) disueltas en solución de HNO_3 a pH menores a 0,5; posteriormente agregan acetato de sodio para elevar el pH a 4,5 sin provocar la precipitación de hidróxidos de bismuto, la electrodeposición fue realizada con voltametría cíclica a 40 °C con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} , utilizando 5 ciclos, de 1,5V a 2,5 V vs. Ag/AgCl. La fotodeposición de $\text{FeOOH}/\text{NiOOH}$ mejora considerablemente la densidad de fotocorriente en el BiVO_4 llegando a obtener $1,5\text{ mA cm}^{-2}$ a 0,6V vs RHE⁷⁵.

Tabla 2. Investigaciones realizadas sobre la disociación fotoelectrocatalítica del agua para la formación de O₂ en los últimos años.

Autores	Material sintetizado	Producción (μmol cm⁻² h⁻¹)	Potencial de reducción	Densidad de Fotocorriente (mA cm⁻²)	[N° ref.]
Kang, J. S. et al. 2017	Fe/Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄	17	1,23 V vs. RHE	6,8 (1,55V vs. RHE)	[76]
Wang, S. et al. 2018	BiVO ₄	49	1,23 V vs. RHE	5,87 (1,23 V vs. RHE)	[68]
Wang, S. et al. 2018	FeCoO _x /BiVO ₄	42	1,23 V vs. RHE	4,82 (1,23 V vs. RHE)	[77]
Pan, R. et al. 2019	Au@CdS/ IrO _x	203	1,23 V vs. RHE		[78]
Chen, W. et al. 2017	TiO ₂ (nanotubos) @ CoNi-LDHs	26	1,23 V vs. RHE	4,4 (1,23 V vs. RHE)	[79]
Feng, X. et al. 2016	WO ₃	6	0,6 V vs. Ag/AgCl	1,88 (1,3 V vs. Ag/AgCl)	[80]
Zhang, K. et al. 2019	NiOOH/ fosforeno/ BiVO ₄	41	1,23 V vs. RHE	4,48 (1,23 V vs. RHE)	[70]
Li, L. et al. 2018	WO ₃ (nanotubos)	2	0,6 V vs. SCE	0,28 (0,6 V vs. SCE)	[81]
Kim, M. et al. 2019	BaSnO _{3-δ} / FeOOH/ NiOOH	61	1,23 V vs. RHE	7,32 (1,23 V vs. RHE)	[82]
Huang, Y. et al. 2017	BiVO ₄ / NiFe-LDH	30	1,0 V vs. RHE	4,02 (1,23 V vs. RHE)	[83]
Dong, G. et al. 2018	Co ₃ O ₄ / TiO ₂	21	1,23 V vs. RHE	2,5 (1,23 V vs. RHE)	[84]
Kim, J. H. et al. 2018	CoP/ Mo: BiVO ₄	28	1,0 V vs. RHE	4,1 (0,0 V vs. RHE)	[85]
Wang, C. et al. 2016	BaTaO ₂ N	5	1,23 V vs. RHE	0,75 (1,23V vs. RHE)	[86]
Lee, J. M. et al. 2019	Ni: FeOOH/ Zn: BiVO ₄ / Mo: BiVO ₄	22	1,23 V vs. RHE	2,7 (1,23V vs. RHE)	[69]

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Disociación del agua (“*Water splitting*”)

La disociación del agua consiste en dos semirreacciones: la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) y la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés) toman lugar en el cátodo y ánodo como se muestra en las ecuaciones 9 y 10, respectivamente, desafortunadamente la lenta cinética y altas barreras energéticas de estas reacciones hacen que la electrólisis del agua requiera potenciales de inicio mucho más altos que los valores teóricos (1,23 V vs. RHE para la OER y 0,0 V vs. RHE para la HER), produciendo una baja eficiencia en el proceso⁸⁷. El proceso de disociación del agua es dependiente del pH, el cual podemos observar en el diagrama de pourbaix del agua⁸⁸:

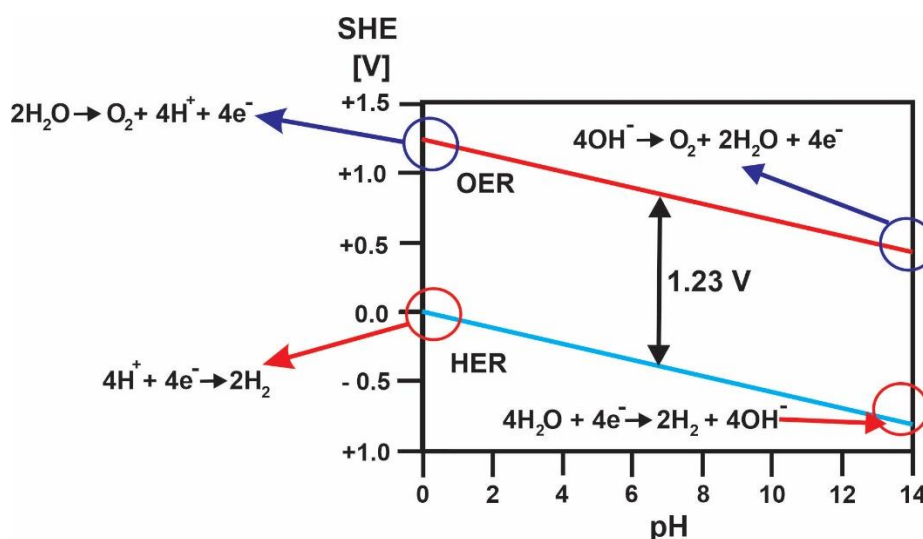


Figura 6. Diagrama de pourbaix del agua.⁸⁹

En años recientes, el hidrógeno ha ganado importancia debido a que es una fuente eco-amigable de energía en el uso para celdas de combustible, por lo tanto, se han venido desarrollando investigaciones para su producción a partir de agua, dentro de estas investigaciones se ha desarrollado el proceso fotoelectroquímico, en el cual se utilizan semiconductores que absorben la radiación solar y al cual se le aplica un potencial externo dentro de una celda electroquímica⁹⁰.

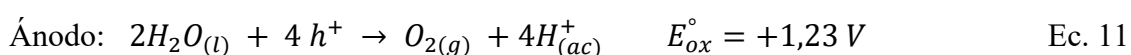
Dentro de estos semiconductores tenemos a los óxidos metálicos que son muy usados debido a su bajo costo, estabilidad electroquímica, fotoquímica y la amplia variabilidad de su energía de banda prohibida (E_g). Estos óxidos metálicos pueden ser modificados hasta llegar a escala nanométrica (nanomateriales) mejorando así la eficiencia en la conversión de

energía solar para la disociación del agua⁵².

Se pueden adherir en la superficie de estos materiales co-catalizadores para mejorar la reacción de disociación del agua ⁹¹.

Los sistemas fotoelectroquímicos son métodos eco-amigables que consisten en una celda simple que contiene un fotoánodo semiconductor tipo n y un fotocátodo semiconductor tipo p a los cuales se les irradia una cierta intensidad de luz para promover la excitación de electrones (e^-) desde la banda de valencia (B.V) hacia la banda de conducción (B.C) de estos materiales y por consecuencia la formación de huecos (h^+) en la banda de valencia , simultáneamente se le aplica un campo eléctrico externo para polarizar la superficie de cada electrodo. Este proceso es afectado por un fenómeno llamado recombinación en el cual un electrón foto-excitado regresa de la banda de valencia y se combina con un hueco disminuyendo la cantidad de portadores de carga en el semiconductor. Bajo condiciones de fotocátalisis, estos electrones foto-excitados en la banda de conducción son utilizados en la reducción del agua a hidrógeno gaseoso y los huecos foto-generados en la banda de valencia son usados en la oxidación del agua para formar oxígeno gaseoso⁹².

La interacción entre electrolito y la superficie semiconductor provoca la flexión de las bandas (valencia y conducción) en la interfase que dependiendo si es un fotoánodo (semiconductor tipo n) la flexión es hacia arriba o si es un fotocátodo (semiconductor tipo p) la flexión es hacia abajo, Esto permite mejorar la separación de los portadores de carga (e^- y h^+). Las reacciones que se desarrollan en los dos electrodos son⁹³:



El mínimo voltaje en la celda será de 1,23 V, si lo transformamos a energía se convertirá en 1,23 eV para movilizar un electrón del electrodo hacia la superficie. Entonces para poder generar el movimiento de electrones a partir de esta energía, el fotoelectrodo debe absorber luz con una longitud de onda igual o mayor a este valor⁹⁴.

3.2. Pasos para escoger fotoelectrodos

Primero se debe tener en cuenta como se lleva a cabo el proceso de disociación del agua, el cual contiene tres etapas que se detallarán a continuación⁹⁵:

a) Absorción de luz

La primera etapa es originada a partir de la irradiación de la luz sobre el fotoelectrodo, produciendo la absorción de fotones de ciertas longitudes de onda ($\lambda < E_g$) provocando la excitación de electrones y por ende el aumento de portadores de carga dentro de la estructura, una mayor generación de estos portadores permitirá una mayor eficiencia al momento de absorber la luz.

b) Separación y difusión de cargas hacia la superficie

Esta etapa se inicia luego de la generación de los portadores de carga y está relacionada a la cantidad de electrones y huecos que puedan alcanzar la superficie siendo condicionada por el fenómeno de la recombinación, puesto que esto disminuye la cantidad de portadores de carga que llegan a la superficie.

c) Reacción de portadores de carga para la disociación del agua

La última etapa se tiene a los electrones y huecos fotogenerados que llegan a la superficie, son fundamentales porque reaccionarán con las moléculas de agua para provocar su disociación a H_2 y O_2 .

Teniendo en cuenta las etapas anteriormente mencionadas se puede analizar ahora el tipo de semiconductor que se trabajará como electrodo para poder tener una eficiente reacción en la disociación de agua:

- El primer paso es evaluar los bordes de las bandas (los niveles de energía) de conducción y valencia del material como se puede ver en la figura 7, es decir la banda de conducción del material debe ser menor (más negativa) al potencial de evolución de hidrógeno y la banda de valencia del material debe ser mayor que el potencial de evolución de oxígeno^{96,95}.

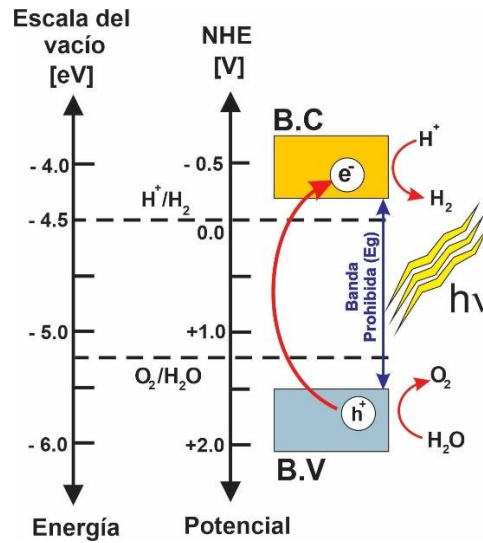


Figura 7. *Proceso de disociación del agua en un fotocatalizador.*⁹⁷

- El segundo paso es saber que los materiales semiconductores deben absorber un amplio rango del espectro solar para poder generar una mayor concentración de portadores de carga (e^- , h^+), por lo tanto, los semiconductores que tengan una energía de banda prohibida alta no son los adecuados porque absorben una pequeña región del espectro solar. A partir de la ecuación de Planck se puede obtener la longitud de onda máxima del fotón que puede activar al semiconductor:

$$E_g = h \cdot \frac{c}{\lambda_{max}} \quad \text{Ec. 13}$$

Donde E_g es la energía de la banda prohibida, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío, λ es la longitud de onda máxima del fotón absorbido que permite la excitación de los electrones (fotones con longitudes de onda menores a este, permiten el proceso fotocatalítico), es decir, una energía de banda prohibida alta necesita de fotones de mayor energía para poder fotogenerar electrones, por lo tanto tienen longitudes de ondas pequeñas llegando a la región ultravioleta, siendo esta una región corta del espectro solar⁹⁵.

- El tercer paso es conocer que el semiconductor debe tener una rápida separación de los portadores de carga para así poder reducir los efectos de la recombinación e incrementar la cantidad de electrones y huecos fotogenerados en la superficie del material, elevando el rendimiento en la reacción de fotodisociación del agua⁹⁵.
- El cuarto paso es conocer la naturaleza del semiconductor que debe tener una estabilidad

electroquímica a la foto-corrosión en función del tiempo.

Entre algunos de los fotoánodos utilizados para la disociación del agua están: el óxido de hierro (Fe_2O_3), este óxido metálico tiene una energía de banda prohibida de 2,1 eV, dentro de sus características tenemos: una alta estabilidad química, es de bajo costo y tiene una gran abundancia natural. Las desventajas que pueden tener son: lenta cinética en la evolución de oxígeno, pobre conductividad eléctrica, corto tiempo de vida de los estados excitados⁹⁸. Para poder mejorar estas limitaciones se han venido investigando el Fe_2O_3 en forma de recubrimientos con co-catalizadores que favorecen la reacción de evolución de oxígeno o el tratamiento con ácido acético para mejorar significativamente la fotocorriente, este último debido a la formación de una capa de hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) superficial⁹⁹.

El óxido de wolframio es un semiconductor que tiene una energía de banda prohibida de 2,6 eV, que presenta como desventaja, una ineficiente separación de cargas provocadas por la recombinación y fotocorrosión. Dentro de las estrategias para disminuir estos problemas se encuentran:

- La formación de nanoestructuras como las nanovarillas o las nanohojas para disminuir el proceso de recombinación dentro del material.
- La síntesis de capas con deficiencia de oxígeno en la superficie del material provocando estructuras¹⁰⁰ tipo WO_{3-x} , esta capa es inerte al peróxido.
- Recubrirlos con co-catalizadores de la reacción de evolución de oxígeno como el manganeso (Mn) o el cobalto (Co) que producen la disminución del sobrepotencial de evolución de oxígeno y además suprime la formación de peróxidos en la superficie.

3.3. Reducción de dióxido de carbono (CO_2)

El consumo antropogénico de combustibles fósiles incrementa y provoca la alta emisión de dióxido de carbono, esto produce el cambio climático que actualmente vivimos¹⁰¹, dentro de los procesos utilizados para disminuir la presencia de dióxido de carbono, se encuentra la foto-electrocatalisis, este proceso puede integrar y optimizar las ventajas de la fotocatalisis y la electrocatalisis en la reacción de reducción de dióxido de carbono, aumentando la eficiencia y selectividad de los productos obtenidos.¹⁰²

Dentro de la reacción de reducción de dióxido de carbono tenemos se tiene tres principales procesos:

- la captación de luz y generación de portadores de carga (e^- , h^+).
- la separación y transporte de los portadores de carga (e^- , h^+).
- la reacción de los portadores de carga en la superficie con el dióxido de carbono.

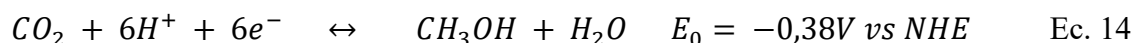
Cuando se trabaja solo en fotocátalisis, los portadores de carga que llegan a la superficie, en este caso los electrones de la banda de conducción, reducen al dióxido de carbono hacia hidrocarburos (como se puede ver en la ecuación 12) mientras que los huecos que se generan en la banda de valencia oxidan el agua a oxígeno molecular¹⁰³.

El sistema de generación y transporte de los portadores de carga tienen un problema debido a que los tiempos de vida de estos portadores están en el rango de femtosegundos (fs) o picosegundos (ps), siendo un tiempo corto en comparación al tiempo de reacción de reducción de CO_2 en la superficie, ya que este tiene rangos entre picosegundos (ps) a microsegundos (μs)¹⁰⁴, otra limitación que se encuentra en la reducción de dióxido de carbono es la competencia que tiene con la reacción de evolución de hidrógeno lo cual produce una baja selectividad para compuestos carbonáceos derivados del dióxido de carbono¹⁰⁵.

Los productos de oxidación y reducción pueden ser separados utilizando una membrana de intercambio iónico para evitar la posibilidad de una re-oxidación de los productos obtenidos. Una de las propiedades principales de los sistemas fotoelectrocatalíticos es que pueden promover la separación de portadores de carga mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, evitando así el fenómeno de recombinación (el cual produce una pérdida energética en forma de calor o luz), aumentando así el proceso de reducción del CO_2 . Entre las estrategias para poder mejorar la respuesta foto-electrocatalítica tenemos¹⁰⁶:

- La extensión del rango de absorción del espectro de luz.
- El control superficial (diferentes morfologías).
- La construcción de heterojunciones.

Durante la reacción de reducción de dióxido de carbono se pueden obtener productos carbonosos con diferentes estados de oxidación del carbono dentro de ellos los más resaltantes son: los gases de CO , CH_4 y C_2H_4 , los compuestos líquidos como el metanol (CH_3OH) y el ácido fórmico ($HCOOH$). El potencial estándar para la reducción de CO_2 hacia CH_3OH ocurre a $-0,38 V$ vs. NHE a $pH=7$. Las reacciones de formación de ácido fórmico y metanol ocurre de la siguiente manera¹⁰⁷



Termodinámicamente, el potencial de equilibrio de la reacción de evolución de hidrógeno

es muy cercano a las reacciones de reducción del dióxido de carbono lo cual puede generar una gran cantidad de hidrógeno durante la reacción. Esto se puede ver como una competencia entre los productos carbonáceos generados y el gas hidrógeno producido, debido a que la reducción de dióxido de carbono necesita de varios electrones (entre 6 y 8 electrones para la formación de metanol y metano, respectivamente) a diferencia de la reacción de generación de hidrógeno (H_2) que sólo necesita la transferencia de dos electrones¹⁰⁷. Además, la baja solubilidad del dióxido de carbono en solución acuosa ($0,033 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C y 1 atm) es una limitante al momento del proceso de reducción¹⁰⁸.

Para mitigar los problemas existentes en los semiconductores utilizados para la reducción de CO_2 , se han desarrollado co-catalizadores debido a que¹⁰⁹:

- Aceleran la cinética de las reacciones multi-electrónicas en la superficie del semiconductor.
- Disminuye la energía de activación o el sobrepotencial para la reducción de dióxido de carbono.
- Promueve la separación y el transporte de los portadores de carga hacia la superficie.
- Mejora la estabilidad de los fotoelectrodos.
- Incrementa la selectividad de los productos, por la manipulación en los centros activos de adsorción de los intermediarios de reacción.

Dentro de los co-catalizadores utilizados comúnmente están los metales, dependiendo de la naturaleza del metal se pueden obtener diferentes productos de reacción, y es por eso que tenemos a^{105,110}:

- Los metales que tienen un alto sobrepotencial de evolución de hidrógeno y un alto potencial de activación de dióxido de carbono (CO_2) que tienden a formar productos como el formiato ($HCOO^-$), ejemplo de estos metales son el plomo (Pb) y mercurio (Hg).
- Los metales que tienen un mediano sobrepotencial de evolución de hidrógeno y una débil adsorción de monóxido de carbono producen fácilmente CO, ejemplo de estos metales son el zinc (Zn) y el oro (Au).
- los metales que tienen un bajo sobrepotencial de evolución de hidrógeno y una alta adsorción de monóxido de carbono tienden a formar hidrógeno gaseoso, ejemplo de estos metales son el platino (Pt) y el hierro (Fe).
- los metales que tienen una mediana fuerza de adsorción de monóxido de carbono y una capacidad de acoplamiento C-C pueden promover la formación de moléculas reducidas del dióxido de carbono como: CH_4 , C_2H_4 , C_2H_5OH , ejemplo el cobre metálico y sus óxidos.

La reducción fotoelectroquímica de CO_2 con $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ ha sido desarrollado por Krishnan Rajeshwar y colaboradores ¹¹¹, obteniendo películas delgadas en forma de nanovarillas, partiendo de un electrodo de cobre por oxidación termal como primer paso (formación de CuO) posteriormente la electrodeposición (formación de Cu_2O) y finalmente obtienen películas de $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$. La foto-electro reducción de CO_2 fue realizada a $-0,2 \text{ V vs. SHE}$ con una solución saturada de CO_2 conteniendo Na_2SO_4 como electrolito, ellos reportaron que la alta área superficial es crucial para la mejora de la eficiencia en la generación de metanol, conteniendo una eficiencia Faradaica del 95%. Se han realizado trabajos de reducción de dióxido de carbono utilizando semiconductores como dióxido de titanio recubiertos con porfirina de cobre (II) que han llegado a obtener metanol y etanol a concentraciones de $0,35 \text{ mmol L}^{-1}$ y $0,033 \text{ mmol L}^{-1}$ respectivamente durante 2 h, A $-0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ utilizando $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como electrolito.¹¹²

4. JUSTIFICACIÓN

4.1.Social

Siendo el Perú un país con una alta producción minera, 3º en Bismuto, 4º en Molibdeno y 2º en Cobre a nivel mundial^{113,114}, se pueden obtener los recursos necesarios para sintetizar los materiales que se necesitan en la foto reducción del CO₂ y la disociación del agua, ya que el Perú está creciendo a nivel industrial, generando una preocupación respecto a la forma de remediar el aumento de las emisiones de CO₂ (efecto del crecimiento) al ambiente, además también se observa el gran volumen vehicular en las principales ciudades del Perú a partir del uso de combustibles fósiles lo que provoca una mayor emisión de este gas, por ejemplo solo en Lima Metropolitana se estima una emisión de 4 millones de toneladas al año, que para el 2030 aumentaría hasta los 7 millones de Toneladas, esto tiene que ver con la problemática del aumento del parque automotor en Lima Metropolitana¹¹⁵. En los últimos años se ha venido desarrollado investigaciones para poder encontrar fuentes de energía eco-amigable, dentro de estas se encuentra la energía solar que puede ser usada de diferentes maneras, entre ellas: la conversión de energía solar para promover la formación de combustibles, que pueda ser usado para obtener energía en cualquier momento. Esta conversión de energía puede ser obtenida mediante la disociación del agua y la reducción de CO₂, lo cual incluye la captura de luz, la separación de cargas, la catálisis de oxidación del agua y la catálisis de reducción de CO₂, de esta manera, los productos de reacción serán el O₂ (en la disociación de agua), metanol y metano (en la reducción de CO₂). Estos compuestos pueden ser almacenados hasta que se necesite usar como fuentes de energía en cualquier momento¹¹⁶. La falta de generación de oxígeno medicinal ha recrudecido con la pandemia actual, que ha sido una deficiencia durante varios años atrás, las formas de producción actualmente por criogenización y filtración de gases, es un recurso que necesita equipos de alto costo, y que no están a disposición de gran parte de la población.

4.2.Técnica

la reacción de evolución de oxígeno está compuesta por 4 pares electrón – protón (e⁻, H⁺), lo cual conlleva algunos intermediarios adsorbidos en la superficie. La ruta de la reacción puede tener diferentes pasos dependiendo del medio de reacción (solución alcalina o ácida) y el tipo de catalizador utilizado. Un posible camino a partir del uso de óxidos metálicos es resumido en el flujo circular que se muestra la figura 8. De acuerdo a las condiciones

alcalinas (flecha de color naranja) o ácidas (flecha de color verde) el oxígeno molecular puede ser producido de intermediarios O^* ya sea por la combinación de 2 O^* o a través de intermediarios HOO^* que se descomponen en su superficie⁸⁷ y la regeneración de la superficie oxidada a través de la reacción con el agua mediante la formación de intermediarios *OH .

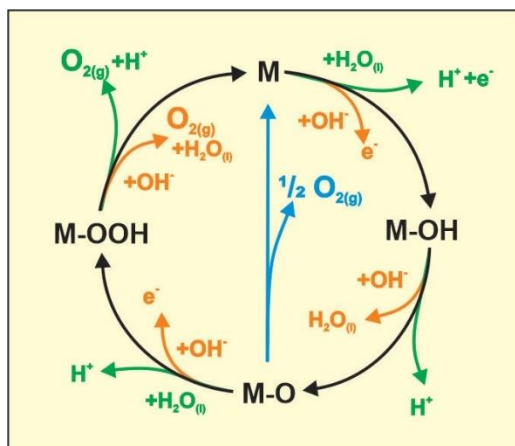


Figura 8. Mecanismo de formación de O_2 en el ánodo, en dos diferentes medios: ácido (flechas verdes) y básico (flechas naranjas).⁸⁷

Dentro de los óxidos metálicos tenemos una gran variedad de semiconductores, que son investigados para la reacción de disociación del agua, por que poseen diferentes propiedades como:

- ✓ Una alta estabilidad química (en general los óxidos metálicos tienden a ser más estables en soluciones acuosas que otros semiconductores, debido a que su banda de valencia formada por los orbitales $2p$ del oxígeno son más positivos en comparación al potencial de oxidación del agua 1,23 V vs. NHE)¹⁷.
- ✓ Poseen bordes de energía de bandas (valencia y conducción) adecuados para la disociación del agua.
- ✓ Bajo costo
- ✓ Pueden modificar su energía de banda prohibida.
- ✓ Amplia distribución de energías de banda prohibida dependiendo del óxido metálico.

Estos óxidos metálicos son la forma estable del metal dentro de la naturaleza debido a que están en un alto estado de oxidación.

Las bandas de valencia y conducción de estos óxidos metálicos están compuestas por orbitales $2p$ del oxígeno y los orbitales s, p y d del metal. El carácter iónico de los orbitales $2p$ del oxígeno y el orbital s de los iones metálicos que tienen llenos sus orbitales d como el

zinc, galio y aluminio provocan que sus óxidos (ZnO (3,3 eV), Ga_2O_3 (4,5 eV) y Al_2O_3 (8,8 eV)) aumenten en su energía de banda prohibida¹¹⁷. Los iones metálicos que tienen orbitales “d” vacíos o disponibles forman óxidos con energías de banda prohibida menores posibilitando la absorción de luz visible, entre estos óxidos tenemos al Fe_2O_3 (2,3 eV), Cu_2O ¹¹⁸ (2,1 eV), CuO ¹¹⁸ (1,4 eV), V_2O_5 (2,5 eV).

Los iones metálicos de post- transición con alto número atómico contiene orbitales *s* de alta energía, provocando que los orbitales *2p* del oxígeno interaccione con los orbitales *p* de estos metales y en consecuencia sus óxidos metálicos tienen una menor energía de banda prohibida como por ejemplo el PbO (2,1 eV), Bi_2O_3 (2,75 eV)¹¹⁹.

Las energías de banda prohibida y de bordes de banda pueden ser modificadas al formar óxidos bimetalicos como es el caso del vanadato de bismuto, este compuesto tiene orbitales *6p* del bismuto que se solapan con los orbitales anti-enlazantes que provienen de los orbitales *3d* del vanadio y *2p* del oxígeno provocando una energía de banda prohibida de 2,3 eV¹¹⁷.

Los óxidos metálicos semiconductores tienen carácter intrínseco tipo n o tipo p debido a que contienen defectos estructurales en su red cristalina, ejemplo de estos tenemos a los óxidos de titanio (TiO_2), zinc (ZnO), hierro (Fe_2O_3) y wolframio (WO_3) que tienen propiedades semiconductoras tipo n que pueden ser usadas como fotoánodo y por otro lado tenemos a los óxidos de níquel (NiO) cobre (Cu_2O y CuO) que tienen propiedades semiconductoras tipo p siendo usados como fotocátodos⁹⁵. Estas propiedades electrónicas pueden ser modificables al agregar dopaje tipo n o p.

Además, existen otros tipos de óxidos metálicos que pueden ser usados como co-catalizadores electroquímicos para mejorar la reacción de disociación del agua, entre estos óxidos tenemos al óxido de níquel (NiO), cobalto (Co_3O_4), rutenio (RuO_2) e iridio (IrO_x) que han demostrado una alta eficiencia en la catálisis de evolución de oxígeno, esto podría mejorar la cinética de los fotoánodos en la reacción de oxidación de agua.⁸⁷

4.2.1. Fotoánodos a base de óxidos metálicos (oxidación del agua)

La reacción de oxidación del agua que ocurre en el fotoánodo, es un paso limitante en la disociación fotoelectrocatalítica del agua (formación de O_2 y H_2) cuando se ensambla una la celda completa, debido a que el proceso requiere 4 electrones de la oxidación de 2 moléculas de agua y a la vez remover 4 protones (H^+) de estas moléculas, para formar un enlace relativamente débil con la superficie semiconductor (M-O-O-M)⁷².

Dentro de los fotoánodos conocidos tenemos a los óxidos de zinc (ZnO), titanio (TiO_2) y el

titanato de estroncio (SrTiO_3), pero qué tiene cierta limitación debido a su alta energía de banda prohibida (oscila entre 3,0 a 3,4 e. V) por lo que llegan a absorber con mayor eficiencia en la región ultravioleta (3-5% del espectro solar), otro problema que presentan es la recombinación, lo que provoca la disminución de la cinética de oxidación del agua¹²⁰.

Para mejorar estas limitaciones se han desarrollado investigaciones con respecto al dopaje con impurezas para poder reducir la energía de banda prohibida (esto produce un desplazamiento hacia el rojo para poder absorber mayor cantidad del espectro solar). Dentro de las impurezas utilizadas tenemos al carbono (C), nitrógeno (N), azufre (S), vanadio, (V), boro (B), wolframio (W) y estaño (Sn), estos dopajes son incorporados a la solución precursora de los óxidos metálicos, dispersándolos con los iones metálicos antes de formar la estructura cristalina⁹⁶.

Otra manera de mejorar las características del material es utilizando nanopartículas metálicas en la superficie de estos semiconductores, debido a su efecto de resonancia plasmónica superficial, provocan un flujo de electrones hacia la banda de conducción y además mejoran la foto actividad del material porque aumenta el rango de luz absorbida (estas nanopartículas absorben en la zona visible de la luz)¹²¹.

Estos materiales tienden a sufrir de foto-corrosión (disolución por generación de huecos (h^+)) a tiempos prolongados de trabajo, es decir su fotoestabilidad es baja, se han desarrollado estrategias para disminuir la foto-corrosión por ejemplo utilizando co-catalizadores y moléculas aceptoras de huecos, llamados "*hole scavenger*", otra manera de evitar este problema es recubrir la superficie de estos materiales con su especie hidroxilada (formando una capa de hidróxido metálico) para evitar el contacto del material semiconductor con la solución electrolítica⁹⁵.

Otros tipos de óxidos metálicos que comprenden la investigación en fotoánodos son los de tipo espinela (AB_2O_4) o tipo perovskita (ABO_3), los cuales normalmente son usados para las reacciones de disociación de agua y de degradación de contaminantes orgánicos, actualmente la estrategia es hacer compuestos híbridos con estos óxidos y dentro de esta clasificación están los óxidos derivados de bismuto que están siendo estudiados por su amplio rango de energías de banda prohibida.

4.2.2. Fotocátodos de óxidos metálicos (Reducción del agua)

Estos materiales son semiconductores tipo p, dentro de los cuales podemos tener a los óxidos de cobre (Cu_2O y CuO), pero tienen el inconveniente de tener una pobre estabilidad electroquímica debido a que su potencial de reducción de Cu(I) y Cu(II) hacia Cu(0) está dentro de los bordes de banda del semiconductor, provocando su transformación en el proceso de reducción del agua, teniendo como óptimo proceso el uso de electrolitos básicos como el KOH para poder tener mayores rendimientos en la producción de H_2 .

Otros óxidos que también son usados para el proceso de reducción del agua son el NiO y Co_3O_4 que son tipo p, aunque con algunas limitaciones en la energía de banda prohibida como es el caso del NiO (3,4 eV) o la baja estabilidad en función del tiempo del Co_3O_4 .

Dentro de los óxidos bimetálicos tenemos al CaFe_2O_4 , CuRhO_2 , CuFeO_2 , el CuBi_2O_4 que llegan a tener energías de banda bajas, en su mayoría menores a 2,0 eV, estos óxidos metálicos son una clase emergente de semiconductores tipo p utilizados como fotocátodos.⁹⁵

4.2.3. Co-catalizadores utilizados en la disociación de agua

Dentro de los co-catalizadores tenemos a los que son usados para mejorar la reacción de evolución de oxígeno (para el fotoánodo), estos materiales se utilizan debido a que pueden disminuir la barrera de energía para la oxidación del agua, disminuyendo así el potencial de inicio de la reacción, además mejoran la cinética de los fotoánodos, ejemplo de estos materiales tenemos los óxidos mixtos de níquel-hierro, óxido de iridio (IrOx)⁹¹, óxido de níquel no estequiométrico (NiOx)¹²² el fosfato de cobalto (Co-Pi)⁹⁸.

4.2.4. Foto-electroreducción de CO_2 utilizando óxidos metálicos

El uso de estructuras tipo perovskita ha demostrado un gran potencial en el desarrollo de celdas solares, celdas de combustible de estado sólido, fotocátalisis, electrocátalisis y aplicaciones ferroeléctricas. Una atractiva ventaja de usar estructuras tipo perovskita en fotocátalisis es su flexibilidad de la composición y la estructura. La configuración lineal del enlace M-O-M (cercano a 180°C) en las esquinas compartidas de los octaedros MO_6 de los óxidos tipo perovskita y un incipiente ferroelectricidad inducida por la deformación presente en muchos óxidos tipo perovskitas provocan una buena movilidad electrónica y promueve la deslocalización y separación de pares electrón-hueco fotogenerados, aumentando la

actividad fotocatalítica¹⁰⁷. Además de las típicas estructuras ABO_3 de los óxidos perovskitas, existen unas estructuras derivadas de estas llamadas óxidos perovskitas estratificadas (en capas) que consiste en capas alternadas de "losas" de diferentes unidades catiónicas, entre ellas tenemos los tipos aurivillius donde están los óxidos mixtos de Bi y W (Bi_2WO_6) ; Bi y Mo (Bi_2MoO_6), donde el metal de alto estado de oxidación ocupa un sitio octaédrico en la estructura¹⁰⁷ con las cuales han trabajado en la reducción de CO_2 para llegar a obtener CH_4 ¹² y CH_3OH ⁸ utilizando técnicas fotocatalíticas⁹, en junción con el Cu_2O .

Entre los principales electrocatalizadores, podemos encontrar como un catalizar único al Cu_2O por que puede producir alcoholes e hidrocarburos, debido a que puede adsorber intermediarios de CO, facilitando la reacción de acoplamiento C-C para productos reducidos del CO_2 . dentro de la cara cristalina más activa tenemos la (111)²⁵.

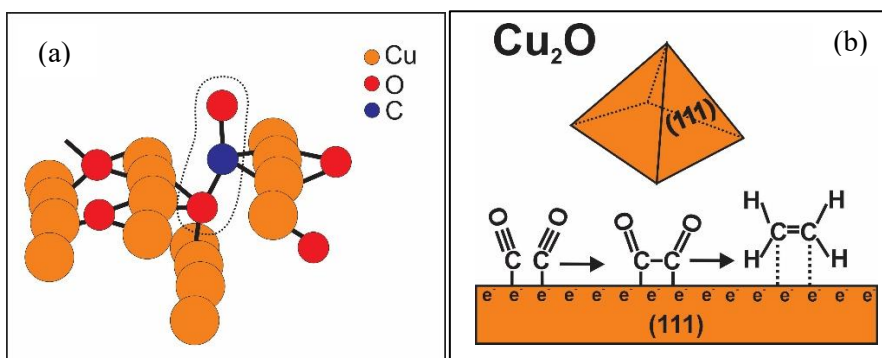


Figura 9. Adsorción de CO_2 en la superficie de Cu_2O (a) y mecanismo de formación de etileno en la cara cristalina (111) del óxido de cobre(b).²⁵

Entre otras estrategias están el uso de homojunciones o heterojunciones que resulta una ruta eficaz para resolver la pérdida de portadores de carga por la recombinación y la eficiencia en la absorción de luz. Estas heterojunciones permite un re-ordenamiento de los bordes de banda. La definición de heterojunción es considerado como la construcción de dos o más semiconductores diferentes que están unidos en su interfase y tienen diferentes niveles de bandas de energía. Las heterojunciones pueden ser divididas en uniones p-n, esquema de junción Z, junción de schottky , tradicionalmente están clasificadas en tres tipos dependiendo la alineación de energías de bandas¹⁰⁴:

- Tipo I (Alineado horizontalmente), en este tipo de heterojunción la banda de valencia del semiconductor de menor "band gap" es más alta que la banda de valencia del semiconductor de mayor "band gap", y la banda de conducción del semiconductor con menor band gap es menor que la banda de conducción del semiconductor de mayor "band gap". Entonces las migraciones de electrones serán del semiconductor

de mayor “band gap” hacia el de menor “band gap”, teniendo el problema de la recombinación.

- Tipo II (Alineado escalonada), en este sistema los electrones excitados pueden transferirse de la banda de conducción del semiconductor de mayor nivel energético hacia la banda de conducción del semiconductor de menor nivel energético, y los huecos se mueven en sentido inverso, de la banda de valencia del semiconductor de menor nivel energético hacia la banda de conducción del semiconductor de mayor nivel energético, lo que provoca una separación espacial mayor entre los electrones fotogenerados y los huecos, disminuyendo la probabilidad de la recombinación, siendo la que más se usa en los tipos de semiconductores heteroestructurados.
- Tipo III (no alineado), no transportan los electrones de un semiconductor hacia otro. Además de estos tipos de heterojunción tenemos los tipo p-n, que son la unión de un semiconductor tipo p y otro tipo n, los cuales producen un región cargada debido a la migración de electrones del tipo "p" hacia el tipo "n", esto a la vez forma un campo eléctrico dentro de la hetero-estructura, lo que ayuda en el aumento de la separación del par electrón-hueco, disminuyendo la probabilidad de la recombinación.^{104,123}

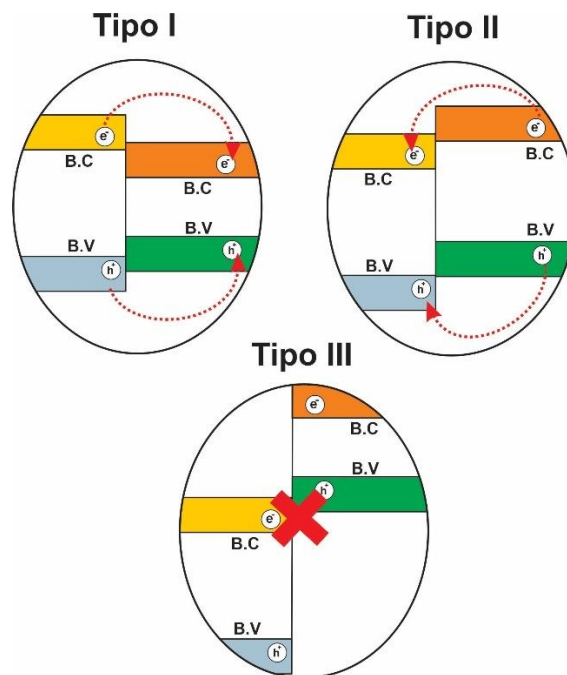


Figura 10. Esquema de los diferentes semiconductores hetero estructurados (a)Tipo I, (b)Tipo II, (c)tipo II.¹²³

5. HIPÓTESIS

El desarrollo de heterojunciones mejora el proceso de dos sistemas foto-electrocatalíticos: la heterojunción de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ hace posible el proceso de reducción de dióxido de carbono hacia alcoholes, aldehídos, cetonas mientras que la otra heterojunción $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiVO}_4$ mejora la oxidación del agua, al utilizar la aplicación de luz y un campo eléctrico externo, los portadores de carga se separan en mayor medida, mejorando la producción de carga y la efectividad del proceso. En el caso del Cu_2O este material es un buen foto-electrocatalizador del CO_2 y al estar en contacto con el CuBi_2O_4 mejora su estabilidad y eficiencia, mientras que el uso de BiVO_4 para la formación de oxígeno molecular es influenciado positivamente en la unión con Bi_2MoO_6 porque aumenta el rango de absorción de la luz visible, aumentando la cantidad de portadores de carga en el sistema.

6. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar las heterojunciones semiconductoras ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$) y ($\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$) para su evaluación en la reducción de CO_2 y la formación de O_2 a partir de la oxidación de agua, respectivamente.

7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar películas de Bi_2MoO_6 / BiVO_4 mediante dip-coating y caracterizarlas mediante difracción de rayos X, espectroscopía Raman, voltametría cíclica, cronoamperometría, microscopía electrónica de barrido.
- Determinar los mejores parámetros de síntesis del material (variación de HNO_3 , NH_3 y Bismuto) en función a la fotocorriente producida.
- Sintetizar películas de CuBi_2O_4 / Cu_2O mediante métodos sol-gel y electroquímicos y caracterizarlas mediante difracción de rayos X, espectroscopía Raman.
- Determinar los mejores parámetros (pH, potencial, tipo de electrodo) para la formación de metanol y acetato de metilo en la reducción de CO_2 .

8. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El aumento en la demanda de fuentes de energía limpias y sostenibles ha impulsado el desarrollo de tecnologías basadas en procesos fotoelectrocatalíticos, como la oxidación del agua para la generación de oxígeno y la reducción del dióxido de carbono (CO_2) para la producción de compuestos de valor agregado. En este contexto, los óxidos metálicos son fundamentales debido a su estabilidad, bajo costo y abundancia. Sin embargo, su aplicación práctica presenta varias limitaciones relacionadas con la eficiencia en la generación, separación y transporte de portadores de carga foto-generados (e^- y h^+).

- ✓ Los óxidos metálicos que tienen alta energía de banda prohibida como el óxido de zinc (ZnO) y óxido de titanio (TiO_2) presentan el inconveniente de tener una limitación en la absorción de luz del espectro solar, no absorben en la región visible e infrarrojo cercano que son el mayor porcentaje de la radiación solar¹²⁴.
- ✓ Los óxidos metálicos que tienen menor energía de banda prohibida como el óxido de hierro (Fe_2O_3) pueden tener el inconveniente de una lenta fotogeneración y extracción de portadores de carga (e^- , h^+)¹²⁵.
- ✓ Tienen una gran resistividad eléctrica que genera que la energía absorbida de los fotones sea consumida en forma de vibración o calor, lo que provocaría una caída de potencial interno y como consecuencia un sobrepotencial al momento de realizar la reacción¹²⁶.

Dentro de las estrategias que se han realizado durante estos últimos años para mejorar la eficiencia de los semiconductores se encuentra:

- ✓ La síntesis de nanoestructuras para poder elevar el área específica de estos materiales, al disminuir el tamaño se permite disminuir la distancia de difusión de los portadores de carga foto-excitados facilitando así la separación del par electrón - hueco en la interfase electrodo/electrolito.⁹²
- ✓ La combinación de diferentes óxidos metálicos puede mejorar la separación de portadores de carga y aumentar el rango de absorción de luz.¹⁰⁴
- ✓ Las vacancias de oxígeno crean defectos intrínsecos en la estructura cristalina que actúan como dopajes, lo que produce un aumento de donadores de carga (e^-).¹²⁷
- ✓ Los recubrimientos sobre óxidos metálicos con co-catalizadores aumentan la transferencia de los portadores de carga hacia la superficie¹⁰².

9. IDENTIFICACIÓN DEL APOORTE CIENTÍFICO

a) **Uso de películas de Bi_2MoO_6 / BiVO_4 en la formación de oxígeno a partir del agua**

Usualmente el Bi_2MoO_6 es utilizado para la disociación del agua utilizando fotoelectrocatalisis, particularmente en la formación de oxígeno. El trabajo plantea realizar una investigación utilizando la heteroestructura de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiVO}_4$ para producir una eficiente formación de O_2 a partir de la disociación del agua, debido a que no se han realizado trabajos con esta heteroestructura para producir oxígeno, los pocos trabajos realizados con esta heterojunción se han utilizado para producir hidrógeno gaseoso¹³¹. la innovación en el método de síntesis del material heteroestructurado y su aplicación en la formación de oxígeno a partir de la oxidación del agua, podrán ser aprovechados para ser acoplados a una celda de *water splitting*.

b) **Uso de películas de CuBi_2O_4 / Cu_2O en la reducción de CO_2**

El uso de CuBi_2O_4 en forma de película heteroestructuradas con Cu_2O no se han realizado para la reducción de CO_2 . Normalmente el Bismutato de cobre (CuBi_2O_4) ha sido utilizado en múltiples aplicaciones, una de ellas es la reducción fotocatalítica del CO_2 , en la cual producen CO , CH_3OH , mediante el uso de una lampara de xenón (fotocatálisis) y el semiconductor en polvo nanoparticulado lo que dificulta su separación rápida del medio acuoso. En este trabajo se propone el uso del material en forma de película para que fácilmente se pueda remover de la solución y que además tienen un lado conductor por el cual se podrá aplicar un campo eléctrico, otro punto importante es la unión con el Cu_2O (material fotoelectrocatalítico por excelencia para la formación de alcoholes, aldehídos y cetonas partir del CO_2)^{35,128,129} en su superficie que mejorará la eficiencia y producción de estos compuestos, todo esto desarrollado en la zona catódica de una celda fotoelectrocatalítica.

10. CARACTERIZACIONES, REACTIVOS Y MATERIALES

10.1. Voltametría Cíclica y Cronoamperometría (sin y con incidencia de Luz)

El uso de estas técnicas electroquímicas se realizó con un potenciostato Autolab modelo M204 utilizando electrodos de referencia de Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹), contraelectrodo de DSA (ánodo dimensionalmente estable) compuesto de Ti/RuO_x.IrO_x. Este equipo se encuentra ubicado en el laboratorio del grupo GISMA (Grupo de investigación de síntesis de materiales avanzados) en la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La electrodeposición de las películas se llevó a cabo a partir de la voltametría cíclica, utilizando el vidrio FTO dentro de la solución que contienen los iones metálicos necesarios para sintetizar el material, en la cual se encontró la zona de electrodeposición y finalmente se acopló la técnica de cronoamperometría donde se fijó el potencial de depósito y se variaron los tiempos de electrodeposición sobre el sustrato.

Las caracterizaciones de fotocorriente también se desarrollaron utilizando una fuente de luz UV led de 365 nm, mediante el uso de voltametría lineal, utilizando electrolitos inertes en procesos redox como el KNO₃ o el Na₂SO₄ en la cual se realizó una voltametría sin luz y luego otra con la fuente de luz, para explicar el proceso de fotogeneración de portadores de carga (e⁻, h⁺) al incidir los fotones sobre la superficie del semiconductor, si el semiconductor es de tipo N debe provocar fotocorriente en zonas anódicas y si es un semiconductor tipo P deberá producir fotocorriente en la zona catódica.

10.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con emisión de campo (FE)

Las medidas de microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo con un microscopio modelo HITACHI SU8230 ubicado en el Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología - CEMAT- UNI. Este equipo contiene un cañón de emisión de campo que mejora las imágenes de un microscopio electrónico común (mejor resolución de la imagen), la imagen en este tipo de equipos se genera mediante el barrido de la superficie de un material con un haz de electrones, los cuales son dispersados por la muestra y dirigidos hacia los detectores que se encuentran en el interior del microscopio, produciendo una imagen de la superficie de la muestra que se va a analizar, si la muestra es poco conductora o aislante, usualmente la imagen no es buena, es entonces que se adhiere una cinta de carbón o aluminio

para mejorar la conductividad. Las muestras de los semiconductores se realizaron en vidrios FTO de tamaños de 1,5 cm x 3,5 cm, al obtener las imágenes se determinó el tamaño de las partículas que componen la película sintetizada (para poder determinar si son nanopartículas) además de observar el tipo de estructura depositada (varillas, esferas, pirámides, etc.) en las películas semiconductoras.

10.3. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Este equipo está adaptado en el microscopio electrónico de barrido con emisión de campo que se explicó anteriormente, el modelo es AZtecLive Standard.

Se basa en la detección de rayos X que emite el material excitado provocado por un haz de electrones que ha sido emitido previamente sobre este (este proceso se realiza al momento de hacer la microscopía electrónica de barrido), estos electrones con altas energías producen transiciones energéticas en los átomos del material. Estas transiciones involucran a los niveles atómicos más internos, emitiendo fotones en el espectro de rayos X y que son características de cada átomo, con lo cual permite identificar el tipo de átomo que compone el material y cuantificarlo. Esta caracterización permitió identificar y cuantificar los átomos de Bi, Mo, Cu, V, O presentes en las películas sintetizadas.

10.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X se desarrollaron con un difractómetro modelo Bruker D8 ADVANCE – Eco que se encuentra ubicada en Centro para el Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología - CEMAT- UNI. Esta técnica es un método no destructivo para el análisis de diferentes materiales, que se fundamenta en las interferencias ópticas que se produce cuando una radiación atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. los rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de una red cristalina. Al momento de irradiar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas y la distribución de los átomos (estructura cristalina) del material¹³², esto permitió encontrar la red cristalina que tiene nuestros materiales, a partir de los ángulos determinados en los picos que presenta el difractograma de la muestra, se encontraron los siguientes planos cristalinos con su respectivo ángulo de cada material sintetizado:

Tabla 3. Planos cristalinos y sus respectivos ángulos de los materiales a sintetizar.

Material	Ángulo	Plano Cristalino	JCPD	Tipo de estructura
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6^{[3]}$	11,01°	[020]	72-1574	Aurivillius (fase γ)
	28,4	[131]		
	32,8°	[002]		
	33,3°	[060]		
	36,2°	[151]		
	47,3°	[202]		
	55,8°	[133]		
	56,4°	[191]		
	58,6°	[262]		
$\text{CuBi}_2\text{O}_4^{[133]}$	20,91°	[200]	00-042-0334 (PDF)	kusachiita
	28,07°	[211]		
	32,5°	[102]		
	34,3°	[112]		
	52,97°	[213]		
	53,34°	[402]		
	54,55°	[412]		
$\text{BiVO}_4^{[134]}$	18,8°	[110], [011]	75-1866	Scheelita monoclínica
	28,73°	[121]		
	30,64°	[040]		
	34,01°	[200]		
	35,06°	[002]		
	39,95°	[211]		
	42,35°	[150]		

10.5. Espectroscopía de dispersión Raman

Las medidas de espectroscopía de dispersión Raman se desarrollaron en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada (GIEA) – UNI. Esta técnica no destructiva se fundamenta en la dispersión de una luz monocromática sobre la superficie de un material, la cual produce una dispersión inelástica, debido a que sufre cambios ligeros en la frecuencia de la luz que es independiente de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica te permite analizar materiales en cualquier estado (sólido, líquido y gaseoso). En los sólidos se puede identificar los diferentes materiales que componen su superficie a partir de picos característicos (huella dactilar del material) y que no dependen si son cristalinos o no, estos picos se deben a la vibración intramolecular e intermolecular del material. La determinación de los picos característicos de los óxidos semiconductores sintetizados, permitió definir qué

tipo de material se está depositando y que estructuras están presentes en la superficie, debido a la intensidad relativa de los picos del espectro de dispersión Raman. Los picos característicos que pertenecen al material se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 4. Modos vibracionales y sus respectivos números de onda de los materiales que se va a sintetizar.

Material	Numero de onda	Modos vibracionales
$\text{Bi}_2\text{MoO}_6^{[3]}$	282 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 352 cm^{-1}	Modo oscilante del octaedro (E_g)
	715 cm^{-1}	Modo de estiramiento del enlace Bi-O, Bi-O-Mo
	795 cm^{-1}	Modo de estiramiento simétrico del octaedro MoO_6 (A_{1g})
	849 cm^{-1}	Distorsión ortorrómbica del octaedro (A_{1g})
$\text{CuBi}_2\text{O}_4^{[135]}$	92 cm^{-1}	B_{2g} , vibración del romboedro de Bi
	126 cm^{-1}	A_{1g} , vibración traslacional del CuO_4 a lo largo del eje Z
	185 cm^{-1}	E_g
	261 cm^{-1}	A_{1g} , rotación opuesta de CuO_4
	406 cm^{-1}	A_{1g} , vibración de estiramiento de Bi-O
	466 cm^{-1} , 588 cm^{-1}	B_{2g} , A_{1g} , vibración de estiramiento del CuO_4
$\text{BiVO}_4^{[136]}$	129 cm^{-1} , 211 cm^{-1}	Vibración de la red cristalina (modos externos)
	366 cm^{-1} , 326 cm^{-1}	Modos de flexión del tetraedro VO_4
	718 cm^{-1}	Modo de estiramiento simétrico del VO_4
	827 cm^{-1}	Modo de estiramiento asimétrico del VO_4

Tabla 5. Reactivos y materiales para utilizar en la investigación.

Nombre del Reactivo	Formula	pureza
Fluoruro de sodio	NaF	$\geq 99,5$
Molibdato de amonio tetrahidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	81,0-83,0%
Óxido de bismuto	Bi_2O_3	≥ 98
Acetato de amonio	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	≥ 98
Acetato de potasio	CH_3COOK	≥ 99
Ácido Acético	CH_3COOH	≥ 99

Molibdato de sodio dihidratado	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,5$
Citrato de sodio dihidratado	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 99
Polietilenglicol 400	PEG - 400	
p-Benzoquinona	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	≥ 98
Tartrato de sodio y potasio tetrahidratado	$(\text{Na}, \text{K}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	≥ 99
Acetilacetato de vanadilo	$(\text{VO})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	≥ 98
Metavanadato de amonio	NH_4VO_3	≥ 99
Ácido nítrico	HNO_3	70%
Amoníaco	NH_3	25%
Nitrato de cobre (II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98,0-103%
Sulfato de cobre (II) pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,0 - 100,5 %
Acetato de cobre dihidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	≥ 99
2-metoxietanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98
Acetilacetona	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	≥ 99
Sulfito de sodio	Na_2SO_3	≥ 98
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	≥ 99
Nitrato de potasio	NaNO_3	≥ 99
Dióxido de carbono (balón)	CO_2	≥ 99
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	≥ 99
Bicarbonato de sodio	NaHCO_3	≥ 99
Membrana de Nafion		
Metanol	CH_3OH	Grado HPLC
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
Acetona	CH_3COCH_3	
Oxígeno (balón)	O_2	≥ 98
Vidrio conductor (FTO)	$\text{SnO}_2:\text{F}$	

ÁNODO

BiVO₄/Bi₂MoO₆

11. METODOLOGÍA ($\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$)

11.1. Síntesis de las Películas Delgadas de Bi_2MoO_6 , BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

a. Etapa 1: Preparación de la solución precursora para la síntesis de Bi_2MoO_6

La solución precursora para la síntesis de molibdato de bismuto¹³⁷ fue preparada a partir de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$ en función del ion Mo^{+6}) como fuente de molibdeno, Bi_2O_3 ($0,3\text{-}0,6 \text{ mol L}^{-1}$ en función del ion Bi^{+3}) como fuente de bismuto, ácido cítrico (10% w/v) como agente polimerizante, HNO_3 (8-40 % v/v) como agente oxidante, NH_3 (8 - 12% v/v) como agente para el aumento de temperatura en la autocombustión, en solución acuosa y como sustrato para la película, el vidrio conductor FTO (Óxido de estaño dopado con flúor), al que previamente se realizó un tratamiento térmico de 500°C durante 1 h. La solución precursora estuvo en agitación durante 10 min. antes de realizarse la inmersión en ella.

b. Etapa 2: Dip-Coating de la película de Bi_2MoO_6

El recubrimiento se realizó mediante la técnica de inmersión llamada “*Dip-Coating*” utilizando un área activa del vidrio de $3,5 \times 1,5 \text{ cm}$, con una velocidad de 3 mm s^{-1} y un tiempo de inmersión de 5 s, luego se llevó a secado empleando una lampara infrarroja durante 20 min, finalmente se llevó a tratamiento térmico a 550°C durante 2 h como se puede observar en la figura 11.

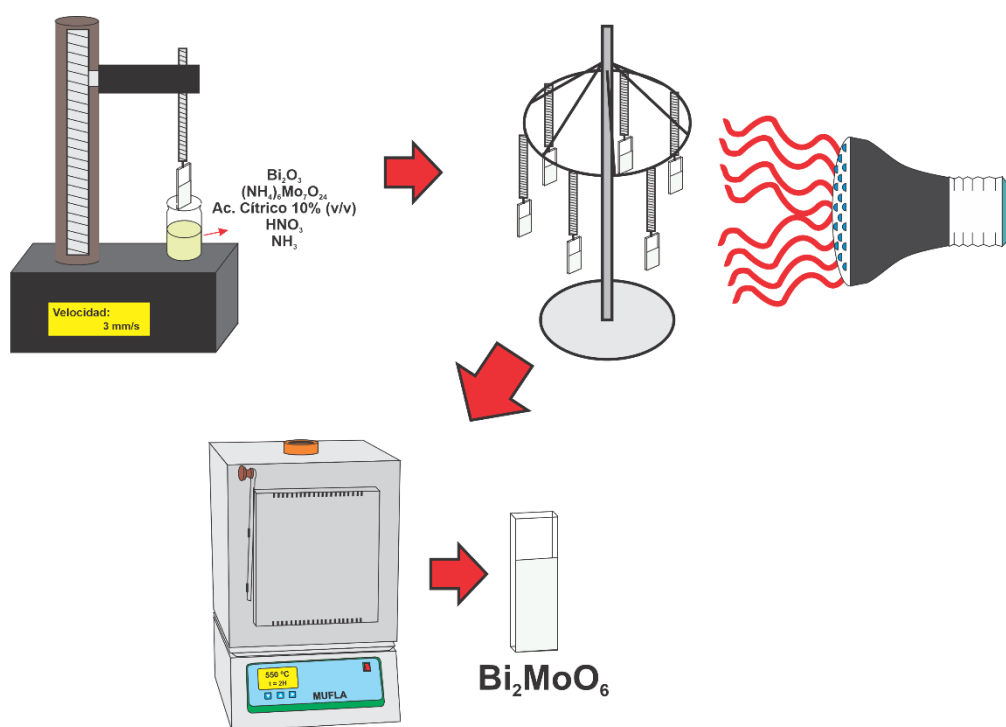


Figura 11. Esquema del proceso de síntesis de la película de Bi_2MoO_6 .

c. Etapa 3: Preparación de la solución precursora para la síntesis de BiVO_4

La solución precursora para la síntesis de vanadato de bismuto¹³⁷ fue compuesta por NH_4VO_3 0,25 mol L^{-1} como fuente de vanadio, Bi_2O_3 (0,25 mol L^{-1} en función del ion Bi^{+3}) como fuente de bismuto, ácido cítrico (10% m/v) como agente polimerizante, HNO_3 (30 % v/v) como agente oxidante, en solución acuosa, como sustrato para la película: vidrio conductor FTO que previamente se realizó un tratamiento térmico de 500 °C durante 1 h. La solución precursora estuvo en agitación durante 10 min. hasta que la coloración cambió de naranja a un azul intenso antes de realizarse la inmersión en ella.

d. Etapa 4: Dip-Coating de la película de BiVO_4

El recubrimiento se realizó mediante la técnica de inmersión llamada “*Dip-Coating*” utilizando un área activa del vidrio de 3,5 x 1,5 cm, utilizando una velocidad de 3 mm s^{-1} y un tiempo de inmersión de 7 s, luego se lleva a secado empleando una lámpara infrarroja durante 20 min, finalmente se lleva a tratamiento térmico a 550 °C durante 2 h, como se observa en la figura 12.

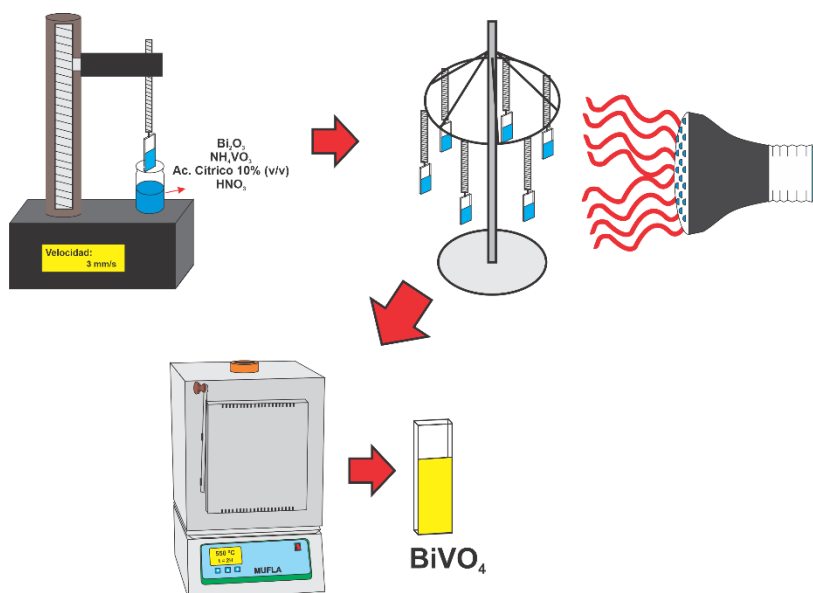


Figura 12. Esquema del proceso de síntesis de la película de BiVO_4 .

e. Síntesis de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

La síntesis de la heteroestructura se realizó en el orden siguiente: en primer lugar, se recubrió el vidrio de FTO utilizando la etapa c y d, sobre este primer recubrimiento se

realizó un segundo paso (ver figura 13), el cual consistió en la etapa a y b que previamente se explicó.

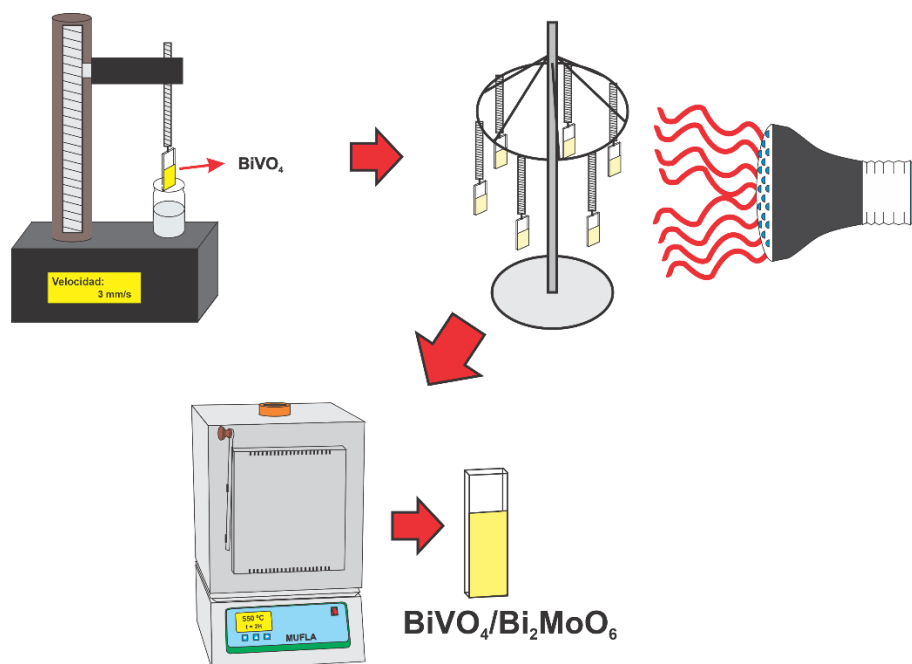


Figura 13. Esquema del proceso de síntesis de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

11.2. Evaluación Fotoelectrocatalítica

Para el estudio de la fotocorriente producida con los fotoelectrodos sintetizados (Bi_2MoO_6 , BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$), se realizaron las pruebas en una celda que estaba compuesta por un contraelectrodo DSA (Ánodo Dimensionalmente Estable), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl , 3,5 mol L^{-1}) y una solución de KNO_3 0,1 mol L^{-1} con un buffer de pH 7 de fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1} / \text{HPO}_4^{-2}$), como fuente de luz se utilizaron LEDs de las siguientes longitudes de onda: 365, 380, 410, 440, 460, 520, 590, 620 nm todos de 50 W de potencia. Para los análisis por voltametría cíclica se utilizaron solo dos tipos de leds de 440 nm y 365 nm, además se realizó el análisis a dos valores de pH: 1 y 7, los análisis se realizaron en un rango de potencial de -0,1 V a 1,2 V con 20 ciclos para cada potencial. Los análisis de cronoamperometría se realizaron utilizando las diferentes lámparas de LEDs, en transiciones de prendido y apagado (*on-off*) de 60 s para cada medición para evaluar actividad fotoelectrocatalítica y su estabilidad en el tiempo.

12. RESULTADOS Y DISCUSIONES

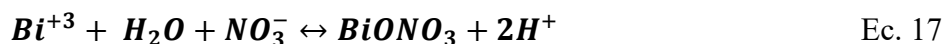
12.1. Síntesis de Bi₂MoO₆

Las variaciones de los parámetros en la síntesis se realizaron: mediante el cambio de porcentaje de ácido nítrico (16, 20, 30, 40 % v/v), amoníaco (8, 10, 12 % v/v) y la concentración de bismuto (0,3-0,6 mol L⁻¹) en la solución precursora.

12.1.1. Variación de ácido nítrico en la síntesis

a. Voltametría Cíclica

Las medidas se realizaron en pH 7 con la lampara de 365 nm. De acuerdo con la figura 14 se observó un aumento en la fotocorriente a medida que se aumenta la concentración de ácido nítrico hasta llegar a 30 % (6 mA), luego descende al seguir aumentando el porcentaje de ácido, lo cual implica un excedente en la cantidad de iones nitrato en la solución precursora, que provocaría impurezas de Bi₅O₇NO₃ en la muestra final lo cual produce la disminución en la fotoactividad. La poca fotocorriente a bajas concentraciones de ácido nítrico es principalmente por dos causas, primero la baja acidez produce un cambio en el equilibrio de disolución de Bismuto^[138,139]:



Este equilibrio se ve afectado por las concentraciones de protones en solución lo cual produciría excedentes como el precipitado de hidróxido u oxocaciones de bismuto (BiO⁺) que pueden enlazarse a la red de molibdato provocando impurezas de Bi₁₃Mo₅O₃₆ permitiendo una baja fotoactividad. La segunda causa es la baja concentración de nitrato que es un anión oxidante en presencia de temperatura, lo cual al momento del tratamiento térmico produce que no se oxide totalmente los restos de ácido cítrico¹³⁷ (reductor) produciendo estructura de Mo (V) en el proceso térmico (Bi₁₃Mo₅O₃₄). En altas concentraciones de ácido nítrico presenta un exceso de iones nitrato que produce la impureza Bi₅O₇NO₃ (figura 15-a) que influye negativamente en la fotocorriente, debido a los defectos que puede causar en la estructura de Bi₂MoO₆, incrementando los puntos de recombinación en la película.

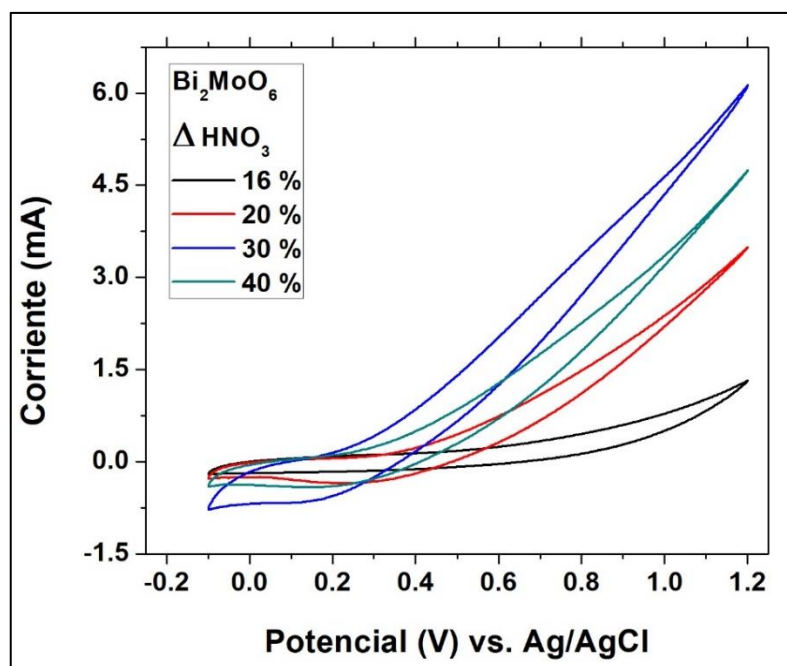


Figura 14. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes porcentajes de HNO_3 a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

b. Difracción de rayos X (DRX)

Se caracterizaron las películas de molibdato de bismuto a diferentes concentraciones de ácido nítrico: 16, 20, 30, 40 % mediante difracción de rayos X para encontrar las estructuras cristalinas presentes en las muestras.

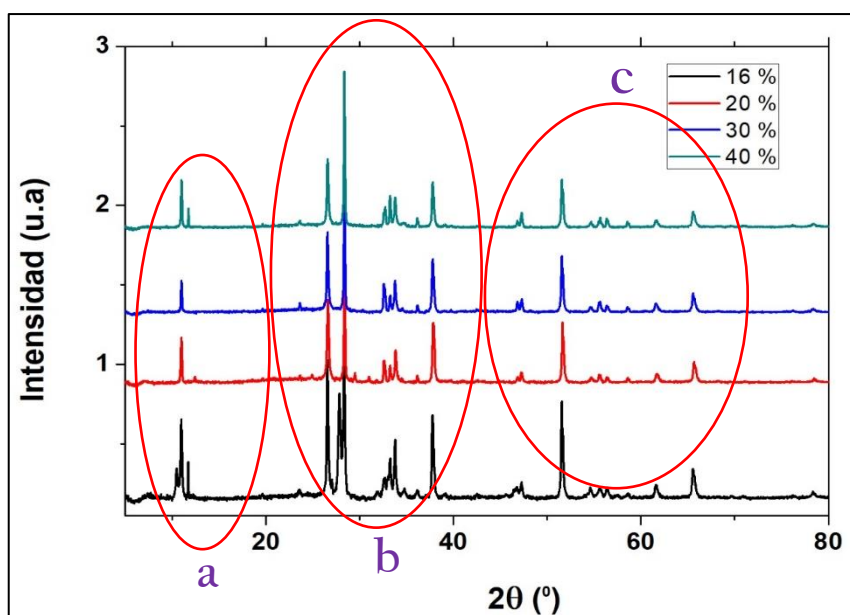


Figura 15. Difracción de rayos X de las películas de Molibdato de bismuto variando la concentración de ácido nítrico en la síntesis.

La figura 15 se dividió en tres zonas a (ángulos bajos), b (ángulos medios) y c (ángulos altos) para permitir observar mejor los planos cristalinos característicos de los materiales sintetizados sobre el vidrio FTO.

La figura 15-a muestra una cara cristalina común en todas las muestras, el plano [020] es asociado a la estructura Bi_2MoO_6 (color morado)^[140]. En la muestra al 16 % se observa un pico de difracción asociado a la estructura $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ (el plano cristalino [001] color marrón)^[141] debido a un exceso de Bismuto en la estructura final (debido a que el ácido nítrico no es el suficiente para formar Bi^{+3} a partir del Bi_2O_3 y provoca iones BiO^+ o posiblemente oxo-hidróxido de bismuto) y otro pico asociado a la estructura $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ (el plano cristalino [102] color rosado)^[142] producido por la presencia de Molibdeno (V) dentro de la estructura final posiblemente por la baja presencia de nitratos que no oxidan completamente la estructura al pasar el tratamiento térmico. En la muestra al 40 % aparece un pico de difracción que pertenece a la estructura $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ (plano cristalino [110] color naranja)^[143] la alta presencia de nitrato^[144] proveniente del ácido nítrico provoca impurezas que puede estar presente en la estructura final.

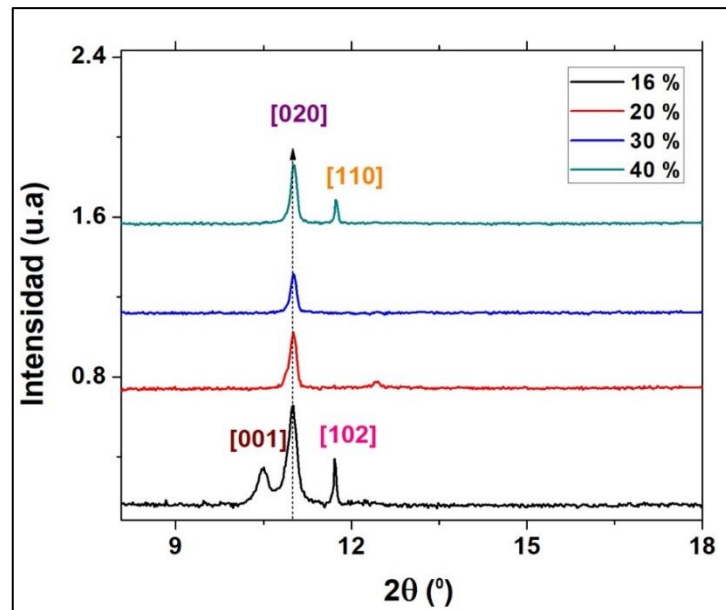


Figura 15-a. Difracción en ángulos bajos de las muestras a diferentes concentraciones de ácido nítrico.

La figura 15-b muestra 5 caras cristalina común en todas las muestras, los planos [111], [131] (el plano preferencial en todas las muestras), [200], [060], [151], que son asociados a la estructura Bi_2MoO_6 (color morado). En la muestra al 16 % se observa tres picos de difracción asociados a la estructura $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ (el plano cristalino [512], [020] y [203] de color marrón) debido a un exceso de Bismuto en la estructura final y otros dos picos

asociados a la estructura $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$ (el plano cristalino [016] y [220] de color rosado) producido por la presencia de Molibdeno (V) dentro de la estructura final posiblemente por la baja presencia de nitratos que no logran oxidar el material completamente.

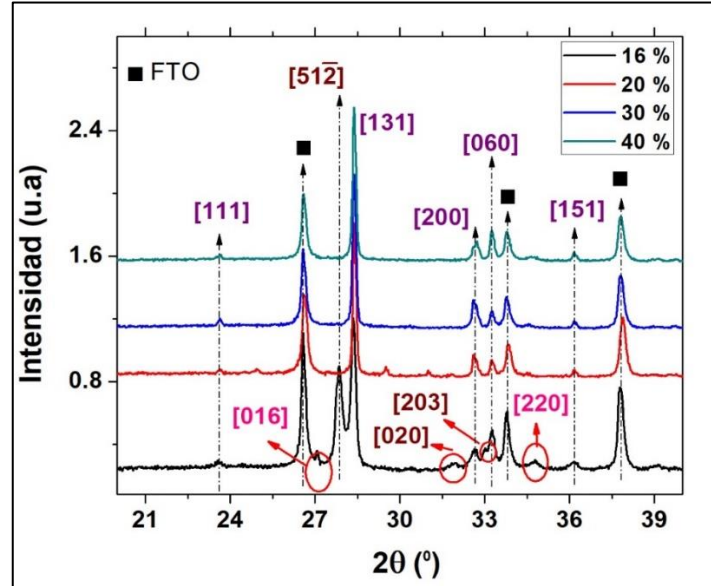


Figura 15-b. Difracción en ángulos medios de las muestras a diferentes concentraciones de ácido nítrico.

La figura 15-c muestra 5 caras cristalina común en todas las muestras, los planos [202], [260], [331], [191], [262], que son asociados a la estructura Bi_2MoO_6 (color morado) y no se aprecia picos de otras estructuras en esta zona de difracción.

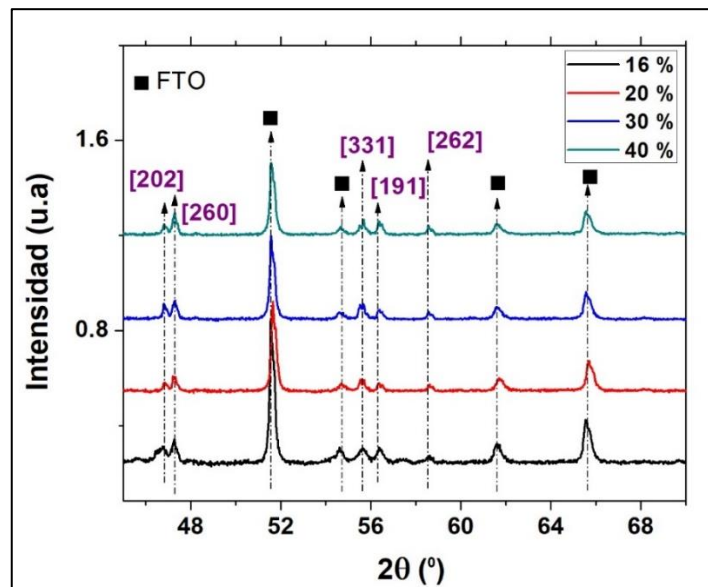


Figura 15-c. Difracción en ángulos altos de las muestras a diferentes concentraciones de ácido nítrico.

12.1.2. Variación de amoníaco.

a. Voltametría cíclica

Las medidas se realizaron en pH 7 con la lampara de 365 nm manteniendo constante la concentración de 30 % v/v de ácido nítrico, que en la anterior evaluación se encontró que era la mejor concentración en la síntesis de la película. De acuerdo con la figura 16 se observa un aumento en la fotocorriente a medida que aumenta la concentración de amoníaco de 8 a 10 % (7,5 mA), luego descende al seguir aumentando el porcentaje de amoníaco, lo cual implica que podría haber indicios de impureza de $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ por la oxidación del catión NH_4^+ pero de acuerdo a las difracciones de rayos X (figura 17 a-c) no hay mucha presencia de este material, pero si hay un cambio en la relación de intensidades de las caras cristalinas ([200]/[060]) que provocan el aumento de la fotoactividad.

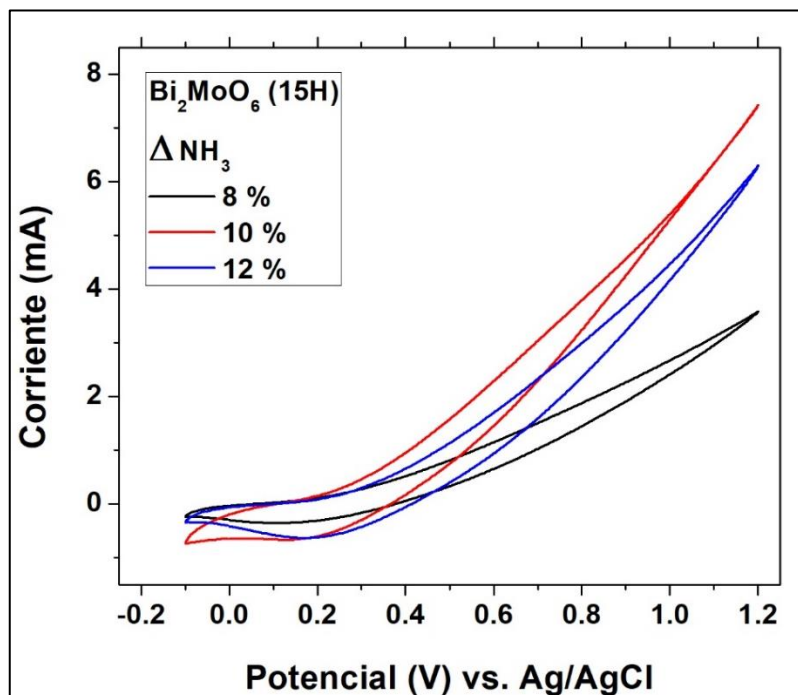


Figura 16. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes porcentajes de NH_3 a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 0,1M

b. Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron películas de molibdato de bismuto a diferentes concentraciones de amoníaco: 8, 10 y 12 % utilizando previamente el coloide que contiene 30 % en ácido nítrico. La gráfica de difracción se dividió en 3 zonas para observar mejor los planos cristalinos presentes en las muestras.

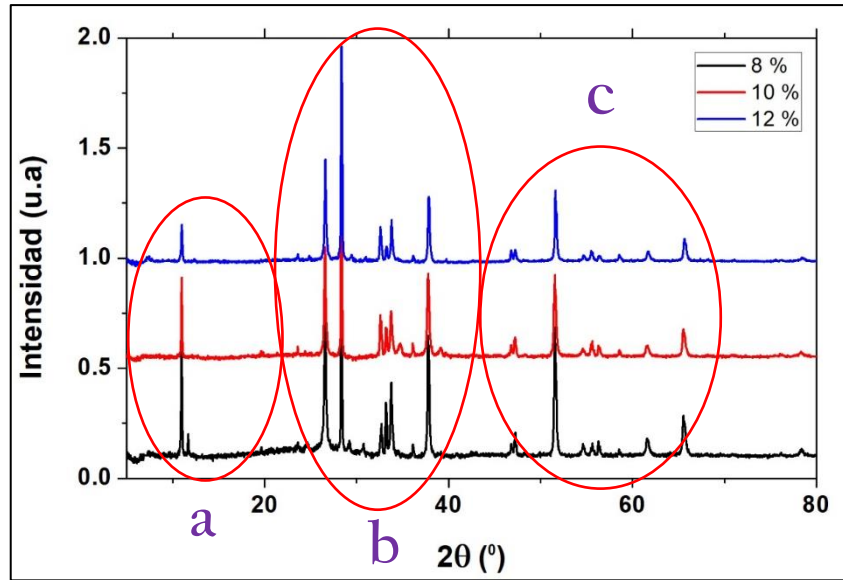


Figura 17. DRX de las películas de Molibdato de bismuto variando la concentración de amoníaco en la síntesis.

La figura 17-a muestra dos caras cristalinas común en todas las muestras, el plano [020] y [111] que es asociado a la estructura Bi_2MoO_6 (color morado). En la muestra al 8 % de amoníaco se observa un pico de difracción asociado a la estructura $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ (plano cristalino [020] color naranja) producto de impurezas en la muestra.

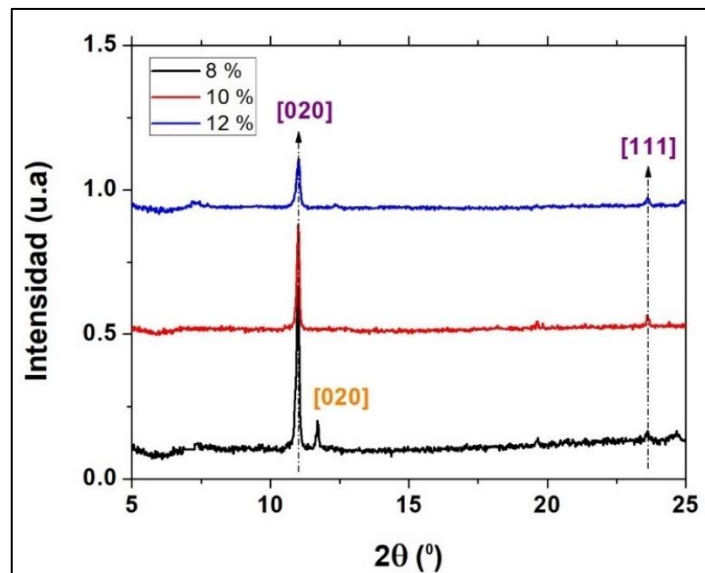


Figura 17-a. DRX en ángulos bajos de las muestras a diferentes concentraciones de NH_3 .

La figura 17-b muestra 4 caras cristalinas común en todas las muestras, los planos [131], [200], [060], [151], que son asociados a la estructura Bi_2MoO_6 (color morado) y un pico en

la muestra al 10% de amoníaco [022] que también pertenece a la estructura anterior no se aprecia picos de otras estructuras en esta zona de difracción. Lo que se puede diferenciar al momento de aumentar la concentración de amoníaco es que la relación entre los picos de las caras cristalinas [200] y [060] aumentan como podemos ver la tabla 6.

Tabla 6. relación de intensidades de los planos cristalinos [200] y [060] de la estructura Bi_2MoO_6 en función a la concentración de amoníaco

Relación de Intensidades	8% de amoníaco	10 % de amoníaco	12 % de amoníaco
$\frac{I_{[200]}}{I_{[060]}}$	0,60	1,42	2,27

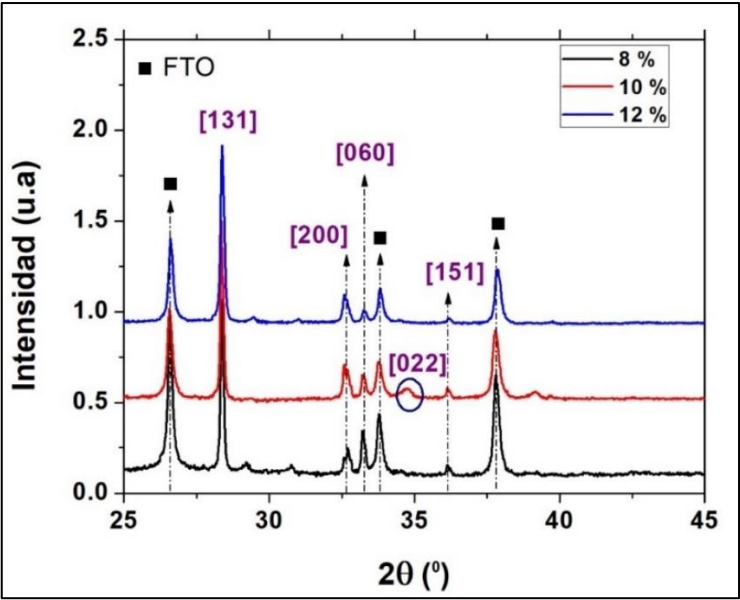


Figura 17-b. DRX en ángulos medios de las muestras a diferentes concentraciones de NH_3 .

La figura 17-c muestra 5 caras cristalina común en todas las muestras, los planos [202], [260], [331], [191], [262], que son asociados a la estructura Bi_2MoO_6 (color morado) y no se aprecia picos de otras estructuras en esta zona de difracción.

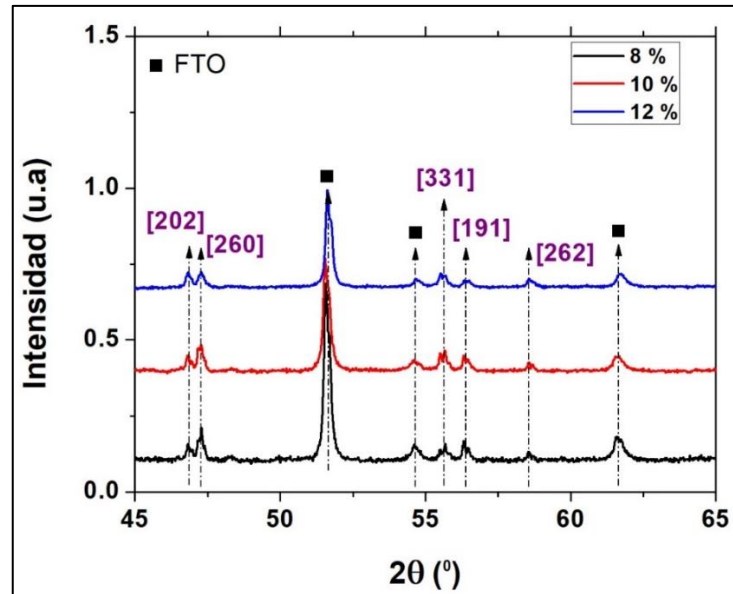


Figura 17-c. DRX en ángulos altos de las muestras a diferentes concentraciones de NH_3 .

c. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

De acuerdo a la figura 18 se observan que los espectros asociados de Bi^{+3} (158,8 eV) y Mo^{+6} (232,1 eV) que son asignados¹⁴⁵ a $\text{Bi } 4f_{7/2}$ y $\text{Mo } 3d_{3/2}$ se desplazan dependiendo de la concentración de amoníaco utilizado en la síntesis, además con respecto a la figura 18(a) aparece una segunda especie de Bi^{+3} (línea azul), cuya energía de ligadura (de enlace) es 159,4 eV, esta especie no pertenece a la estructura de Bi_2MoO_6 sino a las otros Molibdatos que están presentes en las muestras.

De acuerdo con la energía de ligadura de la especie Bi^{+3} (figura 18-a) se observa una máximo de desplazamiento (0,1 eV) de energía a 12% de amoníaco siendo ascendente este desplazamiento con respecto al aumento de concentración de amoníaco. Se puede apreciar un desplazamiento máximo de energía de ligadura de Mo^{+6} (Fig18-b) de 0,1 eV, a una concentración de 10 % v/v de amoníaco y se mantiene igual al aumentar la concentración de amoníaco. Esto sugiere un desplazamiento de electrones de los iones metálicos (Bi y Mo) hacia los oxígenos del material, lo que generaría los cambios en las áreas de las especies de oxígenos encontrados en las muestras.

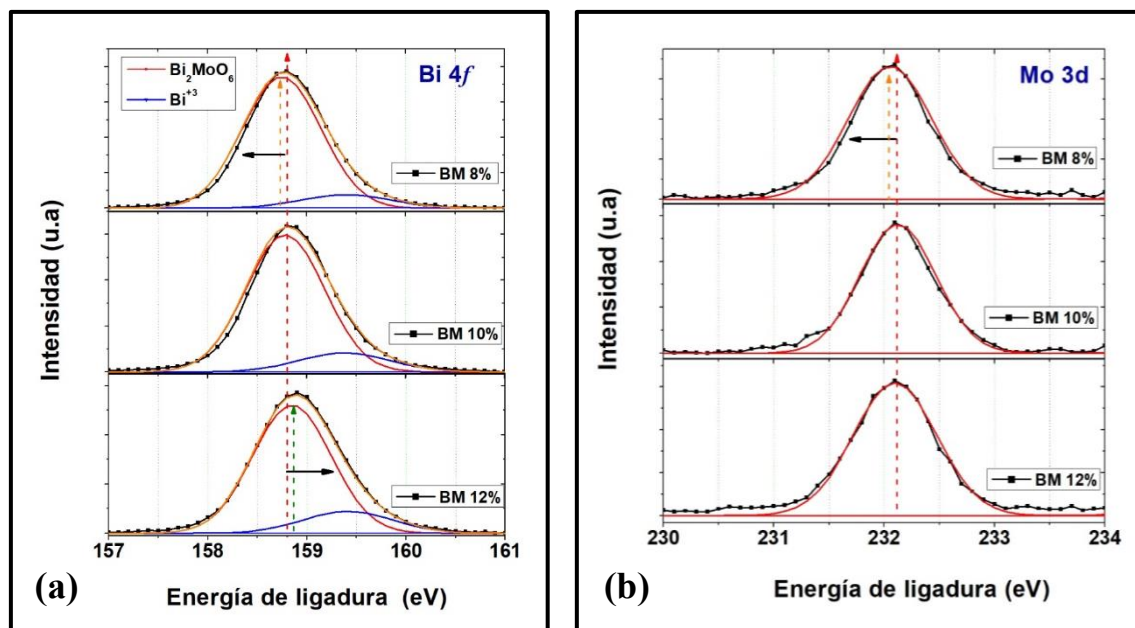


Figura 18. Espectro XPS de Bi 4f (a) y Mo 3d (b) en las muestras de Bi_2MoO_6 variando las concentraciones de amoníaco en la síntesis del material.

La figura 19 muestra la deconvolución del pico del oxígeno (O 1s) presente en la muestra, en las cuales se realizó la variación de amoníaco (% v/v) en el momento de la síntesis, obteniéndose cuatro especies de oxígenos^{146,147} en la muestra, cuyas energías de ligadura son 529,60 eV, 530,40 eV, 531,50 eV y 532,60 eV; pertenecientes a los oxígenos enlazados a los átomos de Bismuto (O-Bi), de Molibdeno (O-Mo), los oxígenos de situados en vacancias (Ov) y los oxígenos superficiales (OH) respectivamente.

A partir de la figura 19 se puede distinguir variaciones en las áreas de los picos de cada especie de oxígeno, por lo tanto se fijó un parámetro constante (el área correspondiente al oxígeno enlazado al Molibdeno (O-Mo)) para poder relacionar las otras especies con respecto a los mejores fotocatalizadores, debido a que la concentración de molibdeno fue constante en todas las síntesis ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), a partir de este parámetro se obtuvo la figura 20.

De acuerdo con la figura 20 se pudo encontrar un mínimo para la relación O-Bi/O-Mo siendo esta la del 10% de amoníaco en la síntesis, esta proporción en todos los casos es mayor a uno por lo que se puede deducir una mayor presencia de oxígeno enlazados a bismuto con respecto al molibdeno, notando que el mejor catalizador es el que tiene menor cantidad de este tipo de oxígenos (O-Bi) beneficiando en la foto-electrocatalisis.

Respecto a los oxígenos ubicados en vacancias (Ov) se obtuvo al igual que el anterior caso un mínimo al 10% de amoníaco, pero con la diferencia de que esta relación en todos los

casos es menor a uno, lo que significaría que la presencia de este tipo de oxígeno es menor con respecto a la cantidad de molibdeno y bismuto. Además, observamos que una menor cantidad de estos oxígenos mejora al material foto-electrocatalítico.

Al evaluar al oxígeno superficial (OH) se denota que el aumento de este tipo de oxígenos permite mejorar la fotocorriente del material teniendo una presencia máxima al 10% de amoníaco, respecto a la relación de áreas se mantiene menor a uno, lo que significaría una menor cantidad de estos oxígenos con respecto a los otros dos metales.

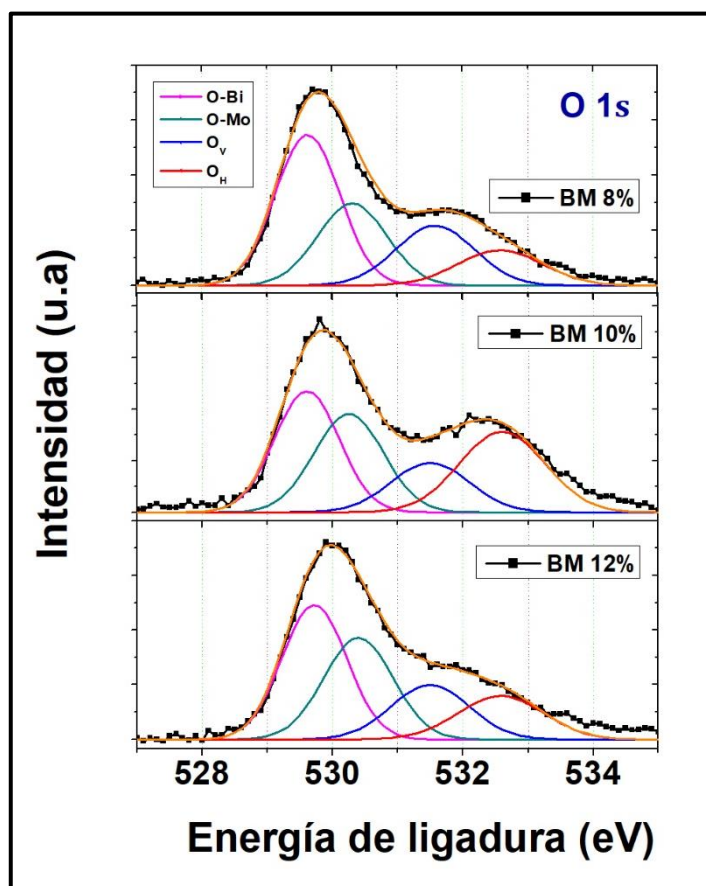


Figura 19. Espectro XPS de las muestras de Bi_2MoO_6 variando los porcentajes de amoníaco en la síntesis del material, estando presente los espectros de O-Bi (rosa), O-Mo (verde), O_v (azul), OH (rojo).

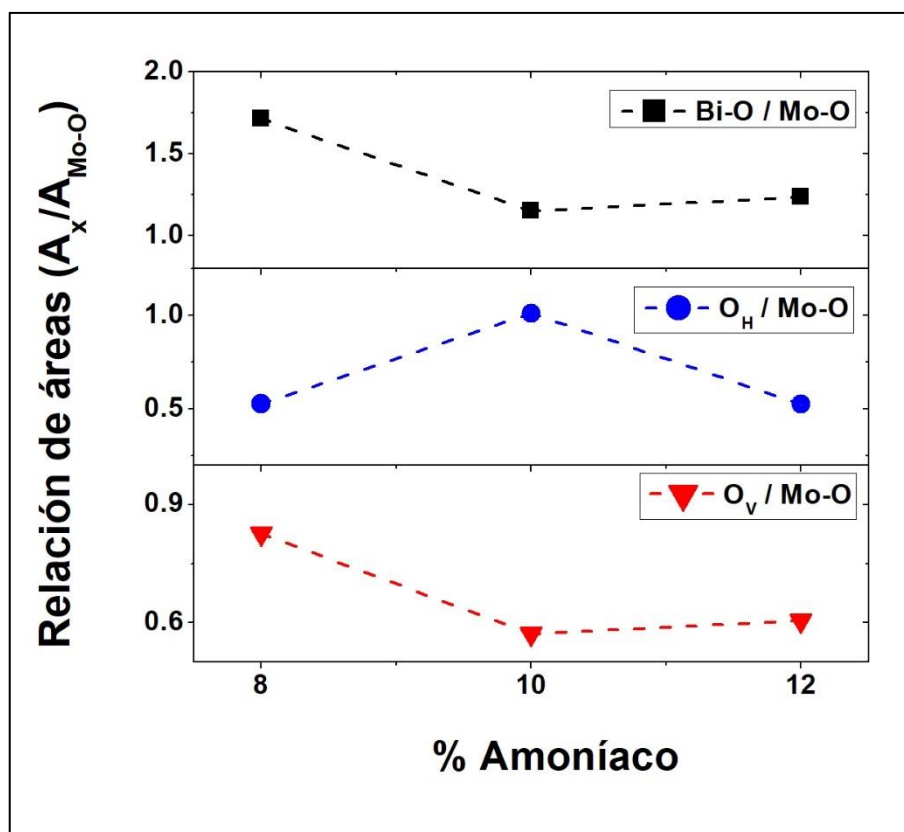


Figura 20. Relación de áreas de los picos XPS de O-Bi/O-Mo y O_v/O-Mo y O_H/O-Mo (b) a partir de la variación de amoníaco en la síntesis.

d. Eficiencia de inyección de huecos

Se realizaron las medidas de voltametría lineal en solución de sulfito de sodio 0,1 mol L⁻¹ a pH 7 en buffer de fosfato, este electrolito es utilizado para evaluar la eficiencia de inyección de flujo de huecos, debido a que el potencial de oxidación de sulfito es adecuado para usarlo como *hole scavenger*^{148,149}, lo cual permite obtener una corriente máxima que puede dar el material, al estar en presencia de la luz (tomándolo como referencia para el valor teórico del material), permitiendo obtener una eficiencia (%) al ser comparada con la corriente producida en la solución electrolítica de KNO₃ (0,1 M) a pH 7. Las corrientes mostradas en la figura 21, aún mantienen la tendencia de que el material con una máxima fotocorriente posible (16,3 mA) utiliza una concentración de amoníaco de 10 % v/v en el proceso de síntesis, pero a diferencia de la evaluación en KNO₃, en esta ocasión la de menor corriente es la que contiene mayor concentración de amoníaco en la síntesis.

Los portadores de carga fotogenerados se desplazan y acumulan en la superficie del fotoánodo para la reacción de ruptura del agua. La eficiencia de inyección de huecos es la proporción de huecos que llegan a la interfase del semiconductor y son suministrados hacia

el electrolito para la reacción con el agua¹²⁴. De acuerdo a esto se puede determinar esa eficiencia con la siguiente ecuación ^{150,151}:

$$n_{inyección\ de\ huecos} = \left(\frac{J_{H_2O}}{J_{Na_2SO_3}} \right) * 100\% \quad \text{Ec. 18}$$

Donde $n_{inyección\ de\ huecos}$ es la eficiencia de inyección de huecos del material, J_{H_2O} es la densidad de corriente en agua (sin usar algún scavenger), $J_{Na_2SO_3}$ es la densidad de corriente utilizando sulfito de sodio. Se puede evaluar las eficiencias de inyección de huecos cuando se varía el porcentaje de amoníaco (figura 22) en la síntesis, la cual mantiene como máximos de eficiencias, las que contienen un porcentaje de 10 y 12 %, observándose que a potenciales menores de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) el de 10 % obtiene mejor eficiencia en comparación a los demás materiales, muy debajo de estas eficiencias está el de 8% (debido a la formación de impurezas de Bi₅O₇NO₃ en la síntesis de este material).

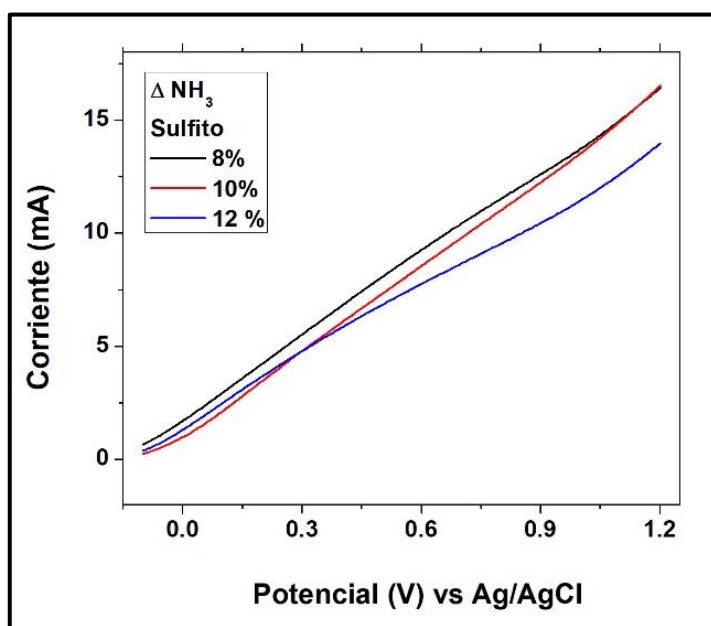


Figura 21. Voltametría de barrido lineal de la película de Bi₂MoO₆ en solución de Na₂SO₃ 0,1 mol L⁻¹, a 100 mV s⁻¹ en un rango de potencial de -0,1 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) a pH 7.

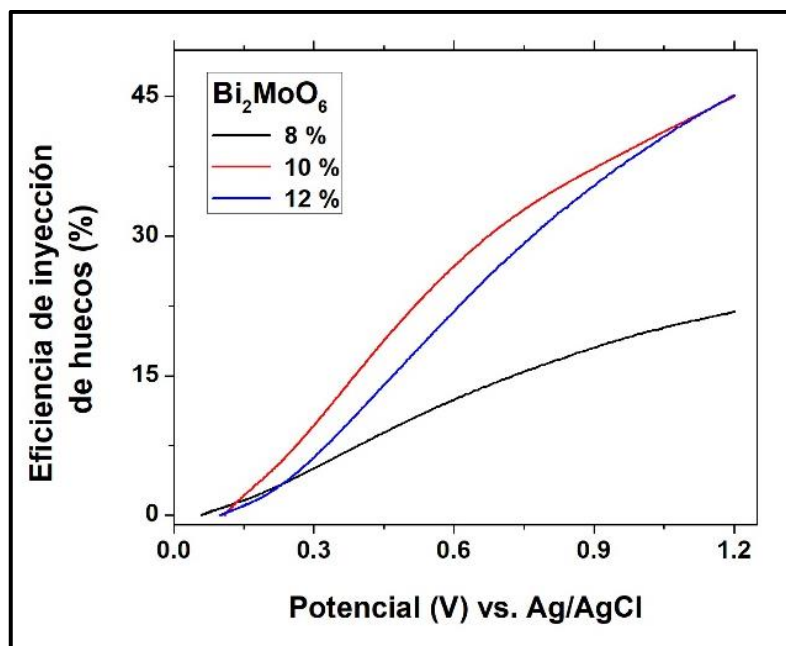
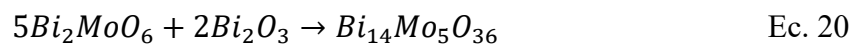
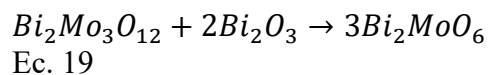


Figura 22. Eficiencia de inyección de huecos de la película de Bi_2MoO_6 en función de la concentración de amoníaco

12.1.3. Variación de la concentración de bismuto

a. Voltametría Cíclica

Las medidas se realizaron a pH 7 con la lámpara de 365 nm manteniendo constante la concentración de 30 % v/v de ácido nítrico y 10% v/v de amoníaco en la síntesis de la película. La tendencia de la fotocorriente se puede observar en las figuras 23 y 24 en donde se encuentra como valor óptimo de concentración de bismuto a $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (9,3 mA) y luego cae, esto debido a que la relación estequiométrica de Bi: Mo (2:1) varía, produciendo diferentes estructuras, las cuales fueron identificadas mediante difracción de rayos X (figura 25 (a-c)) siendo estas: $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (baja concentración de Bi^{+3}), Bi_2MoO_6 (en relación estequiométrica), $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ (alta concentración de Bi^{+3}) presentes en orden ascendente a la concentración de bismuto, manteniéndose en todos los casos la estructura de Bi_2MoO_6 . Esto permite entender que la presencia de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (en pocas proporciones) en unión a la estructura principal de Bi_2MoO_6 (concentración de Bismuto $0,4 \text{ mol L}^{-1}$) mejora la fotoactividad del material, en cambio el aumento de concentración de Bismuto en la síntesis ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) produce la presencia de $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ en unión con la estructura de Bi_2MoO_6 que disminuye la fotoactividad del material, algunos parámetros pueden explicarse mediante las siguientes ecuaciones:



Donde una deficiencia de bismuto produce la estructura de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y su exceso produce la estructura de $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$.

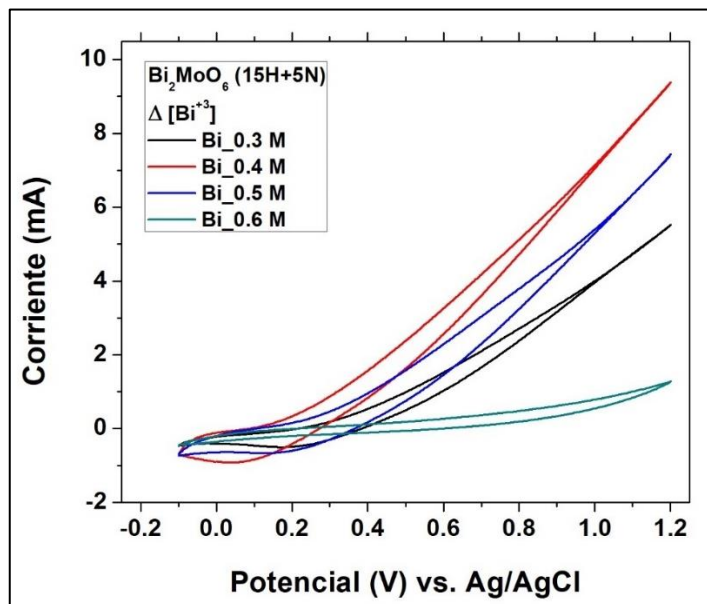


Figura 23. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes concentraciones de Bismuto a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

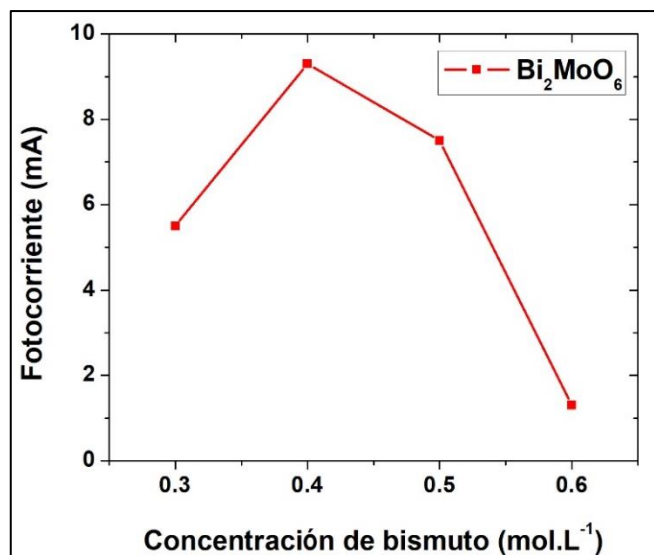


Figura 24. Fotocorriente en función a la concentración de bismuto utilizado en la síntesis de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando $1,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$).

b. Difracción de rayos X

Se realizaron películas de molibdato de bismuto a diferentes concentraciones de Bismuto: $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; $0,4 \text{ mol L}^{-1}$; $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ y $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ preparado con 30 % en ácido nítrico y 10 % de amoníaco.

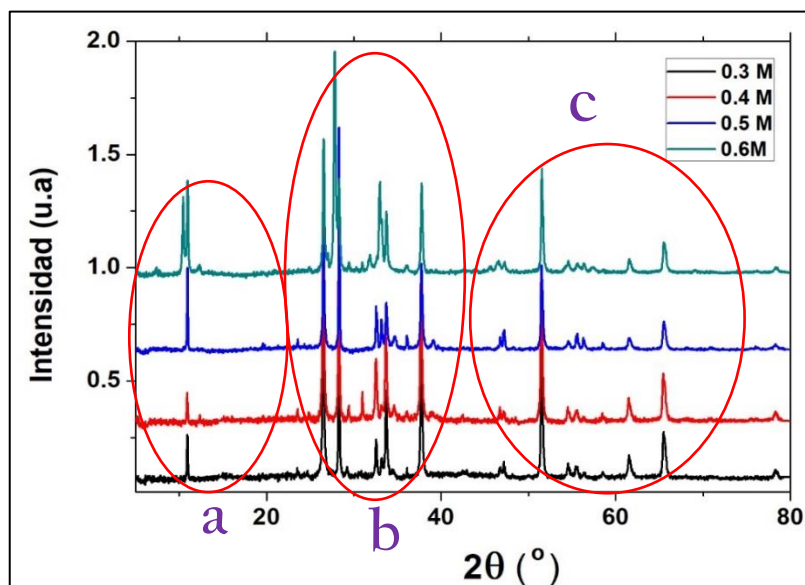


Figura 25. Difracción de rayos X de las películas de Molibdato de bismuto variando la concentración de Bismuto en la síntesis.

La estructura del material final cuando se varia la concentración de Bismuto cuando es una baja concentración ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$ y $0,4 \text{ mol L}^{-1}$) aparecen picos de $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (**celeste**)^[152] y cuando es alta la concentración ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$) aparecen picos de $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ (**marrón**) en todos los casos están presentes los picos asociados a la estructura Bi_2MoO_6 (**morado**), es decir que en todas las muestras se logra sintetizar la estructura de Bi_2MoO_6 y al aumentar o disminuir la concentración de Bismuto se producen diferentes estructuras de molibdatos (la estequiometría es de 2:1 con respecto a Bi:Mo, manteniendo la concentración de Mo ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) constante).

La figura 25-a muestra las dos caras cristalinas común en todas las muestras, el plano **[020]** y **[111]** que es asociado a la estructura Bi_2MoO_6 (**morado**). En la muestra de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de Bismuto se observa un pico de difracción asociado a la estructura $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ (**[001]** **marrón**) debido a un exceso de Bismuto en la estructura final (mayor concentración de bismuto).

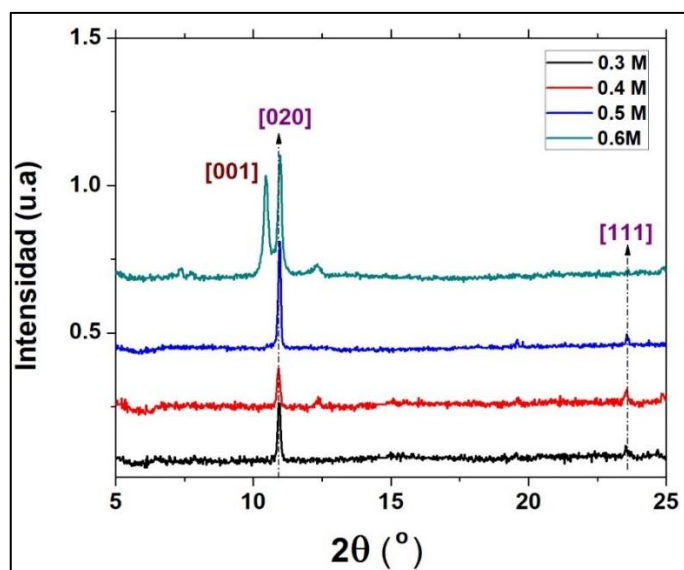


Figura 25-a. Difracción en ángulos bajos de las muestras a diferentes concentraciones de Bismuto.

La figura 25-b. muestra la formación de la estructura Bi₂Mo₃O₁₂ a concentraciones bajas de Bismuto (0,3 mol L⁻¹ y 0,4 mol L⁻¹), siendo los planos [023] y [040] pertenecientes a esta fase formada después del tratamiento térmico. Los planos que se observan en todas las muestras son: [131], [200], [060] y [151] que forman parte de la estructura Bi₂MoO₆ que está presente en las muestras a diferentes concentraciones de Bismuto. En la muestra a 0,6 mol L⁻¹ de bismuto podemos observar que el plano [200] casi desaparece y el plano [060] es superpuesto por otro plano colindante [203] que pertenece a la estructura Bi₁₄Mo₅O₃₆, el pico asociado al plano [022] desaparece en esta película, los planos [802], [512], [512], [020] y [203] están presentes en esta muestra forman parte de la fase cristalina Bi₁₄Mo₅O₃₆ producido en el exceso de Bismuto de la muestra.

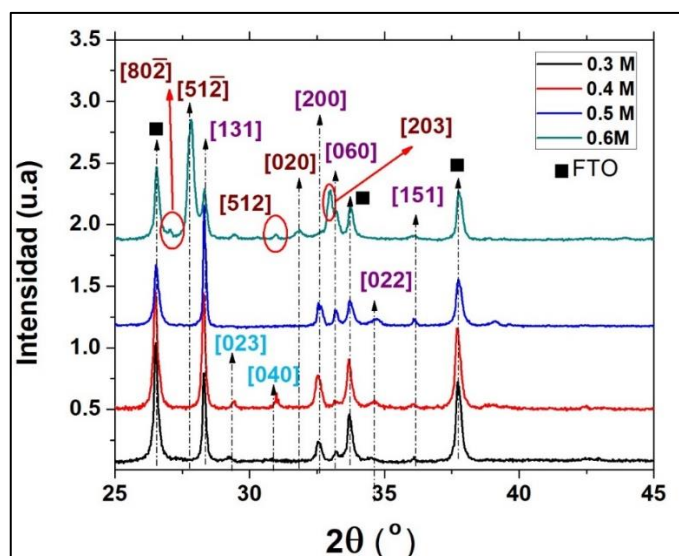


Figura 25-b. Difracción en ángulos medios de las muestras a diferentes concentraciones de Bismuto.

La figura 25-c muestra 4 caras cristalina común en todas las muestras, los planos [260], [331], [191], [262], que son asociados a la estructura Bi_2MoO_6 (morado) mientras que el pico [202] que también pertenece a esta estructura no se encuentra presente en la muestra con $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de bismuto, además en esta misma muestra aparecen dos picos [1220] y [1004] que forman parte de la fase $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$.

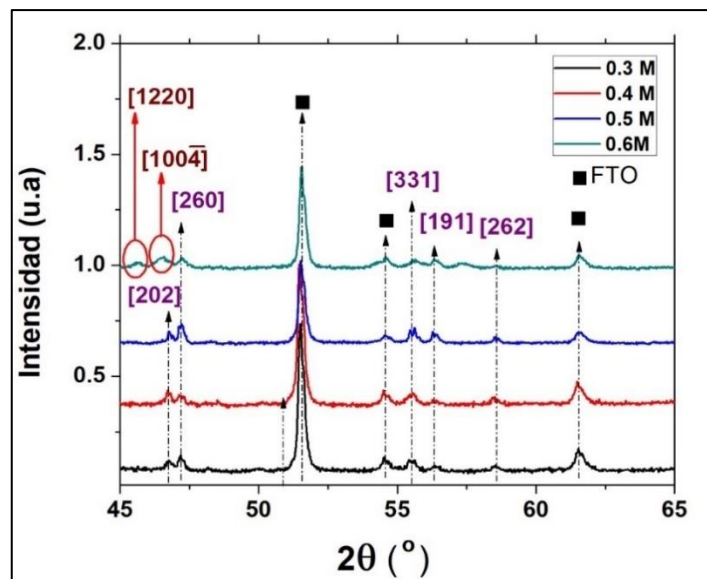


Figura 25-c. Difracción en ángulos altos de las muestras a diferentes concentraciones de Bismuto.

c. Espectroscopía de Dispersión Raman

La **figura 26** muestra los picos de 273cm^{-1} y a 344cm^{-1} que pertenecen a los modos vibracionales de flexión (E_g) y flexión simétrica (E_u) respectivamente, del octaedro^[153] MoO_6^{-6} que pertenece a la estructura del Bi_2MoO_6 . La otra zona distinguible es la que contiene los picos a 711cm^{-1} , 787cm^{-1} y 843cm^{-1} que pertenecen a los modos vibraciones de tensión asimétrica (E_u), tensión simétrica (A_{1g}) y tensión asimétrica (A_{1g}) que también es debido a la vibración del octaedro. Con respecto a la muestra de $0,6\text{ mol L}^{-1}$ de Bismuto se nota un desplazamiento de los picos a 797cm^{-1} (A_{1g} simétrica) y 846cm^{-1} (A_{1g} asimétrica) además la intensidad de este último pico aumenta con respecto al pico de 797cm^{-1} algo que es inverso con las otras muestras debido a la mayor presencia de la estructura $\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$ que distorsiona la red cristalina debido a la posición de los iones Bi^{+3} dentro de la estructura moviendo la periodicidad de la red.

Tomando la regla de periodicidad^[154] de $\text{Bi}_{2(n+2)}\text{Mo}_n\text{O}_{6(n+1)}$ cuando $n = 0$ tiende a ser Bi_2O_3 y con $n = \infty$ se estructura la forma Bi_2MoO_6 , de esta manera la estructura formada cuando hay exceso de Bismuto tiene un factor $n = 5$ provocando una menor vibración por parte del molibdeno con respecto a Bi_2MoO_6 y un desplazamiento diferente de la estructura de Mo en la red.

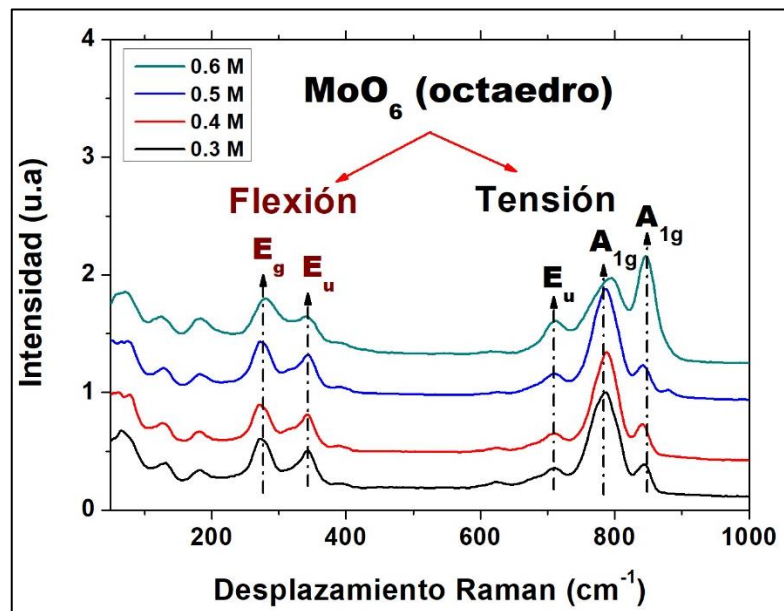


Figura 26. Espectros de dispersión Raman de las películas sintetizadas de Bi_2MoO_6 a diferentes concentraciones de Bismuto, utilizando un láser verde de 532 nm.

d. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

Se realizó la microscopía electrónica de la muestra de Bi_2MoO_6 con concentraciones de $\text{Bi}^{+3} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$, porcentaje de ácido nítrico y amoníaco de 30 % y 10 % respectivamente, la superficie de la película se puede observar en la figura 27 son estructuras submicrométricas con forma hexagonal irregular de un tamaño promedio de 215 nm, además se presenta el mapeo de los elementos presentes en la superficie (figura 28) donde se observa una distribución homogénea de Bi y Mo sobre la superficie de la película. En la tabla N.º 7 se puede encontrar los porcentajes de los elementos presentes en el material, donde el Estaño y silicio son propios del vidrio FTO, mientras que el molibdeno y bismuto están presentes en una menor proporción con respecto a los otros materiales, debido a su baja cantidad de masa con respecto al vidrio, pero la relación de Bismuto: Molibdeno (1,26) teniendo un valor mayor a 1.

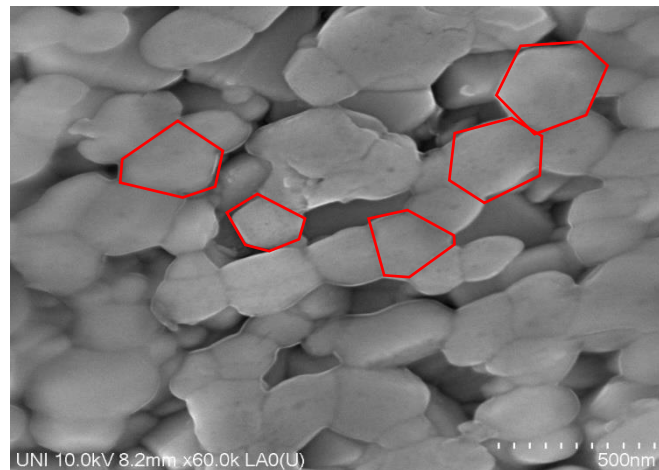


Figura 27. Microscopía electrónica de barrido de la película de Bi_2MoO_6

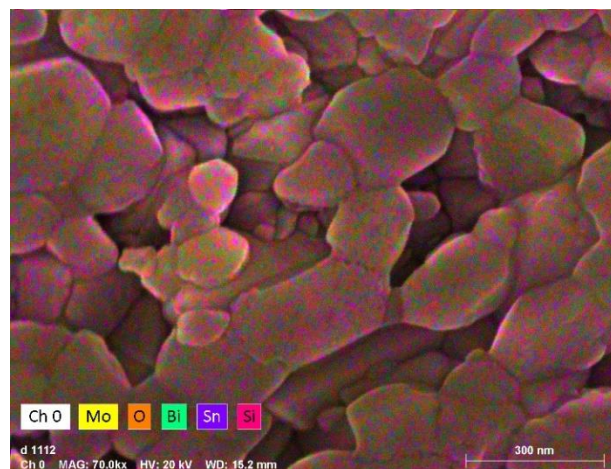


Figura 28. Mapeo elemental de la superficie de la película de Bi_2MoO_6

Tabla 7. *Porcentaje elemental de la película de Bi_2MoO_6*

Elemento	% Atómico	Error ($\pm$)
Oxígeno	63,04	1,76
Estaño	29,26	1,62
Silicio	4,43	0,11
Bismuto	1,82	0,21
Molibdeno	1,45	0,10

e. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se observa en la figura 29 que los espectros de Mo^{+6} y Bi^{+3} se desplazan dependiendo de la concentración de Bismuto utilizado en la síntesis, además con respecto a la figura 29(b) aparece una segunda especie de Bi^{+3} (azul), cuya energía de ligadura es 159,4 eV, esta especie no pertenece a la estructura de Bi_2MoO_6 sino a las otros molibdatos que están presentes en las muestras.

A partir del desplazamiento de las energías de ligadura de las especies Mo^{+6} y Bi^{+3} se puede apreciar un desplazamiento máximo de energía con respecto al primero (Mo^{+6}) de 0,29 eV, a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (BM 0.5). De acuerdo con la segunda especie (Bi^{+3}) se observa una máximo de desplazamiento (0,2 eV) de energía a $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ y se mantiene igual a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ siendo estas dos concentraciones las de mayor fotocorriente obtenida. Esto sugiere un desplazamiento de electrones de los iones metálicos (Bi y Mo) hacia los oxígenos del material, lo que generaría los cambios en las áreas de las especies de oxígenos encontrados en las muestras.

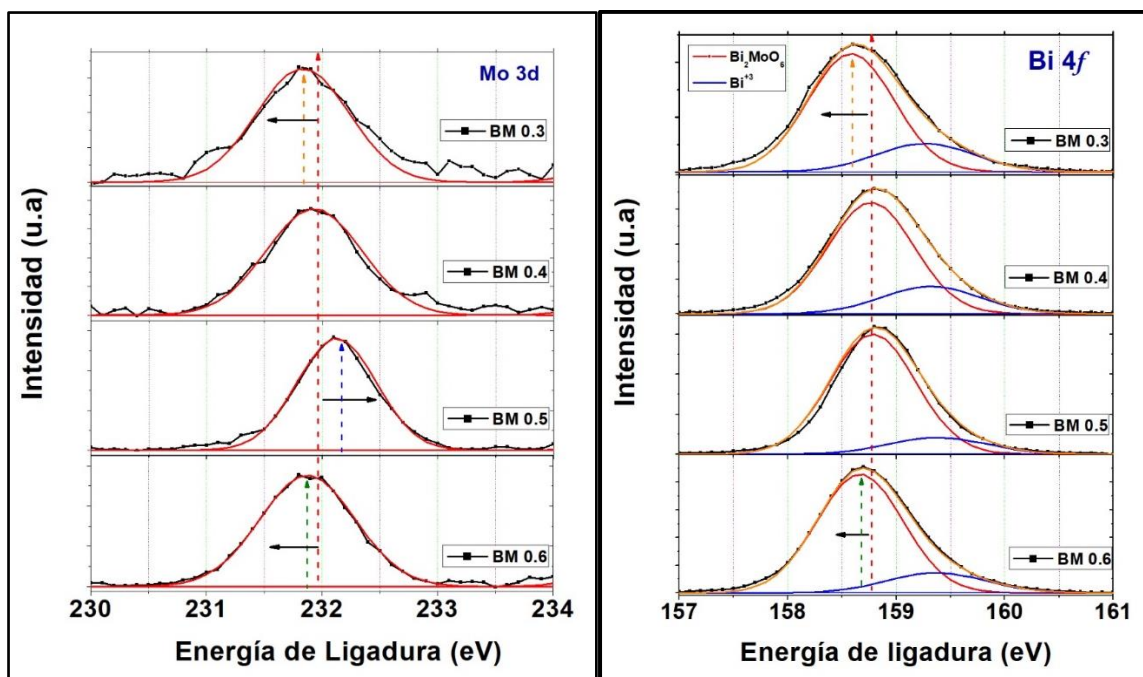


Figura 29. Espectro XPS de Mo 3d (a) y Bi 4f (b) en las muestras de Bi_2MoO_6 variando las concentraciones de amoníaco en la síntesis del material.

La figura 30 muestra la deconvolución del pico del oxígeno (O 1s) presente en la muestra, en las cuales se realizó la variación de concentración de Bi^{+3} (BM 0.3, BM 0.4, BM 0.5 y BM 0.6) en el momento de la síntesis, obteniéndose cuatro especies de oxígenos en la muestra, cuyas energías de ligadura son 529,60 eV, 530,40 eV, 531,50 eV y 532,60 eV; pertenecientes a los oxígenos enlazados a los átomos de Bismuto (O-Bi), de Molibdeno (O-Mo), los oxígenos de situados en vacancias (O_v) y los oxígenos superficiales (O_H) respectivamente.

A partir de la figura 30 se puede distinguir variaciones en las áreas de los picos de cada especie de oxígeno, por lo tanto se fijó un parámetro constante (el área correspondiente al oxígeno enlazado al Molibdeno (O-Mo)) para poder relacionar las otras especies con respecto a los mejores fotocatalizadores, debido a que la concentración de molibdeno fue constante en todas las síntesis ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), a partir de este parámetro se puede obtener las siguientes gráficas:

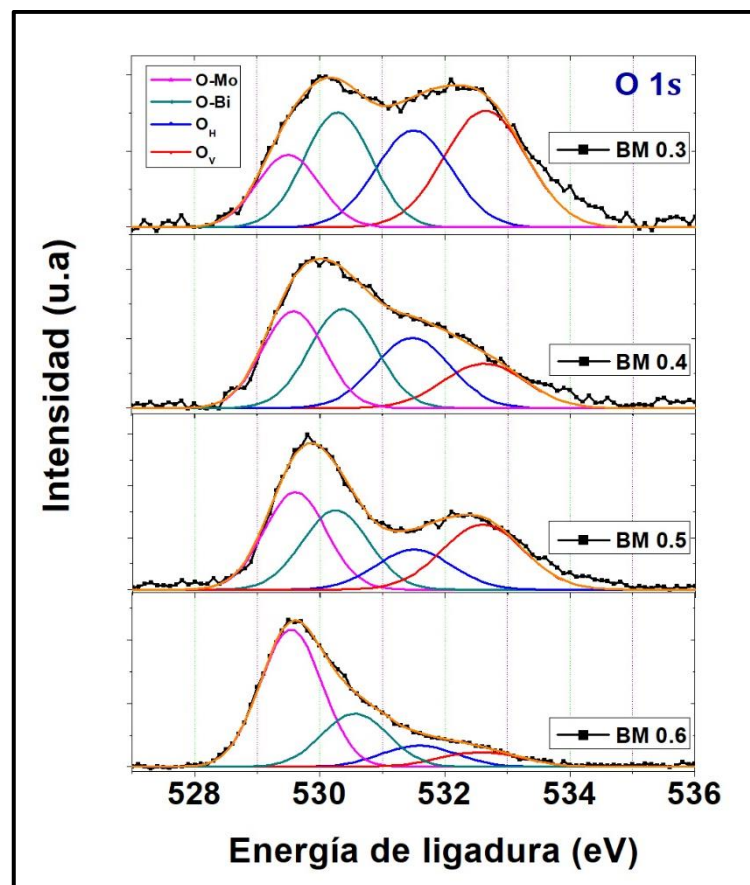


Figura 30. Espectro XPS de las muestras de Bi_2MoO_6 variando las concentraciones de Bismuto en la síntesis del material, los cuales presentan los espectros de O-Bi (rosa), O-Mo (verde), O_v (azul), OH(rojo).

En la figura 31 se puede observar un aumento lineal de los oxígenos enlazados a bismuto hasta una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{+3} , esta relación aumenta exponencialmente después de esta concentración, permitiendo observar una mayor cantidad de O-Bi. De acuerdo con lo encontrado anteriormente, el aumento de este tipo de oxígenos disminuye el efecto foto-electrocatalítico del material, lo cual se puede corroborar con la muestra a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{+3} que tuvo la menor fotocorriente de todo este grupo de muestras.

Respecto a los oxígenos situados en vacancias (O_v) la relación es inversa con los oxígenos enlazados a bismuto (O-Bi), en función a la concentración de bismuto en la síntesis, siendo este tipo de oxígenos los que disminuyen el efecto foto-electrocatalítico, es decir que a menor cantidad de este material hay una mejora en la fotocorriente, por lo que se puede encontrar un óptimo a una concentración de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{+3} , se denota 2 regiones, la primera a menores concentraciones de bismuto, donde el aumento de los oxígenos de vacancia produce un efecto negativo siendo contrarrestados por la disminución de los oxígenos enlazados a

bismuto, en la segunda hay un aumento considerable de O-Bi que produce la disminución de la fotocorriente y que la disminución de los O_v no pueden contrarrestar el otro efecto. A partir de esta gráfica se puede relacionar el material que tuvo una mayor fotocorriente (BM 0.4 = 0,4 mol L⁻¹ de Bi⁺³ en la síntesis) con respecto al balance de O_v y O-Bi dentro del material. Además, se puede relacionar una disminución de los oxígenos superficiales (O_H) con respecto al aumento de concentración de bismuto en la síntesis, habiendo una diferencia a la concentración de 0,5 mol L⁻¹ de Bi⁺³, si mantenemos la teoría de que a mayor cantidad de este tipo de oxígeno (O_H) hay una mejora en la fotocorriente podemos obtener los siguientes casos: a 0,3 mol L⁻¹ de Bi⁺³ hay un máximo de estos oxígenos y un mínimo de los oxígenos enlazados al bismuto (O-Bi) entonces se podría esperar tener una mayor fotocorriente, pero se obtiene un máximo de oxígenos situados en la vacancia (O_v) a esta concentración, lo cual hace disminuir su fotocorriente; a 0,5 mol L⁻¹ de Bi⁺³ hay un aumento significativo de O_H esto permitiría que mejore su fotocorriente además tiene una menor cantidad de O_v pero tiene un aumento de O-Bi, lo cual no permite tener la máxima fotocorriente. Con respecto a BM 0.6 tiene 2 características que los hace ser el peor de todos los foto catalizadores de este grupo; tiene la mayor cantidad de O-Bi y la menor cantidad de O_H de todas las muestras.

A partir de lo mostrado en las gráficas anteriores se puede deducir qué tipo de oxígeno tiene un mayor efecto en la fotocorriente del material: $O\text{-Bi} > O_v > O_H$.

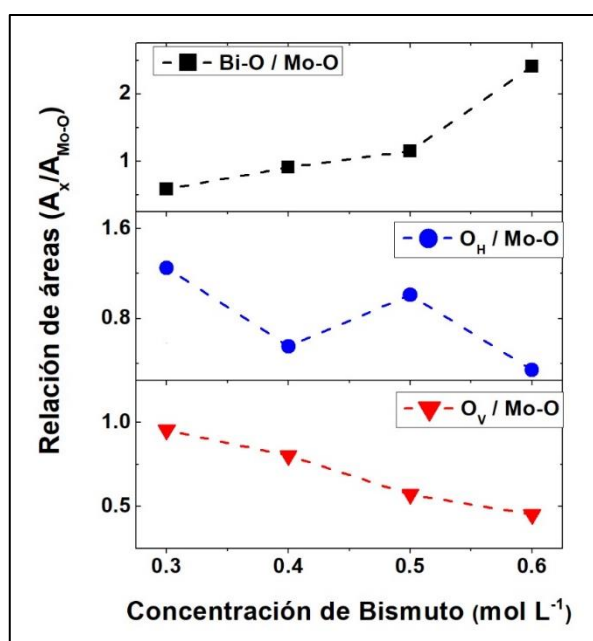


Figura 31. Relación de áreas de los picos XPS de O-Bi/O-Mo, O_v /O-Mo (a) y O_H /O-Mo (b) a partir de la variación de Bismuto en la síntesis.

f. Eficiencia de Inyección de huecos

Las corrientes mostradas en la figura 32, mantienen la tendencia, donde el material con una máxima fotocorriente posible (25 mA) es la que tiene una concentración de $\text{Bi}^{+3} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ en el proceso de síntesis, y la de menor corriente es la que contiene mayor concentración de Bismuto en la estructura.

Cuando se evalúa el $n_{\text{inyección de huecos}}$ en la variación de concentración de Bi^{+3} en la síntesis (figura 33), se encuentra que la mejor eficiencia es a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ quedando en segundo lugar ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$), siendo este último el que mejor respuesta en fotocorriente dio tanto en agua como en sulfito. La eficiencia de inyección de huecos nos indica que porcentaje del máximo de corriente se está aprovechando del material, entonces depende del máximo de fotocorriente que produzca el material, teniendo en cuenta esto, podemos saber que el material con la mayor fotocorriente aún puede llegar a tener una mayor corriente si se le modifica con algún material, el cual podría llevarlo a obtener corrientes de hasta 25 mA si se llega a un 100% de eficiencia, mientras que el que tiene una mayor eficiencia de inyección en el análisis de ahora (figuras 32 y 33) puede tener como máximo 20 mA (figura 32).

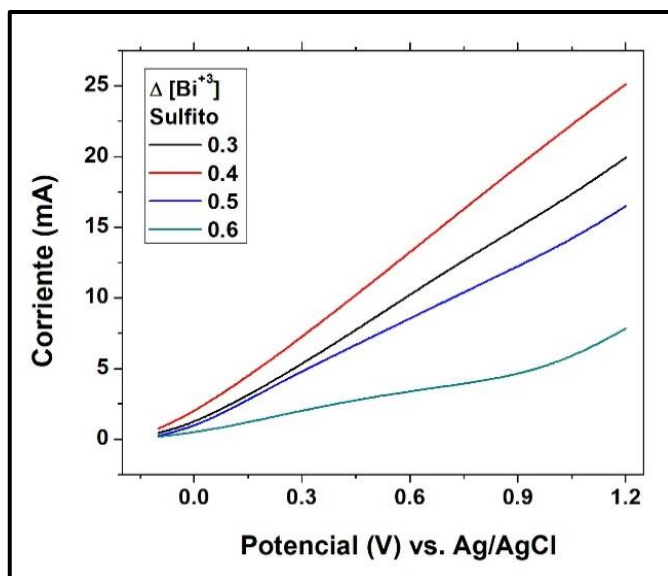


Figura 32. Voltametría de barrido lineal de la película de Bi_2MoO_6 en solución de Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a 100 mV s^{-1} en un rango de potencial de $-0,1 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $\text{pH } 7$.

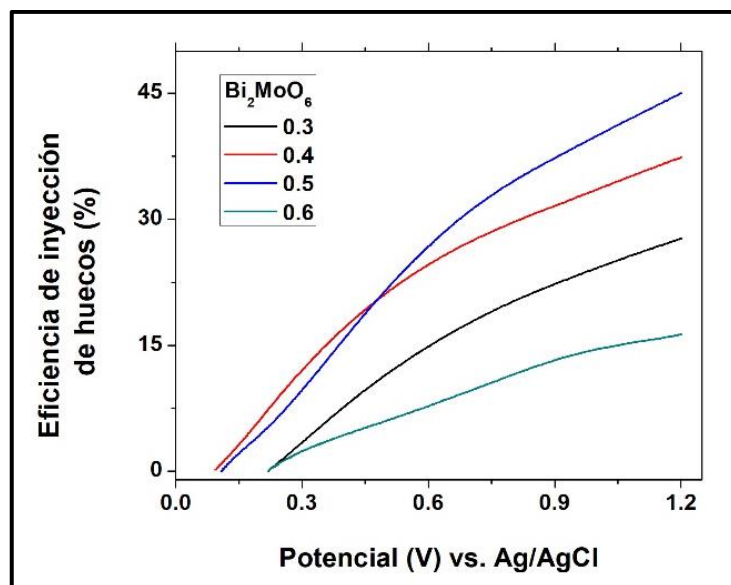


Figura 33. Eficiencia de inyección de huecos de la película de Bi_2MoO_6 en función de la variación de concentración de bismuto en la síntesis.

g. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia se realizaron en una solución de NaSO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ con un buffer de pH 7 de fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}/\text{HPO}_4^{-2}$) como electrolito en un rango de frecuencia de 30 KHz – 0,1 Hz con una amplitud de $\pm 10 \text{ mV}$, utilizando el potencial de circuito abierto, utilizando las medidas en oscuridad y con luz led de 365 nm.

Se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica para medir la transferencia de carga que sucede en la interfase del material con el electrolito al momento de incidir una fuente de luz sobre la superficie del material, para poder obtener los datos de resistencia (R_{ct}), capacitancia (C), y el elemento de fase constante (CPE), para ello se diseñó un circuito equivalente (figura 34) para modelar las medidas de las gráficas de Nyquist (figura 35) se realizaron dos tipos de circuito, uno sin efecto de la luz (oscuro) y otro con efecto de la luz de 365 nm.

De acuerdo con el análisis de EIS (gráficas de Nyquist) se puede encontrar el valor de la capacitancia de un material en función de su impedancia, a partir de la siguiente ecuación:

$$Z(\text{Capacitor}) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ec. 21}$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular (s^{-1}) y C es la capacitancia en Faradios.

Además, se pueden obtener valores de una pseudo-capacitancia a partir de los valores que

se obtienen de la impedancia del elemento de fase constante (CPE):

$$Z(CPE) = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2f$ es la frecuencia angular (s^{-1}), Y_0 es el parámetro que explica la capacitancia, difusión o resistencia de un material en unidades de ($Mho s^n$ o $F s^{(1-n)}$) y que depende fuertemente del valor n , si $n=1$ se comporta como un capacitor, si $n=0,5$ se comporta como un elemento difusor de Warburg, si $n=0$ es una resistencia.

Estos circuitos están compuestos de dos zonas, la primera que compone el bulk del material, está compuesto por la resistencia de transferencia de carga del bulk a los estados superficiales (R_{ct1}) y una zona Pseudo-capacitiva formada por el elemento de fase constante (CPE), este elemento está compuesto por " Y_0 " y un exponente " n " que explican la formación de portadores de carga que hay en el material bulk (siempre que se comporte como un capacitor), en el caso de la investigación los valores de " n " son mayores a 0,83, mientras más cercano a 1 el CPE se asemeja a un capacitor, la segunda zona está compuesta por la resistencia a la transferencia de carga de los estados superficiales a la solución electrolítica (R_{ct2}) y la capacitancia (C) relacionado a la acumulación de portadores de carga en los estados superficiales además se observa la aparición de un elemento de Gerischer cuando se trabaja con incidencia de luz, provocado por la reacción de sulfito luego de interaccionar con los huecos¹⁵⁵ (originados en la excitación de los electrones por la luz) de la superficie del Bi_2MoO_6 , y por ultimo esta la resistencia de la solución (R_s) que se mantiene constante en los experimentos porque depende de la conductividad de la solución electrolítica¹⁵⁶.

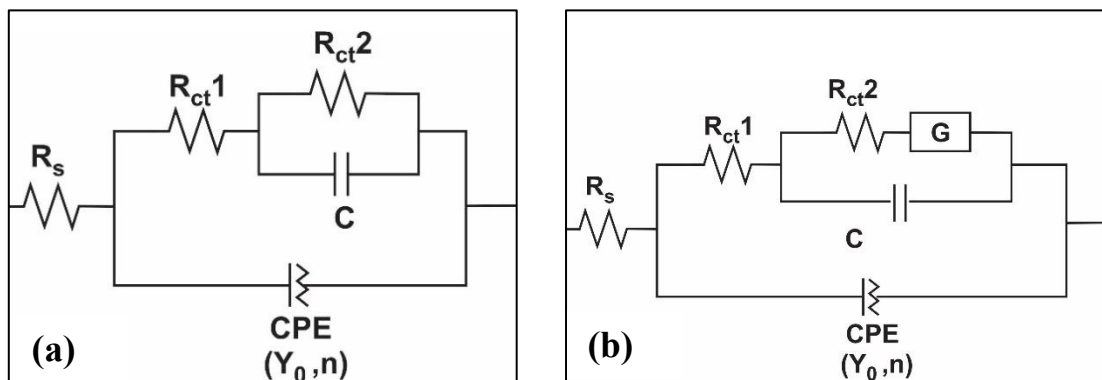


Figura 34. Diseño de circuito efectuado en las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) de las películas de Bi_2MoO_6 sin luz (a) y con luz (b) en solución de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1} .

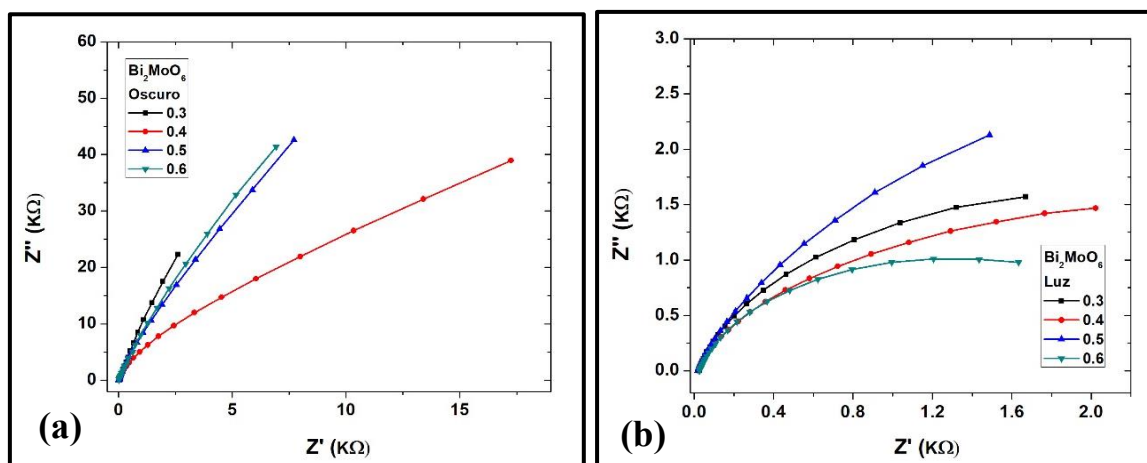


Figura 35. Gráfico de Nyquist de las películas de Bi_2MoO_6 variando la concentración de Bismuto en la síntesis, sin luz (a) y con luz de LED de 365 nm (b) en solución de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1} .

En la figura 36(a) se pueden observar los cambios de resistencia del bulk ($R_{ct} 1$) que ocurren cuando está en oscuridad y al ser iluminado por la fuente de luz, se observa que la resistencia en oscuridad va incrementándose (de 4 K Ω hasta 130 K Ω) al aumentar la concentración de Bi^{+3} en la síntesis, eso indica que en el bulk la inserción de mayor presencia de Bi^{+3} produce un aumento de la resistencia del material (menor electrocatálisis), cuando la incidencia de luz está presente baja toda estas resistencias y tiene un máximo de resistencia a una concentración de Bi^{+3} de 0,4 mol L^{-1} , pero solo es una variación de 1 K Ω entre las muestras cuando esta con luz. Los cambios de resistencia que ocurren dentro de la zona de los estados superficiales (figura 36 (b)), $R_{ct} 2$, muestran un gran diferencia en las resistencias que se obtiene en la oscuridad, donde el valor mínimo en los materiales se encuentra a una concentración de Bi^{+3} de 0,4 mol L^{-1} , siendo los cambios de 718 K Ω (máximo) a 104 K Ω (mínimo), luego se va incrementando con una mayor concentración de bismuto, cuando incide la luz, baja fuertemente la resistencia hasta un valor de 0,8 K Ω , siendo el valor más bajo para la concentraciones de Bismuto de 0,4 y 0,5 mol L^{-1} , en las cuales se tienen las mejores fotocorrientes.

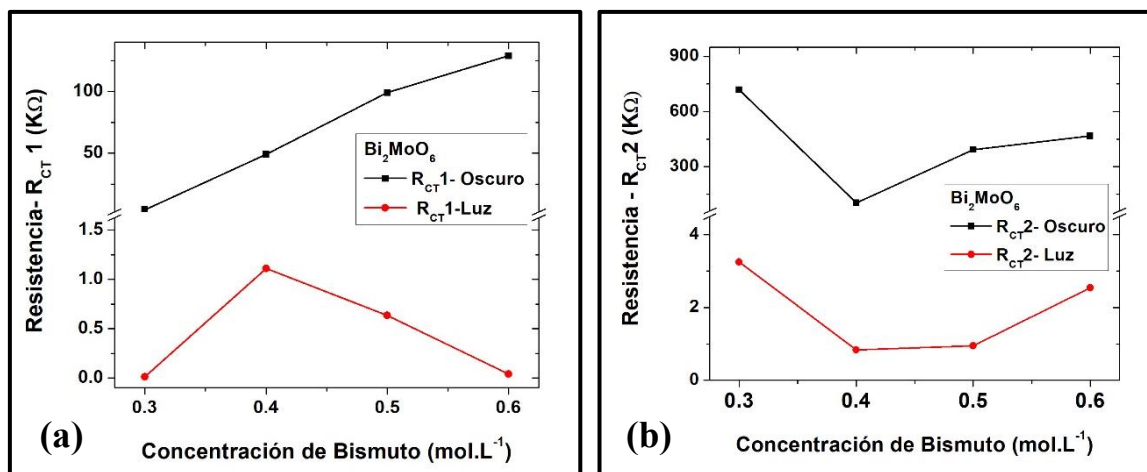


Figura 36. Resistencias de transferencia de carga 1 (a) y 2 (b) en función a la concentración de Bismuto en la síntesis con luz (línea roja) y sin luz (línea negra), de acuerdo al circuito del sistema de impedancia electroquímico.

Cuando se evalúa el mayor valor de capacitancia producida (figura 37), se puede determinar que en la oscuridad es para una concentración de 0,4 mol L⁻¹ de Bismuto, lo que explicaría que hay una mayor cantidad de portadores de carga presentes dentro del material, lo cual mejora al momento que la luz incide, donde aumenta considerablemente esta capacitancia (de 19 F en oscuridad , hasta los 94 F), esto también permite obtener otro dato a considerar¹⁵⁶, que el material sintetizado con una concentración de Bi⁺³ de 0,6 mol . L⁻¹ presenta una menor resistencia que la de 0,3 mol L⁻¹ de Bi⁺³ (figura 36(b)), lo que supondría una mejor fotocorriente, pero tiene la menor capacitancia de los materiales sintetizados, lo cual indica que tiene la menor producción de portadores de carga dentro del grupo de materiales sintetizados, por lo cual su fotocorriente es una de las más bajas. Dentro del análisis de impedancia también se encontraron valores correspondientes a un elemento que se genera en presencia de luz (figura 38), el elemento de Gerischer^{157,158}, que relaciona una reacción electroquímica y una reacción química en simultaneo, proceso que se da entre el sulfito y los huecos generados en el semiconductor. Se observa que la constante de velocidad de esta reacción va disminuyendo al ir aumentando la presencia de Bismuto, indicando una disminución de la interacción del material (Bi₂MoO₆) con el sulfito al momento de atrapar los huecos que se genera al momento de la incidencia de la luz.

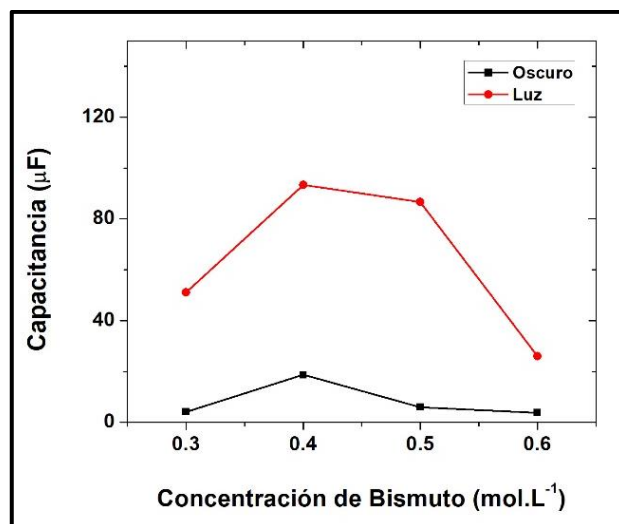


Figura 37. Capacitancia del sistema en oscuridad (línea negra) y con luz (línea roja) en función a la concentración de Bismuto en la síntesis, de acuerdo al circuito del sistema de impedancia electroquímico.

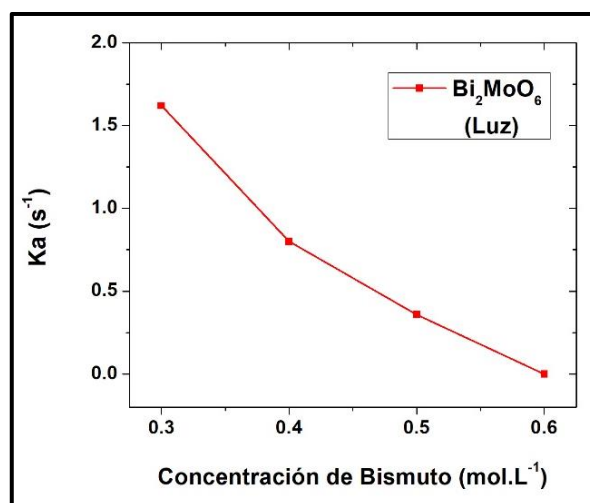


Figura 38. Constante cinética del elemento de Gerischer que aparece cuando hay presencia de luz (b) en función a la concentración de Bismuto en la síntesis, de acuerdo con el circuito del sistema de impedancia electroquímico.

h. Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)

El proceso de síntesis utilizado en el experimento después de hacer la inmersión y secado de la película, es llamado el método de autocombustión, el cual es un método modificado del Pechini en donde se produce una reacción redox entre el citrato (agente reductor) y el nitrato (agente oxidante) presente en el xerogel (gel seco), en el proceso de calcinación, donde los complejos formados por la degradación del citrato unidos al centro metálico combustionan

gracias a la presencia de nitratos, esta autocombustión es regulada por la presencia de amoníaco en la solución precursora. Esta técnica tiene la ventaja de ser fácil de preparar, sin tener muchas etapas de preparación, donde se puede tener control de la estequiometría y dopajes en el producto final^{159,160}.

De acuerdo a la figura 39 de TGA-DSC (en ambiente oxidante) realizado al xerogel de la solución precursora (secada a 60 °C durante 2 h) se pueden observar 5 zonas de pérdida de masa (TGA), la primera de 40-127 °C con una pérdida de 7 % de la masa inicial, debido a la pérdida de agua y amoníaco presente en la estructura¹⁶¹, en la segunda zona (127-178 °C) hay una pérdida del 16 % de la masa producto de la transformación de los compuestos orgánicos y la posterior formación de los complejos organometálicos de Bi⁺³ y el Mo⁺⁶, además por el DSC se observa un pico exotérmico a 148 °C producto de esta reacción de complejación, pudiendo tener como subproducto la liberación de agua¹⁶², la tercera zona (178-184 °C) es de gran variación de masa (29%) en esta región ocurre la pirólisis de los complejos organometálicos¹⁶³ (pico exotérmico grande a 184,6 °C, DSC) ayudado por las reacciones de autocombustión que se da entre el citrato- nitrato y amoníaco -nitrato, la cual tiene productos como el CO₂ y N₂O y H₂O¹⁶⁴. La cuarta zona de 184 – 414 °C tiene una pérdida de masa del 8 % en la cual se van formando los óxidos intermediarios del material final, y la degradación de los nitratos presentes que se van liberando gases derivados del nitrógeno (NO₂) y oxígeno¹⁶⁵ además hay la presencia de un pico exotérmico a partir del DSC a 237,5 °C producto de la degradación de este, y por último la quinta zona (414-520 °C) donde se pierde un 3 % de masa, en la cual sucede la cristalización completa del material o algún cambio de fase, entonces al llevar la película a 550 °C se permite obtener una mejor cristalinidad¹⁶¹, la variación total de peso hasta los 600 °C fue de 63 % respecto al peso inicial.

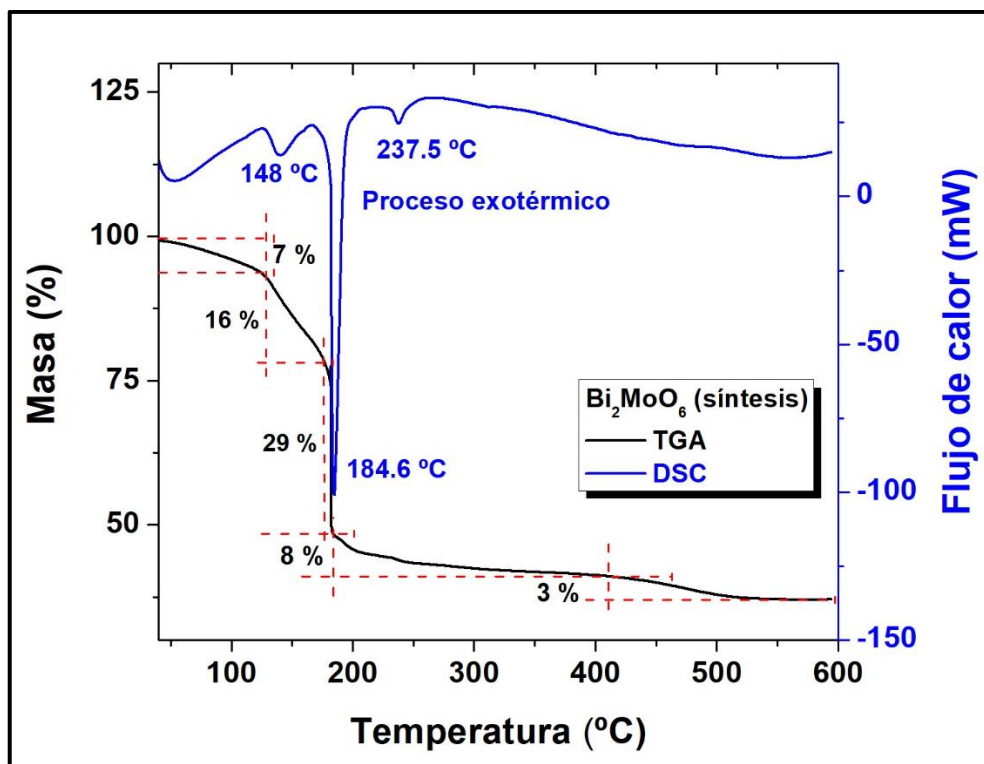


Figura 39. *Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) de la síntesis de película de Bi_2MoO_6*

12.1.4. Evaluación de la fotocorriente en función del pH y la longitud de onda aplicada (λ).

a. Voltametría cíclica.

Se utilizó una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, en la cual se varió el pH a 1 y 7 además de la longitud de onda de la fuente de luz pasando de 365 nm a 440 nm, con los parámetros de síntesis que produjeron mayor fotocorriente para la estructura de Bi_2MoO_6 (HNO_3 : 30%, NH_3 : 10 %, $[\text{Bi}^{+3}]$: $0,4 \text{ mol L}^{-1}$), siendo la figura 40 la que muestra las diferencias de la fotocorriente en función del pH y la longitud de onda. Se observa que la fotocorriente a un pH ácido cae fuertemente de 9,3 mA a 1,3 mA, ya que produce puntos de recombinación sobre la superficie de este material, mientras que al aumentar la longitud de onda también disminuye la fotocorriente esto es debido a la energía de banda prohibida del material que se encuentra cercano a la radiación UV, mientras que cuando se desplaza la longitud de onda al infrarrojo baja fuertemente. Se realizaron estas pruebas en pH ácido debido a que la heteroestructura final $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ tiene una mayor actividad fotoelectrocatalítica en pH ácido, lo cual analizando por separado el material nos muestra una actividad inversa.

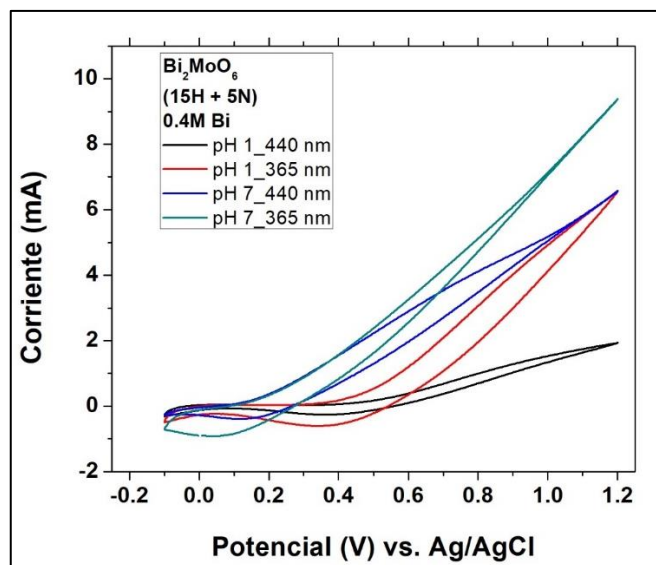


Figura 40. Voltametría cíclica de las películas de Bi_2MoO_6 utilizando diferentes longitudes de onda y pH a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

b. Cronoamperometría

Se realizó la cronoamperometría utilizando la película de Bi_2MoO_6 de mayor fotocorriente a pH 1, aplicando un potencial de referencia de $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) a diferentes longitudes de onda en una transición de prendido y apagado de 60 s, para observar su comportamiento en función a la variación de λ (nm). La figura 41 muestra que a 365 nm se alcanza una mayor fotocorriente, pero tiende a disminuir con el tiempo (poca estabilidad) debido al medio ácido, luego al aumentar la longitud de onda empieza a disminuir, siendo la caída más fuerte en el rango de 410 a 440 nm, luego se da una disminución suave hasta llegar a 520 nm donde a partir de ahí no presenta fotoactividad. No se observa fotocorriente a partir de 520 nm debido a la energía asociada a esta lámpara no es la suficiente para movilizar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción y permitir la formación de una corriente^[166] de carga en el sistema.

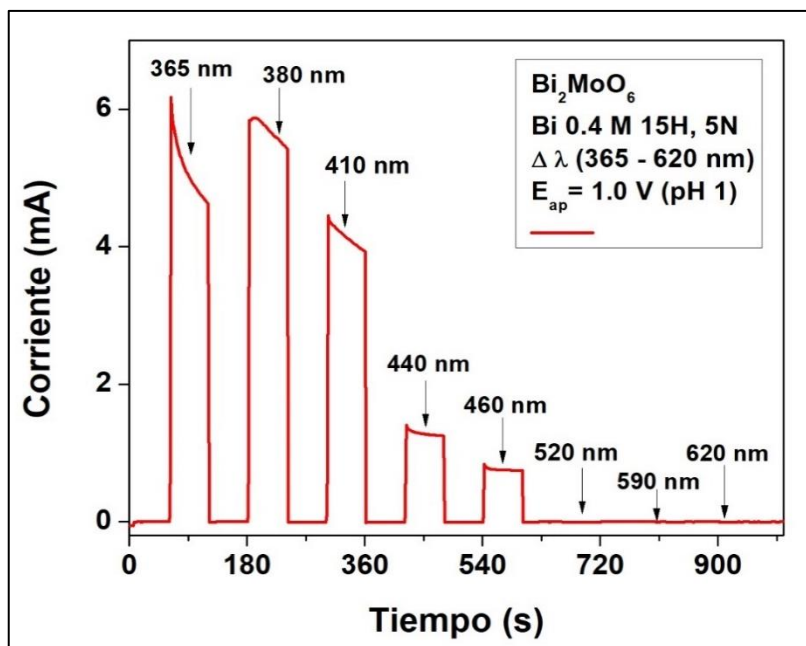


Figura 41. *Cronoamperometría de las películas de Bi_2MoO_4 utilizando diferentes longitudes de onda a pH 1, aplicando un potencial de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) en una solución de KNO_3 0,1 mol L⁻¹.*

12.1.5. Conclusiones (síntesis de Bi_2MoO_6)

Las películas de Bi_2MoO_6 presentaron una mejora en la fotocorriente al aumentar la concentración de ácido nítrico (30%), amoníaco (10%) y concentración de bismuto (0,4 mol L⁻¹), evaluando todo a una longitud de onda de 365 nm y pH 7, siendo estos últimos parámetros con los que mejor fotocorriente se obtiene (9 mA).

12.2. Síntesis de BiVO_4

Se realizó la síntesis utilizando un porcentaje de ácido nítrico (30 % v/v), concentración de bismuto y vanadio de 0,25 mol L⁻¹ en la solución precursora manteniendo la concentración de ácido cítrico a 10 % m/v. produciendo una solución de color azul producto de la formación del ion VO_2^+ , mientras si se deja en mayor tiempo cambia a un color azul-verdoso producto de la presencia de V^{+3} en la mezcla con el ion antes mencionado.

a. Cronoamperometría

Se realizó la cronoamperometría utilizando la película de BiVO_4 a pH 1, aplicando un potencial de referencia de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) a diferentes longitudes de onda en una transición de prendido y apagado de 60 s, donde se observó su comportamiento en función de λ (nm). La figura 42 muestra que a 460 nm se alcanza una mayor fotocorriente, pero tiende a disminuir a 520 nm siendo la caída más fuerte en este rango (460-520 nm)

llegando corrientes cercanas a cero cuando se pasa de 520 nm hacia adelante (baja fotoactividad). No se observa fotocorriente a partir de 520 nm debido a la energía asociada a esta lámpara no es la suficiente para movilizar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción y permitir la formación de una corriente de carga en el sistema^[167], además longitudes menores a 460 nm con tendencia al UV producen un efecto de fluorescencia^[168] en el material producto de una mayor recombinación de los portadores de carga (e^- y h^+) en la superficie del material.

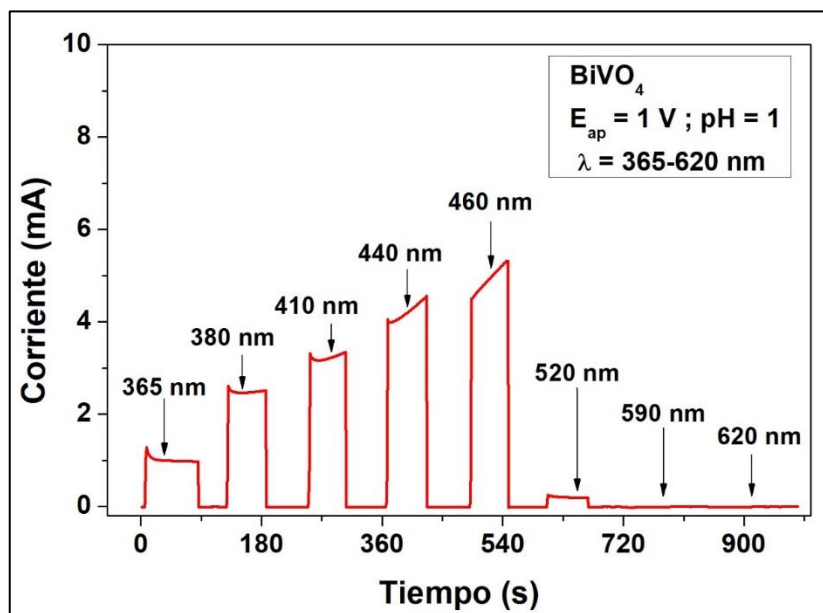


Figura 42. Cronoamperometría de las películas de BiVO_4 utilizando diferentes longitudes de onda a pH 1, aplicando un potencial de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}) en una solución de KNO_3 0,1 mol L^{-1} .

b. Espectroscopía de dispersión Raman

La **figura 43** muestra los picos a 117 cm^{-1} y a 202 cm^{-1} que pertenecen a los modos vibracionales de traslación y rotación respectivamente del fonón de toda la estructura. La otra zona distinguible es la que contiene los picos a 317 cm^{-1} y 360 cm^{-1} que forman los modos vibraciones de flexión asimétrica (A_g) y simétrica (B_g) respectivamente de la estructura tetraédrica (VO_4^{3-}), finalmente la zona donde aparecen los picos de 703 cm^{-1} y 823 cm^{-1} que pertenecen a los modos vibracionales de tensión asimétrica y simétrica del enlace V-O del tetraedro^[169].

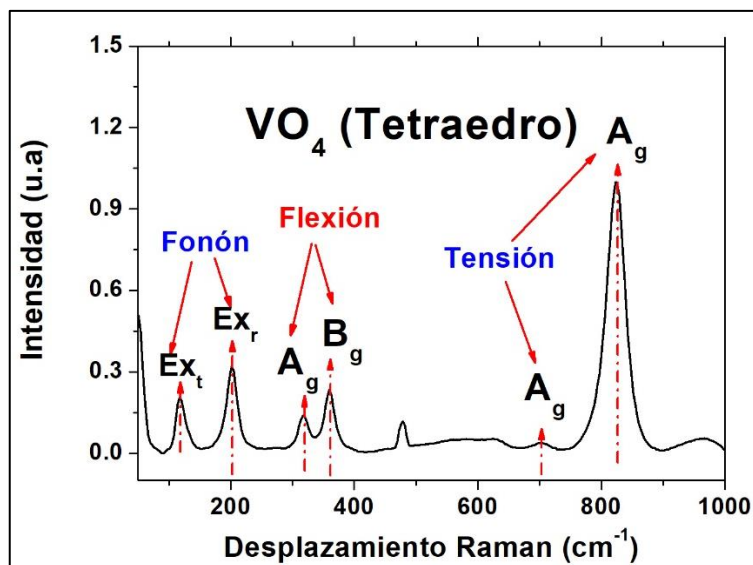


Figura 43. Espectro de dispersión Raman de la película sintetizada de BiVO_4 .

c. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

Se realizó la microscopía electrónica de la muestra de BiVO_4 con concentraciones de Mo^{+6} y $\text{Bi}^{+3} = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$, porcentaje de ácido nítrico de 30 % (v/v) y de ácido cítrico de 10 % (m/v) respectivamente. La superficie de la película tiene (figura 44) estructuras submicrométricas con formas irregulares y planares producto de la coalescencia del material debido al proceso de autocombustión que genera temperaturas instantáneas muy altas, además se muestra el mapeo de los elementos presentes en la superficie (figura 45) donde se observa una distribución homogénea de Bi y V sobre la superficie de la película. En la tabla 8 se encuentra los porcentajes de los elementos presentes en el material, donde el estaño y silicio están presentes debido al vidrio FTO, mientras que el molibdeno y vanadio están presentes en un bajo porcentaje, debido a su baja cantidad de masa con respecto al vidrio. La relación molar de Bi/V es 1,3, esta es mayor a la relación estequiométrica (el valor es 1 para BiVO_4), este ligero aumento implica que la presencia de vanadio ha disminuido en el proceso de síntesis o el tratamiento térmico.

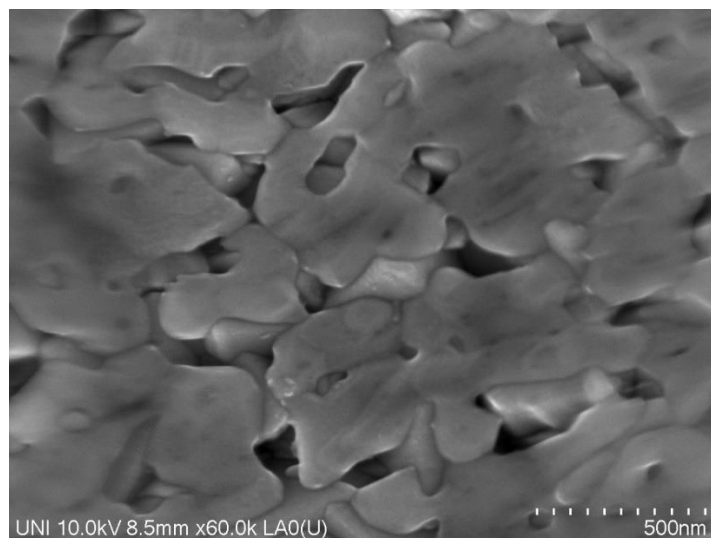


Figura 44. Microscopía electrónica de barrido de la película de BiVO_4

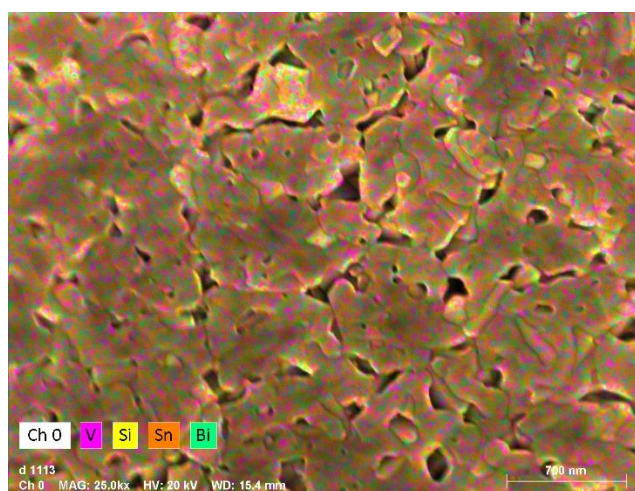


Figura 45. Mapeo elemental de la superficie de la película de BiVO_4

Tabla 8. Porcentaje elemental de la película de BiVO_4

Elemento	% Atómico	Error ($\pm$)
Estaño	46,98	1,55
Oxígeno	38,93	0,70
Silicio	7,87	0,11
Bismuto	3,50	0,23
Vanadio	2,71	0,06

12.3. Síntesis de la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Para la síntesis de la película, se utilizó la solución con la mejor fotocorriente obtenida por parte de la estructura de Bi_2MoO_6 y se mantiene la solución precursora de BiVO_4 .

12.3.1. Evaluación del pH.

Se realizó la evaluación de la fotocorriente de la heteroestructura a pH neutro y ácido, no se evaluó en pH básico por la estabilidad del molibdeno en ese medio (lixiviación de iones MoO_4^{2-} que pasarían a la solución acuosa).

a. Cronoamperometría

Se realizó la cronoamperometría utilizando la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ para evaluar la mayor fotocorriente a pH 7 (figura 46) y pH 1 (figura 47) en función a la longitud de onda de la lámpara aplicada, utilizando como potencial de referencia de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}) a pH 1 y 0,8V vs Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}) a pH 7 en transiciones de prendido y apagado de 60 s.

La figura 46 muestra que a 440 nm se alcanza la mayor fotocorriente (10,3 mA), pero tiende a disminuir siendo la caída más fuerte en el rango de 460 a 520 nm llegando a corrientes cercanas a cero cuando se pasa de 520 nm hacia adelante (baja fotoactividad). No se observa fotocorriente a partir de 520 nm debido a la energía asociada a esta lámpara no es la suficiente para movilizar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción y permitir la formación de una corriente de carga en el sistema, además longitudes menores a 440 nm con tendencia al UV producen un efecto de fluorescencia en el material (como en el caso del BiVO_4 , debido a que esta presenta en la estructura) producto de una mayor recombinación de los portadores de carga (e^- y h^+) en la superficie del material pero tiende a disminuir con el tiempo (poca estabilidad).

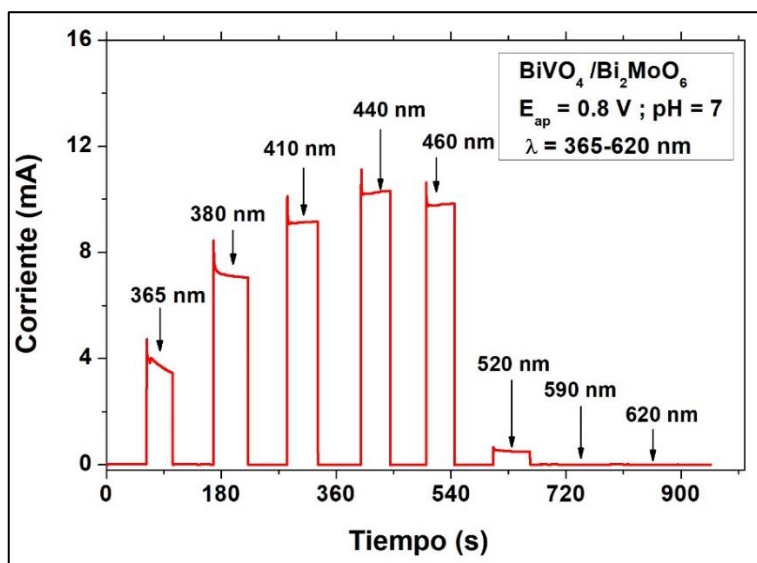


Figura 46. Cronoamperometría de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ utilizando diferentes longitudes de onda a pH 7, en una solución de KNO_3 0,1 mol L^{-1} .

La figura 47 muestra el estudio a pH ácido (pH 1) de la heteroestructura, manteniendo la

misma tendencia que la figura 46, donde la longitud de onda optima es 440 nm, la diferencia radica en el aumento considerable de fotocorriente ($I_{\text{máx}} = 16,5 \text{ mA}$) en todas las longitudes de onda, además que comparado con los materiales por separado (figura 25 y 26) que tienen baja fotocorriente a este pH, esto puede deberse a la sinergia de la heteroestructura, debido a que los bordes de banda se alinean (figura 48) de tal forma que pueden generar una mayor producción de huecos en la superficie, aumentando así la fotocorriente, esto se debe a la aplicación de un voltaje que produce una separación de portadores de carga, los electrones van hacia el vidrio FTO de la película y los huecos hacia la superficie^[170].

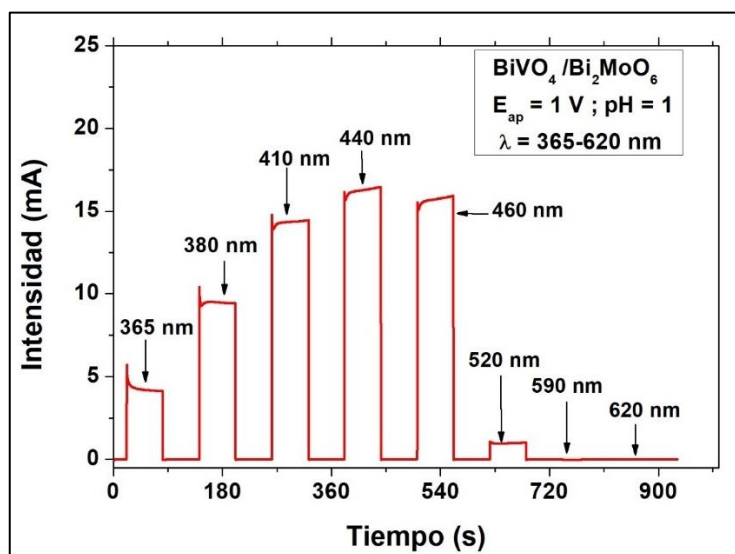


Figura 47. Cronoamperometría de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferentes longitudes de onda a pH 1, en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

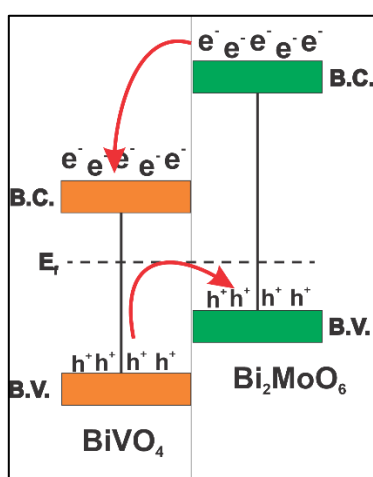


Figura 48. Esquema de la interacción entre los bordes de banda de la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

b. Voltametría cíclica

La figura 49 muestra el comportamiento de las películas de BiVO_4 y la heteroestructura en función del pH aplicando la fuente de luz de 440 nm, produciendo una alta fotocorriente al disminuir el pH (25,6 mA a 1,2V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹)) con la heteroestructura, en cambio cuando se evalúa solo el BiVO_4 el orden se invierte, siendo el pH neutro el que mejor fotocorriente produce, debido que a pH ácido, la solución aumenta su fotocorrosión, algo que se inhibe en la conformación de heteroestructura.

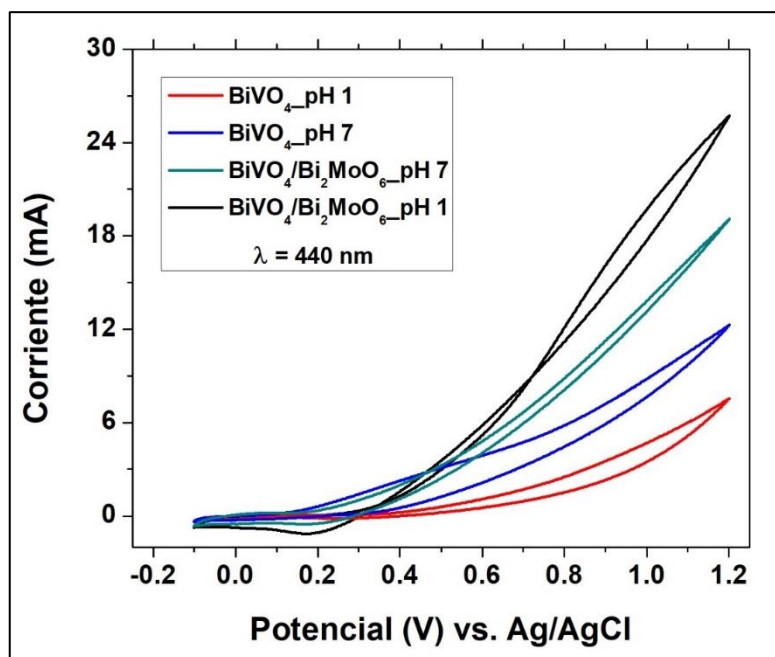


Figura 49. Voltametría cíclica de las películas de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a diferentes longitudes de onda y pH a 100 mV s^{-1} en una solución de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

c. Estabilidad de la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Las medidas de fotocorriente (figura 50) producida por la heteroestructura aplicando un potencial de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) a pH 1, con intervalo de 60 s en la transición de prendido y apagado de la fuente de luz, durante 20 min, muestra que la corriente cae de 20,5 mA a 19,7 mA (4% de caída de corriente) lo que indica una alta estabilidad en ese rango de tiempo.

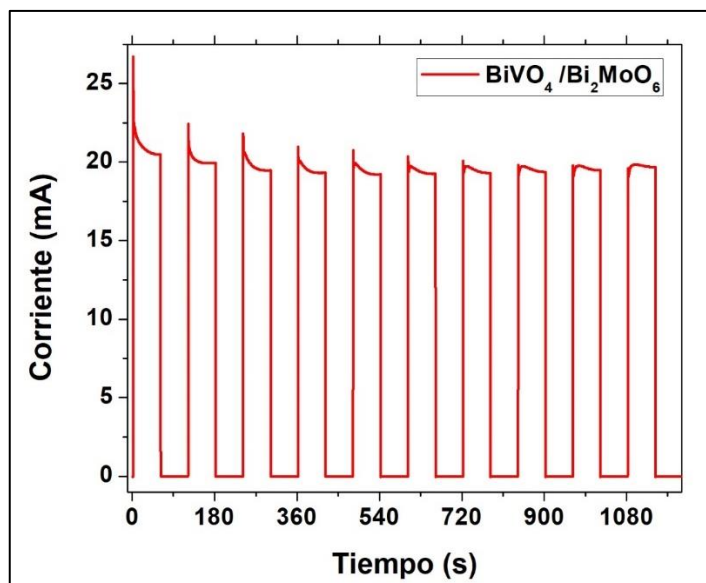


Figura 50. Fotocorrientes transitorias en on-off de las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ utilizando el LED a 440 nm a pH 1, aplicando un potencial de 1,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}) en una solución de KNO_3 0,1 mol L^{-1} .

d. Difracción de rayos X de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Las películas de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ se depositaron mediante dip-coating, los cuales fueron comparadas en la figura 51.

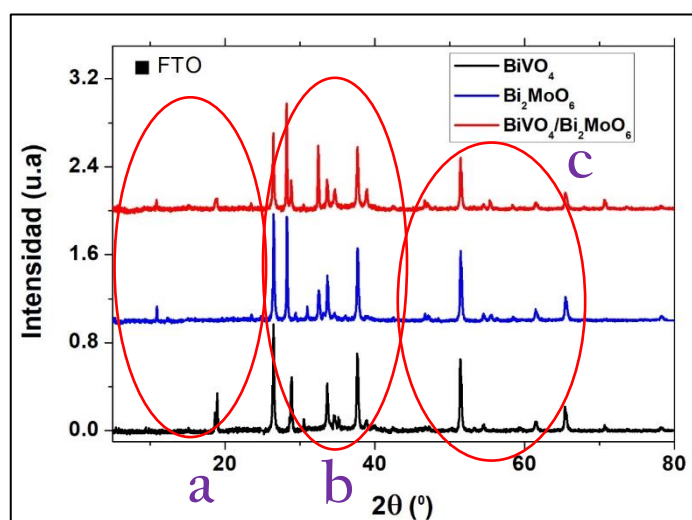


Figura 51. Difracción de rayos X de las muestras de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

La caracterización mediante difracción de rayos X muestran tres zonas características (a, b, c) de la figura 51, siendo la primera zona (figura 51-a) la que muestra planos de la estructura inicial de BiVO_4 (color **negro**)^[136] y de la estructura final Bi_2MoO_6 (color **azul**), siendo los planos **[020]** y **[111]** presentes en la heteroestructura final pertenecientes a la última capa (Bi_2MoO_6) y el plano **[011]** perteneciente a la primera capa (BiVO_4).

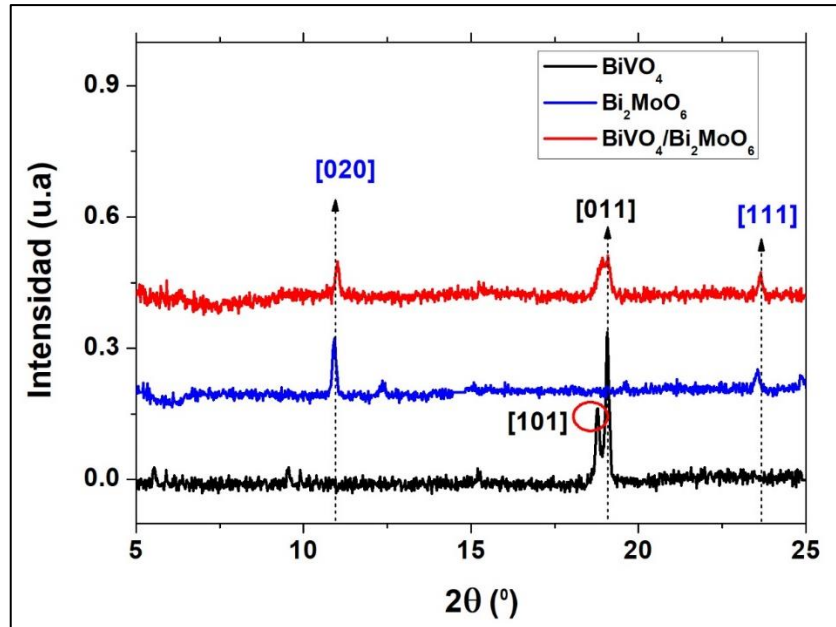


Figura 51-a. Difracción de rayos X en ángulos bajos de las muestras de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y la heteroestructura de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

La figura 51-b muestra en la difracción de la heteroestructura planos de los dos compuestos que contiene, por un lado, los planos [131], [200] y [060] que pertenecen a Bi_2MoO_6 y finalmente los planos [112],[004] y [200] que pertenecen al BiVO_4 . Además, se puede observar la desaparición de planos cristalinos de los compuestos iniciales en la heteroestructura, dentro de ellos podemos encontrar los planos que pertenecen a la estructura $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ([112], [040] de color verde) además de los planos [020] (primera capa), [022] y [151] (ultima capa). Por otro lado, la relación de intensidades de los planos [131]: [200] en la heteroestructura es menor (1,68) a la de la película de Bi_2MoO_6 (3,36) es decir que en el proceso de crecimiento de la película de molibdato de bismuto sobre la de vanadato de bismuto produce un aumento de las caras cristalinas [200].

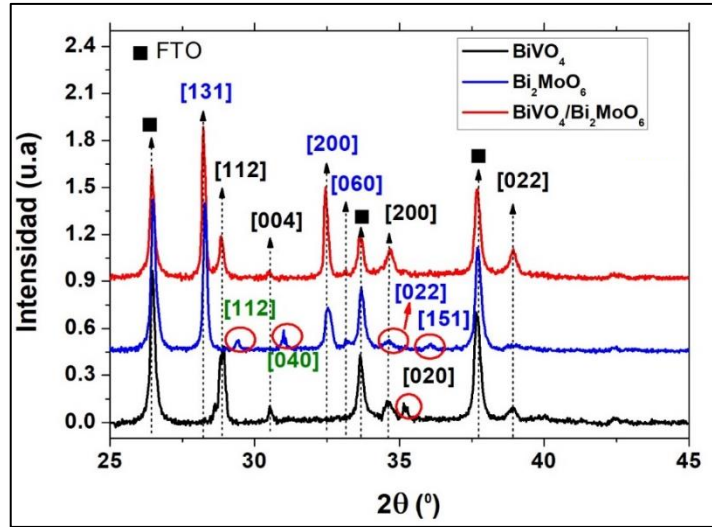


Figura 51-b. Difracción de rayos X en ángulos medios de las muestras de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y la heteroestructura de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

La figura 51-c muestra los planos finales de la heteroestructura que en su mayoría son de la película de Bi_2MoO_6 (planos [202],[260],[331],[262]) siendo la predominante en esta zona de la muestra.

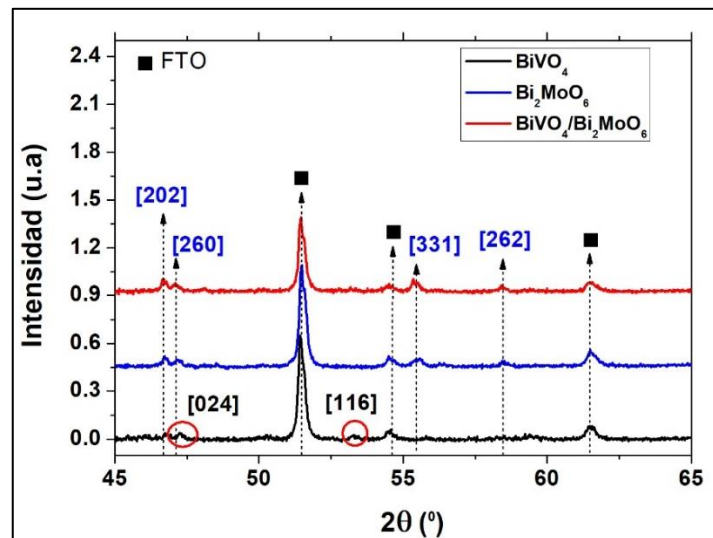


Figura 51-c. Difracción de rayos X en ángulos altos de las muestras de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y la heteroestructura de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

e. Espectroscopía de dispersión Raman.

Se realizó la espectroscopía de la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ que permite observar (figura 52) que la mayoría de los picos son de la base de BiVO_4 y que solo el pico a 273 cm^{-1} pertenece a la superficie de Bi_2MoO_6 , esto es debido a que en la heteroestructura de acuerdo

con la figura 53 hay zonas que exponen la estructura del vanadato, permitiendo ser identificada por la espectroscopía de dispersión Raman.

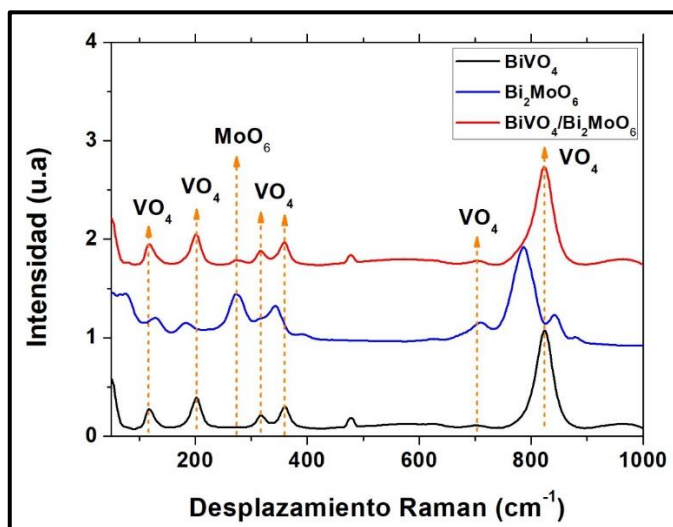


Figura 52. Espectros de dispersión Raman de las películas sintetizadas de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$.

f. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

La figura 53 muestra la morfología de la superficie de la heteroestructura, manteniendo la forma hexagonal la capa de molibdato y la coalescencia de las partículas de vanadato en el fondo del material, se observa unas hendiduras producto de la fisura del material luego del tratamiento térmico.

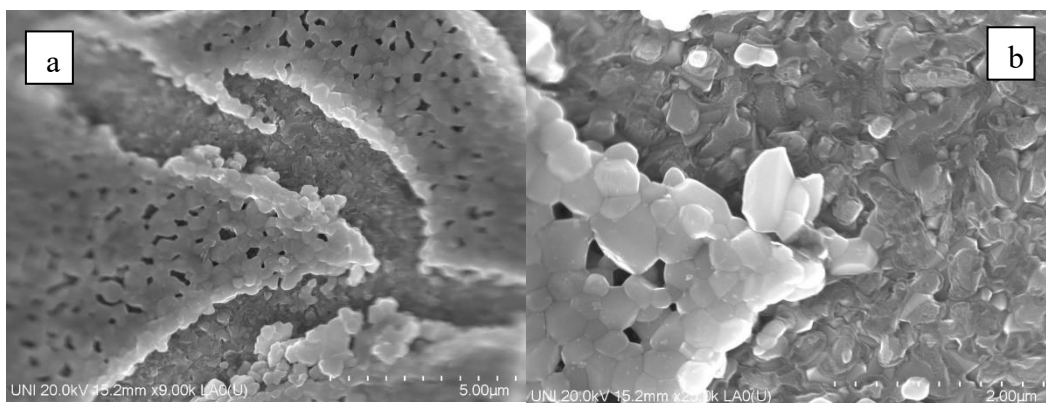


Figura 53. Microscopía electrónica de barrido de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ a una magnificación de 9k (a) y 15k (b).

La figura 54-a muestra dos zonas diferenciadas por el color del mapeo, los cuales se pueden separar en la figura 54-b y c siendo el mapeo de molibdeno (figura 54-b) la confirmación que la estructura que esta sobre la hendidura es de molibdato y la que está presente en el

fondo de la hendidura es la de vanadato (figura 54-c). La tabla N.º 9 muestra los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la heteroestructura, siendo el de menor presencia el vanadio, y de mayor presencia el bismuto (por ser el elemento que se repite en las dos estructuras unidad).

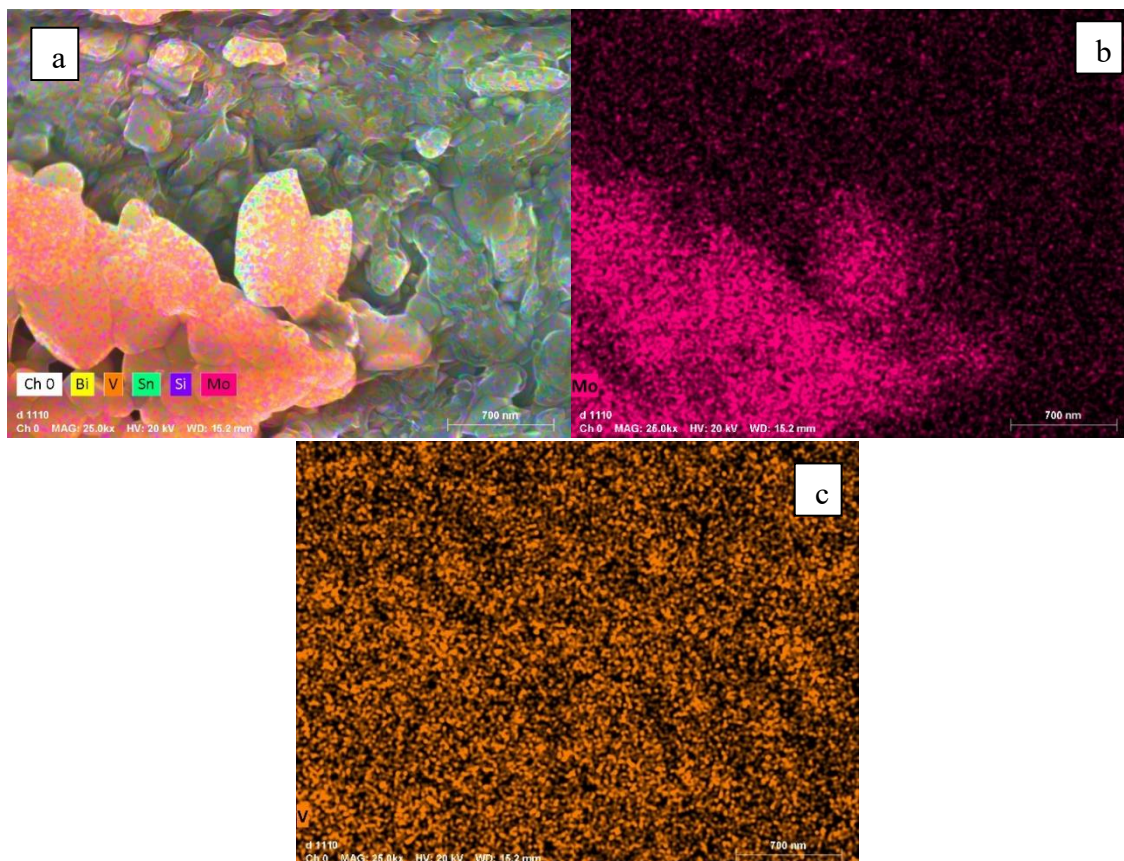


Figura 54. Mapeo elemental de la superficie de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ diferenciado en (a) solo molibdeno, (b) solo vanadio y (c) el total de elementos.

Tabla 9. Porcentaje elemental de la película de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$

Elemento	% Atómico	Error ($\pm$)
Estaño	63,64	1,51
Bismuto	14,49	0,64
Molibdeno	10,30	0,26
Silicio	7,68	0,09
Vanadio	3,89	0,06

12.3.2. Conclusiones (síntesis de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$)

Las películas de BiVO_4 presentaron una mejor fotocorriente a pH 7 a una longitud de onda de 460 nm, pero al producirse la heteroestructura ($\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$) cambian estos parámetros generándose una mejora a pH ácido (1) a una longitud de onda de 440 nm obteniéndose una fotocorrientes de 20 mA. La estabilidad del material se determinó mediante cronoamperometría de *on-off*, también se mostró una disminución de la fotocorriente del 4 % después de 20 min.

CÁTODO

CuBi₂O₄/Cu₂O

13. METODOLOGÍA (CuBi₂O₄/Cu₂O)

13.1. Síntesis de las Películas Delgadas de CuBi₂O₄/Cu₂O

a. Etapa 1: Síntesis de la película precursora de Bi₂O₃

La primera parte consta en la electrodeposición de una película de Bi₂Se₃ a partir de una solución de Bi₂O₃ 5 mmol L⁻¹, HNO₃ 7% (v/v), SeO₂ (5 mmol L⁻¹) en medio acuoso, utilizando como electrodo de trabajo: vidrio FTO, contraelectrodo: DSA (placa de titanio recubierto de IrO_x y RuO_x) y un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) (KCl sat.), el potencial aplicado en la síntesis fue de -0,1 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹), utilizando una variación de carga eléctrica (Coulomb (C)) para evaluar a tres tipos de películas (B1 (-1,5 C), B2 (-3,0 C), B3 (-4,5C)) , finalmente se realizó el tratamiento térmico a 600 °C durante 2 h para obtener la película de Bi₂O₃ se puede observar todo el proceso en la figura 55.

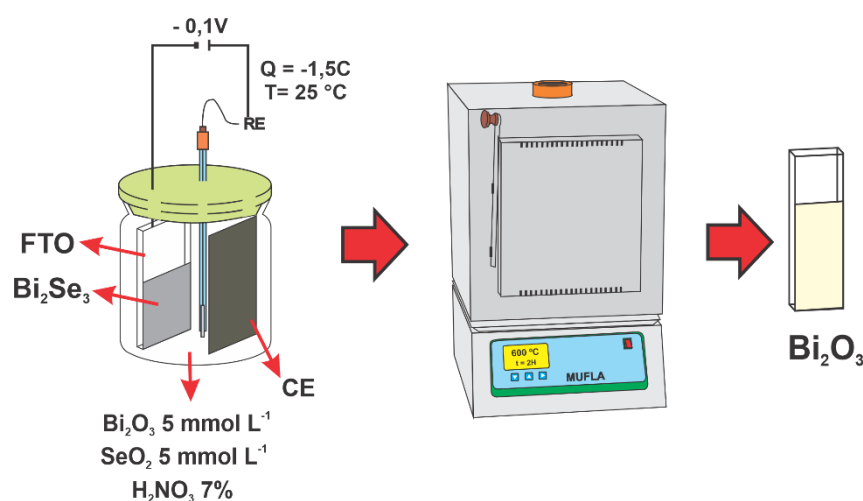


Figura 55. Esquema del proceso de síntesis de la película de Bi₂O₃.

b. Etapa 2: Electrodeposición de la película de Cobre metálico

Sobre la película de Bi₂O₃ sintetizada previamente se realizó la electrodeposición de cobre metálico a partir de una solución electrolítica de CuSO₄.5H₂O (20 mmol L⁻¹), CH₃COONa (40 mmol L⁻¹), a pH 1,5 (H₂SO₄) y Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) utilizando como contraelectrodo: DSA y electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) (KCl sat.), el potencial aplicado fue de -0,6 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹), hasta llegar a una carga de -2 C. Finalmente se realiza el tratamiento térmico a 600 °C durante 2 h para obtener CuBi₂O₄/CuO (ver figura 56).

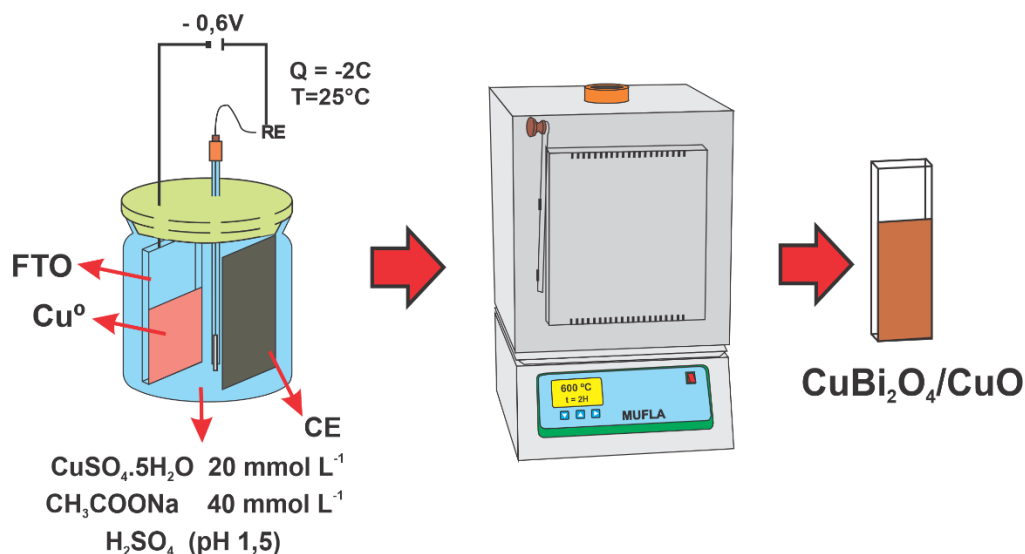


Figura 56. Esquema del proceso de síntesis de la película de $CuBi_2O_4 - CuO$

c. Etapa 3: Electrodeposición de Cu_2O sobre la superficie de $CuBi_2O_4-CuO$

La película previamente sintetizada de $CuBi_2O_4 - CuO$ fue sumergida en una solución electrolítica de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($0,02 \text{ mol } L^{-1}$), $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ($0,04 \text{ mol } L^{-1}$), manitol ($C_6H_{14}O_6$) $0,1 \text{ mol } L^{-1}$, a pH 12,6 (NaOH) a una temperatura de $55^{\circ}C$. El potencial aplicado para la electrodeposición de Cu_2O fue de $-0,4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl, $3,5 \text{ mol } L^{-1}$), realizando el recubrimiento hasta una carga total de $-0,6 \text{ C}$. formándose así la película de $CuBi_2O_4 - Cu_2O$ (semillas). El esquema de formación de la película se puede ver en la figura 57.

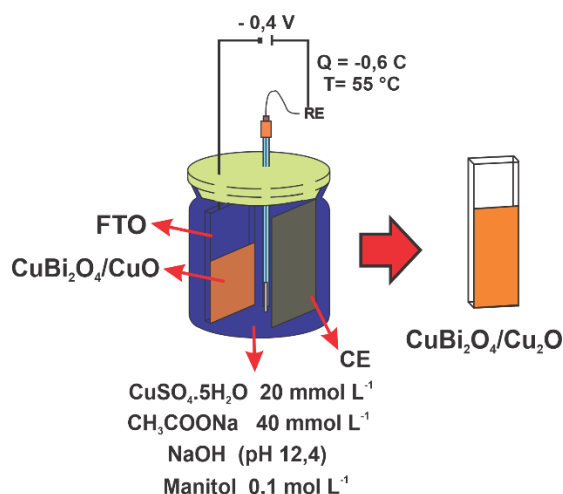


Figura 57. Esquema del proceso de síntesis de la película de $CuBi_2O_4 - Cu_2O(s)$

d. Etapa 4: Síntesis por baño químico de Cu_2O sobre la superficie de $CuBi_2O_4-Cu_2O$

El crecimiento por baño químico se realizó a partir de la solución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ($0,04 \text{ mol } L^{-1}$) y Na_2SO_3 ($0,2 \text{ mol } L^{-1}$) a pH 7,2 (utilizando NH_3 ó H_2SO_4) con agitación por 3 h, se forma una solución verde clara con una suspensión verde en la parte superior de la solución,

la cual es removida filtrándola, la solución verde que previamente se filtró es utilizada para el baño químico. La película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas) fue colocada dentro de la solución verde, el sistema está dentro de un frasco hermético para poder llevarlo a 90°C durante 3 h para el crecimiento de Cu_2O , finalmente se secó a temperatura ambiente (Ver figura 58).

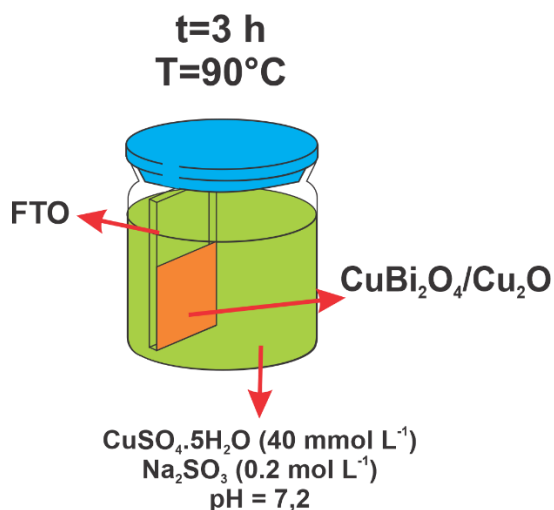


Figura 58. Esquema del proceso de síntesis de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}(c)$

13.2. Evaluación Fotoelectrocatalítica

Para el estudio de la fotocorriente producida con los fotoelectrodos sintetizados ($\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$), se realizaron las pruebas en una celda que estaba compuesta por un contraelectrodo DSA, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl , 3,5 mol L^{-1}) y una solución de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , como fuente de luz se utilizaron LEDs de las siguientes longitudes de onda: 365, 380, 410, 440, 460, 520, 590, 620 y 660 nm, todos de 50 W de potencia y un simulador solar AM 1,5G de 300 W. Los análisis por voltametría lineal se realizaron utilizando un rango de potencial de 0 a -0,6 V vs. Ag/AgCl (KCl , 3,5 mol L^{-1}), con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} aplicando la irradiación de fuentes de luz LED antes mencionada, las soluciones utilizadas fueron saturadas con CO_2 (burbujeo de 20 min).

13.3. Evaluación de los productos de reacción de la reducción de CO_2

La foto-electroreducción de CO_2 fue realizada utilizando una celda electroquímica sellada herméticamente y presurizada a 1 atm de presión empleando las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ como electrodo de trabajo, un contraelectrodo DSA y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl , 3,5 mol L^{-1}), la celda tiene una ventana circular de cuarzo por donde se ilumina con un simulador solar 1,5 AM. La solución fue saturada con CO_2 durante 40 min antes de

realizar las reacciones, estas fueron realizadas durante 2 h en una celda presurizada a 1 atm con CO₂, para mantener la saturación del sistema (figura 59). El tipo de solución electrolítica fue variable para evaluar el efecto del electrolito, además también se evaluaron a diferentes pH y potenciales como el tipo de película utilizada. Se trabajó con un Potenciostato Galvanostato PG STAT 302 para la foto-electroreducción de CO₂.

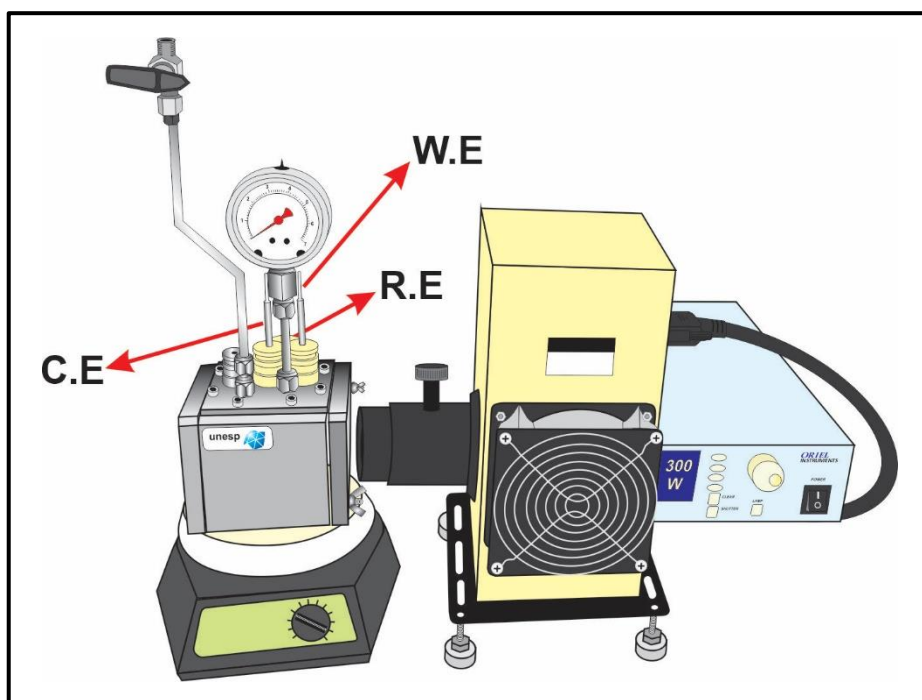


Figura 59. Reactor utilizado en el proceso de foto-electroreducción de CO₂.

13.4. Determinación cromatográfica (GC) de los productos de reacción

Se utilizó un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC-2010 (Japón, 2009), con detector de ionización de llama (FID). La metodología utilizada se basa en la toma de muestras (alícuotas de 3 mL) cada 15 y 30 min, posteriormente se realizó la cromatografía gaseosa para determinar las concentraciones de metanol y acetato de metilo que se producen en las diferentes condiciones de trabajo. El tratamiento de la muestra se realizó mediante la técnica de extracción SPME (Micro-extracción en fase sólida) utilizando una fibra recubierta con Carboxeno / Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), para ello se calienta la muestra en un vial hermético a 65 °C durante 7 minutos, luego se introduce una microjeringa y se satura la fibra con el vapor durante 5 minutos, finalmente es inyectada dentro del Cromatógrafo de gases. El análisis por cromatografía se realiza utilizando una columna cromatográfica Restec Stabilwax de 30 m, con un diámetro interno de 0,25 mm y 25 µm de espesor, se utilizó

nitrógeno como gas de arrastre con un flujo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y la temperatura del inyector y detector fue de $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la columna fue calentada a $57 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego fue incrementada a $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una razón de $45 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

14. RESULTADOS Y DISCUSIONES

a. Difracción de rayos X

Mediante la electrodeposición de Cobre metálico sobre la película de Bi_2O_3 se depositó una película precursora de CuBi_2O_4 . Mediante DRX (figura 60) se observa la transformación del material inicial (Bi_2O_3), (plano [022] de color azul) y de una impureza de selenio ($\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$), un plano de la interfase de CuO ([111] color naranja) y finalmente la superficie que esta recubierta de Cobre metálico la cual aparece dos planos cristalinos : [111] y [200] de color rosado.

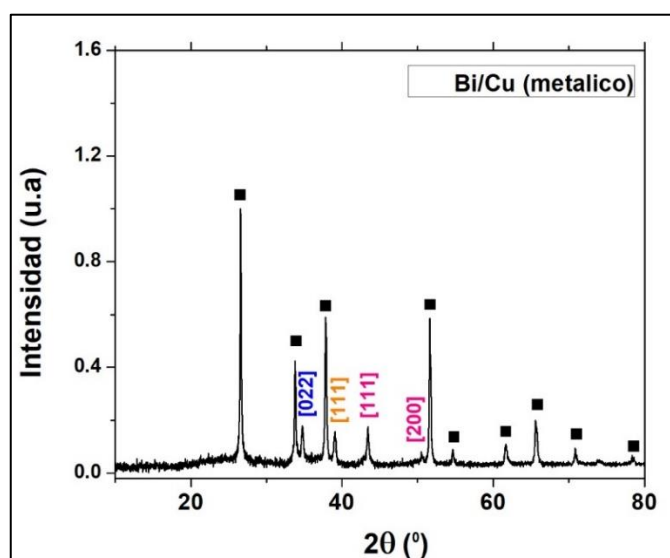


Figura 60. Difracción de rayos X de la película electrodepositada de Bismuto-Cobre antes del tratamiento térmico.

Las muestras electrodepositadas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ a partir del depósito de cobre metálico sobre una superficie de Bi_2O_3 y su posterior tratamiento térmico a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ muestran (ver figura 61) los planos cristalinos característicos de CuBi_2O_4 (color rojo) siendo los principales [200],[211], [220],[002] y [130]. Además, se observa la presencia de CuO (planos cristalinos de color naranja): [200],[111] y $[20\bar{2}]$, y finalmente se encuentran impurezas del precursor del Bi_2O_3 (Bi_2Se_3) en forma de $\text{CuBi}_2\text{Se}_4\text{O}_{12}$ ($\text{CuBi}_2(\text{SeO}_3)_4$ planos cristalinos de color azul) siendo los planos $[\bar{1}02]$ y [150].

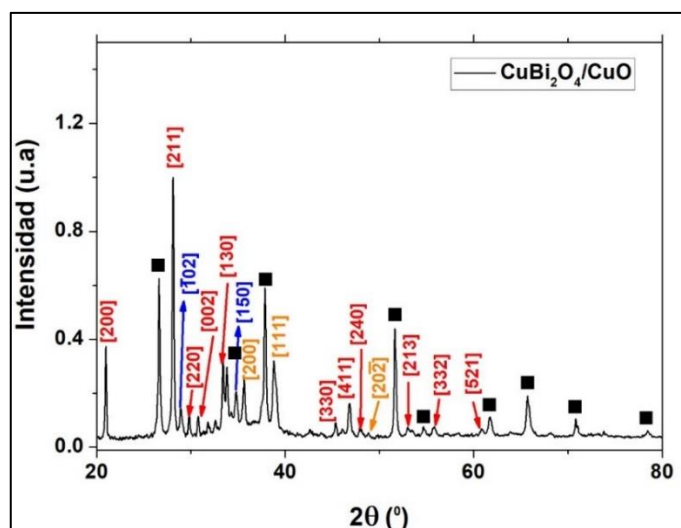


Figura 61. Difracción de rayos x de la muestra electrodepositada de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$

La determinación de la estructura cristalina de las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{CuO}$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ se muestran en la figura 62 observándose cambios de la estructura a través del proceso de síntesis, desde el cambio de fase de cobre metálico hasta la formación de bismutato de cobre y apareciendo los planos cristalinos del Cu_2O , lo cual finalmente evidencia la formación de la heteroestructura de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$.

La transformación de la estructura cristalina de cobre metálico sobre el óxido de bismuto después del tratamiento térmico a 600°C es notorio, formándose la estructura de CuBi_2O_4 tipo espinela, los planos [211], [220], [310] y [213] pertenecen a esta estructura (también llamada Kusachiita) que forma parte del JCPDF : 42-0334¹⁷¹. El exceso de cobre metálico electrodepositado (presencia de los planos [111] y [200] de acuerdo al JCPDS: 04-0836)¹⁷² es transformado en CuO (aparición de los planos $[11\bar{1}]$, [111] pertenecientes al JCPDS No. 48-1548)¹⁷³ debido a la temperatura utilizada. Este material está presente en la superficie de la heteroestructura, finalmente después de la electrodeposición de Cu_2O (la película presenta los planos [111] y [200] pertenecientes a la estructura cuprita de acuerdo al patrón JCPDS 78-2076)²⁴ el cobre de la superficie en forma CuO es transformado a Cu_2O por la acción del potencial aplicado y el tipo de solución utilizada como se observa en la figura 62, aún permanece el pico a $38,82^\circ$ que pertenece a CuO (plano [111]) posiblemente a la oxidación de alguna cara cristalina de la película de Cu_2O después de la síntesis en caliente.

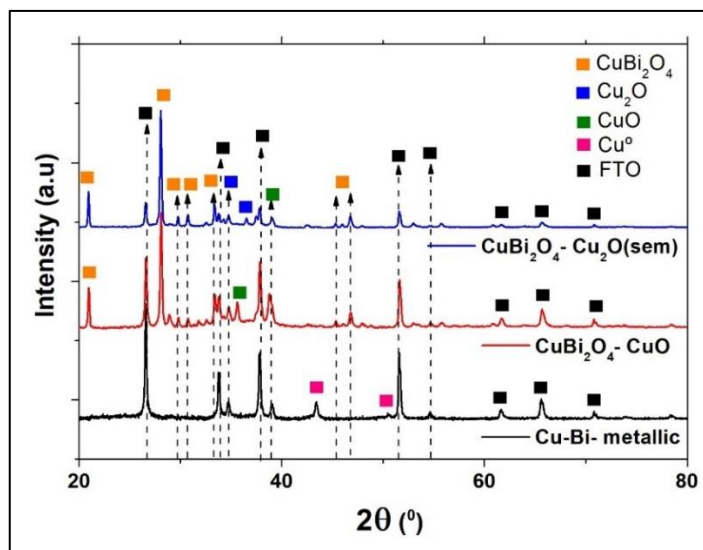


Figura 62. Difracción de rayos X de las muestras a diferentes etapas de síntesis de las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$.

La figura 63 muestra la comparación de las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (semillas) con la muestra electrodepositada de solo Cu_2O (semillas) y la sintetizada mediante crecimiento de baño químico (Cu_2O crecidas). Los planos [111] y [200] del Cu_2O son los característicos de la estructura de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (semillas) en esta etapa de la síntesis y se observa que mantiene esa proporción entre sus picos con respecto a la muestra que solo tiene Cu_2O electrodepositada mientras que la película de Cu_2O que fue sintetizada por baño químico tiene una mayor proporción del plano [111] respecto al plano [200]. La preferencia en el crecimiento de un plano respecto a otro es debido al pH en el proceso de síntesis, mientras que en el baño químico se utiliza un pH neutro (7,2), en la electrodeposición se realizó a pH básico (12,6), provocando que la relación de planos cristalinos [111]/[200] sea mayor en pH neutro que a pH ^{174,175}.

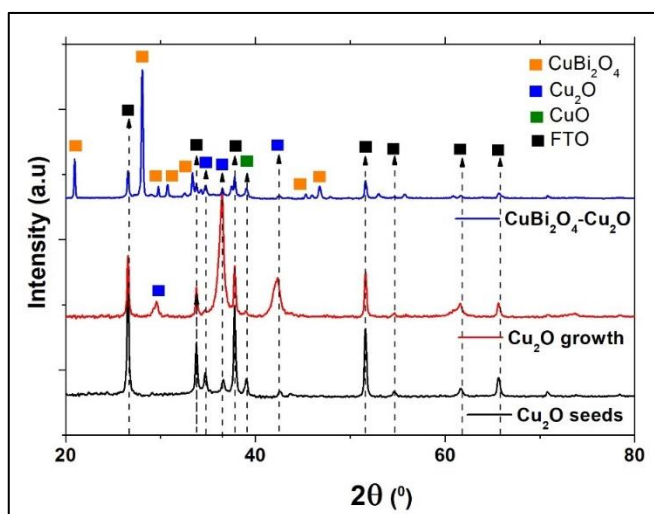


Figura 63. Difracción de rayos X de muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$, Cu_2O (semillas) Cu_2O (crecidas)

En la figura 64. se identifican las últimas fases de los materiales sintetizados en comparación del Cu_2O sintetizado con baño químico, destacando principalmente los cambios en los planos [111] y [200], se puede determinar que la relación de intensidades $I_{[111]}/I_{[200]}$ en la muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (semillas) es 2,66 y la de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (crecidas) es de 3,53 este aumento es debido al proceso de crecimiento sobre la superficie de semillas de Cu_2O , siendo determinante el pH de la solución para el favorecimiento del crecimiento de un plano sobre el otro al momento de formar la última capa de cuprita.

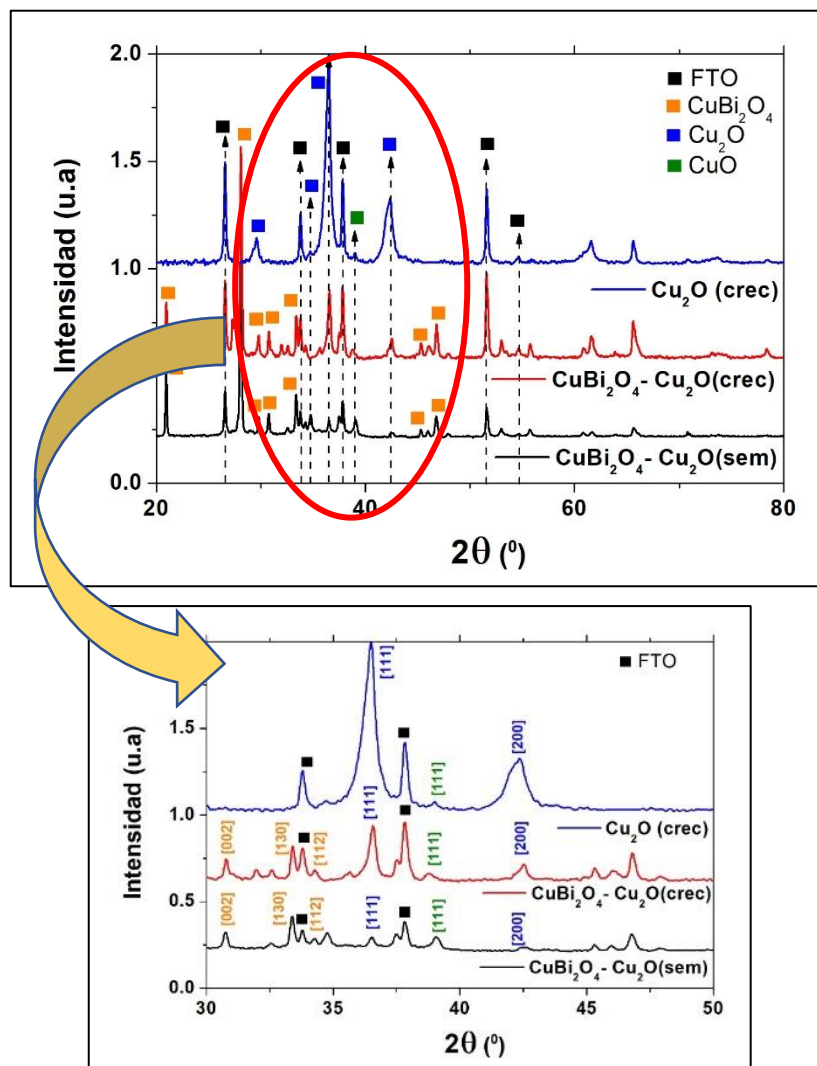


Figura 64. Difracción de rayos X de las últimas fases de síntesis del material en comparación a la muestra de Cu_2O crecidas por baño químico.

b. Espectroscopía de dispersión Raman.

El cobre metálico depositado sobre Bi_2O_3 es sometido a un tratamiento térmico a 600 °C,

formando la estructura de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{CuO}$, esta muestra fue analizada por espectroscopía de dispersión Raman (figura 65) encontrándose los picos asociados a dos tipos de estructuras: la primera es CuBi_2O_4 (picos de color rojo) siendo el primero a 73 cm^{-1} que pertenece a la flexión del romboedro formado por el ion bismuto (vibración B_{2g} , los picos 114 cm^{-1} y 249 cm^{-1} pertenecen a la traslación y rotación del plano CuO_4^{-6} respectivamente, el primero a través del eje Z (A_{1g}) y el segundo en forma opuesta entre ellos (A_{1g}) el pico a 394 cm^{-1} es asociado a la vibración por tensión del enlace Bi-O (A_{1g}), mientras que el pico 578 cm^{-1} es asociado a la vibración de todo el plano CuO_4 (*breathing*) A_{1g} y la segunda estructura es del CuO (picos de color azul) que presentan los picos a 283 cm^{-1} que pertenecen al movimiento de los átomos de oxígeno en la dirección del eje “Y” del plano (A_g), y 335 cm^{-1} (B_g) y 623 cm^{-1} (B_g) que también son movimientos de los átomos del oxígeno, pero en la dirección perpendicular (eje X y Z) del eje antes mencionado.

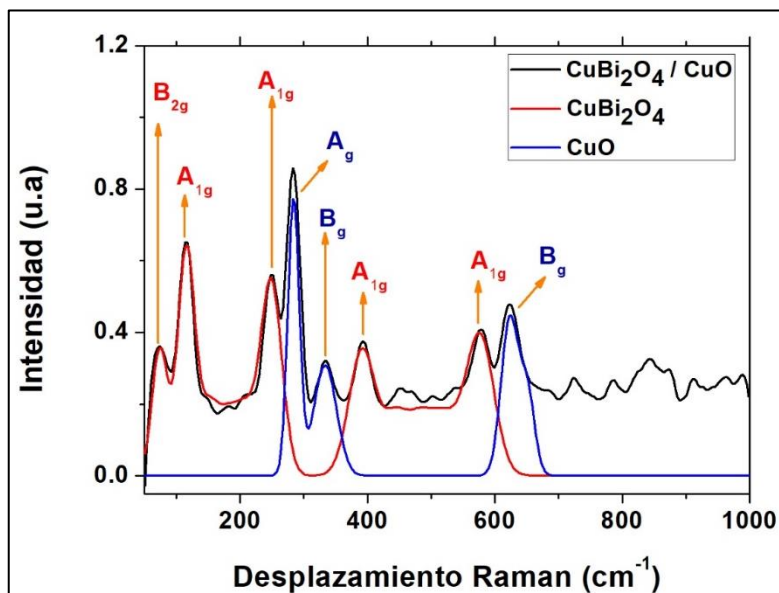


Figura 65. Espectro de dispersión Raman de la película sintetizada de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$.

La espectroscopía Raman de la figura 66 muestra los modos vibracionales presentes en las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ sintetizadas, variando la carga (coulomb) de la electrodeposición de Bi_2Se_3 , la codificación de estas muestras fue B-1 (-1,5 C), B-2 (-3,0 C), B-3 (-4,5 C). Los modos vibracionales de la estructura CuBi_2O_4 están presentes en las tres muestras (B_{2g} a 67 cm^{-1} , A_{1g} a 114 cm^{-1} y 249 cm^{-1} , A_{1g} at 394 cm^{-1} y 575 cm^{-1}) ¹⁷⁶, además se encuentran los modos vibracionales A_g a 283 cm^{-1} , B_g a 332 cm^{-1} y B_g a 623 cm^{-1} que pertenecen a la estructura tenorita del CuO ¹⁷⁷.

La variación de carga electrodepositada (-1,5C a -4,5 C) de Bi_2Se_3 genera una mayor o menor

presencia de CuBi_2O_4 con respecto a la formación de CuO , a menor carga electrodepositada, el pico a 283 cm^{-1} perteneciente al modo vibracional A_g del CuO es más intenso que el pico de 249 cm^{-1} que pertenece al modo vibracional A_{1g} del CuBi_2O_4 , mientras que a mayor carga (-4,5 C) las intensidades se invierten siendo el pico a 249 cm^{-1} perteneciente al CuBi_2O_4 el de mayor intensidad con respecto al pico a 283 cm^{-1} del CuO . Esta variación de intensidades es debido a la mayor cantidad de Bi^{+3} presentes en la estructura base de la película, la cual permite una mayor formación de CuBi_2O_4 después del tratamiento térmico con el cobre metálico, derivando a que la formación de CuO disminuya debido a que los iones Cu^{+2} son utilizados en la formación de la espinela, y lo que queda en exceso forme parte del CuO .

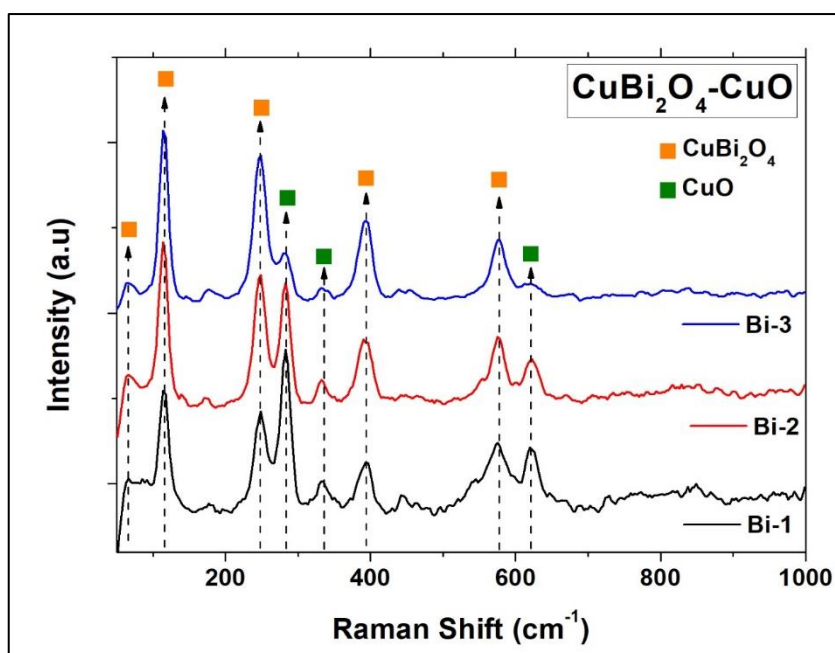


Figura 66. Espectroscopía Raman de películas de CuBi_2O_4 - CuO a diferentes cargas utilizadas en la electrodeposición de Bi^{+3} .

En la figura 67 se muestra la espectroscopía Raman de las muestras electrodepositadas de Cu_2O sobre la superficie de la estructura CuBi_2O_4 - CuO (que tienen diferentes tiempos de electrodeposición de Bi_2Se_3) los modos vibracionales del Cu_2O , ubicados en los números de onda a 86 cm^{-1} , 133 cm^{-1} , 205 cm^{-1} correspondientes a los fonones de simetría Γ_{25}^- , Γ_{15}^- , y $2\Gamma_{12}^-$, respectivamente¹⁷⁸ y a 620 cm^{-1} (modo vibracional Γ_{15}^-), también aparece el modo vibracional de la estructura de Cu-OH a 473 cm^{-1} debido a la presencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en la superficie del óxido¹⁷⁹, producto del medio fuertemente básico (pH 12,4) de la electrodeposición.

Los modos vibracionales de CuBi_2O_4 y CuO están presentes en los espectros de dispersión Raman, mostrando cambios en la disminución del pico de CuO a 283 cm^{-1} al aumentar la presencia de Bi^{+3} (de B-1 a B-3) llegando a desaparecer. Por otro lado, los picos de Cu_2O de la muestra B-1 son intensos (mayor presencia de CuO) pero al disminuir la presencia de CuO (muestra B-3) tienen una tendencia a disminuir su intensidad, debido a la reducción del CuO a Cu_2O durante la electrodeposición, transformándose y agregándose a la película ya formada de Cu_2O , esto se puede observar en la disminución del pico a 205 cm^{-1} al pasar de B-1 a B-3 y el aumento del pico a 249 cm^{-1} de CuBi_2O_4 , aumentando la presencia de la espinela como en la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{CuO}$.

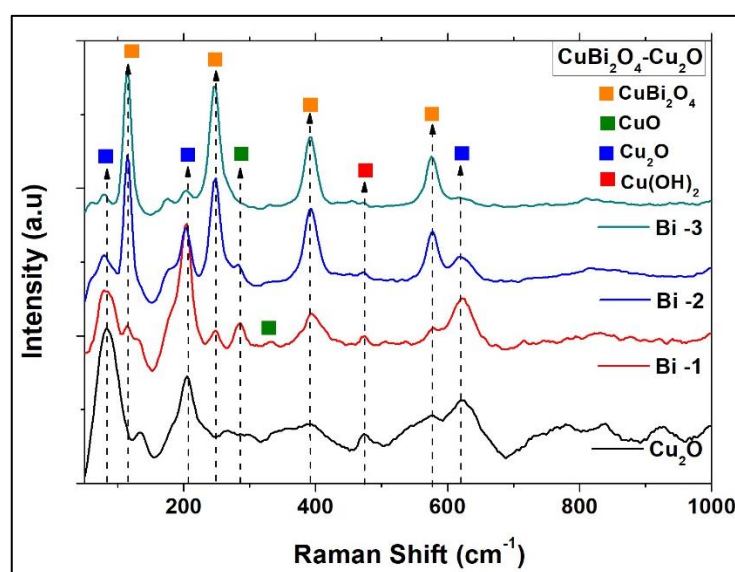


Figura 67. Espectroscopía Raman de películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ a diferentes cargas de electrodeposición de Bi^{+3} .

c. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros XPS asociados al Bi^{+3} se muestran en la figura 68, se observan las energías de ligadura de Bi 4f para las dos primeras etapas de síntesis, en primer lugar el Bi_2O_3 en el cual se obtienen las energías de 158,50 eV y 163,8 eV mientras que para la segunda etapa en la cual se sintetiza $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{CuO}$, se encuentra un desplazamiento a energías mayores^{135,180} (158,9 eV y 164,2 eV) obteniendo una variación de 0,4 eV, producto de la inserción de cobre en la estructura, indicando un claro desplazamiento de electrones de bismuto hacia el oxígeno o cobre de la estructura, además para las siguientes etapas no se evidencia la presencia de bismuto debido a que el aumento de las capas de Cu_2O en la síntesis final no permite obtener datos de la estructura base de bismuto, debido a que esta caracterización es principalmente superficial.

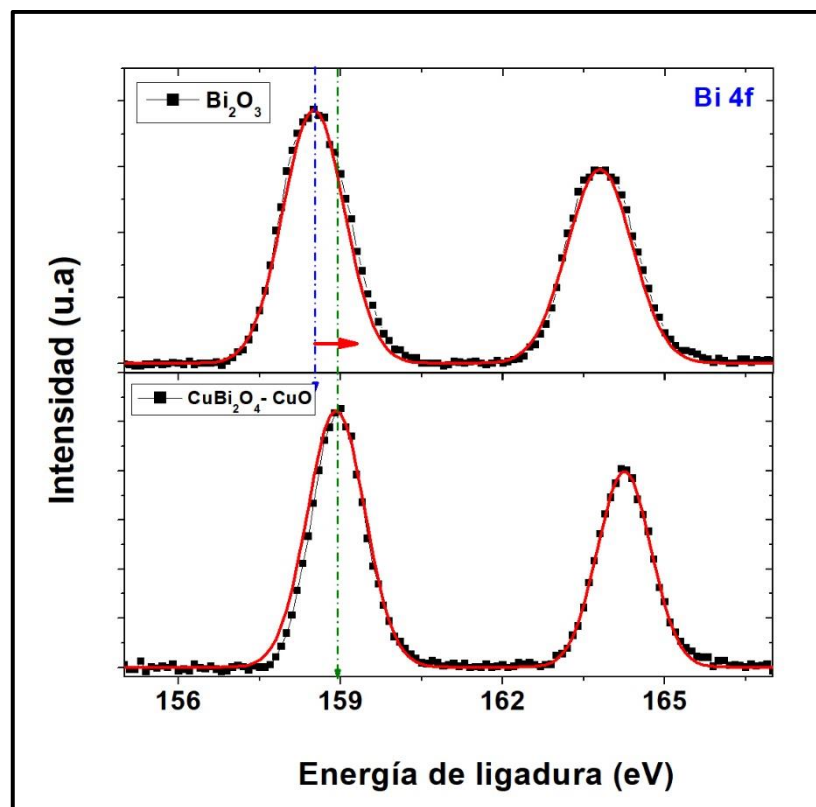


Figura 68. Espectro XPS de Bi 4f en las muestras de Bi_2O_3 y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$

El análisis de Cu 2p mediante XPS (figura 69) muestra los espectros obtenidos a partir de la muestra $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ cuyas energías de ligadura a 933,63 eV ($\text{Cu } 2p_{3/2}$) y 953,25 eV ($\text{Cu } 2p_{1/2}$) son asociadas al enlace $\text{Cu}^{+2}\text{-O-Cu}^{+2}$ de la estructura de red del óxido¹⁸¹, la otra especie de cobre obtenida es el $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ ¹⁸¹ de la superficie cuyas energías de ligadura fueron identificadas a 935,15 eV ($\text{Cu } 2p_{3/2}$) y 955,30 eV ($\text{Cu } 2p_{1/2}$), finalmente se obtiene unas pequeñas bandas (941,2, 943,8 y 962,0 eV) asociadas a los picos satélites¹⁸² del Cu^{+2} (además evidencia la presencia de $\text{Cu}^{+2} 3d^9$) presente en todo el material.

El siguiente material analizado en la figura 69 fue de la siguiente etapa de síntesis en la cual se electrodepositó Cu_2O sobre la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, transformándose en la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (s), en este material se evidenció la presencia de $\text{Cu}^{+1}\text{-O-Cu}^{+1}$ debido a la presencia de nuevos picos cuyas energías de ligadura¹⁸³ son 932,7 ($\text{Cu } 2p_{3/2}$) y 952,2 eV ($\text{Cu } 2p_{1/2}$) y que están en mayor proporción que las demás especies presentes en el espectro, además se presentan picos asociados¹⁸⁴ al $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ (934,6 eV y 954,5 eV), también están presentes los picos asociados a los satélites del Cu^{+2} (941,3, 944,2 y 962,7 eV).

La última etapa de síntesis es analizada en la figura 69 en la cual se evidencia una mayor área de los picos de $\text{Cu}^{+1}\text{-O}$ (932,3 eV y 952,1 eV), debido a un mayor crecimiento de la

capa de Cu_2O sobre la superficie de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (s), transformándose en la película final ($\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (c)) siendo los picos asociados a $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ (934,4 eV y 954,0 eV) y los satélites de Cu^{+2} (940,7, 943,9 y 963,1 eV) los que están en menor presencia dentro de la superficie del material.

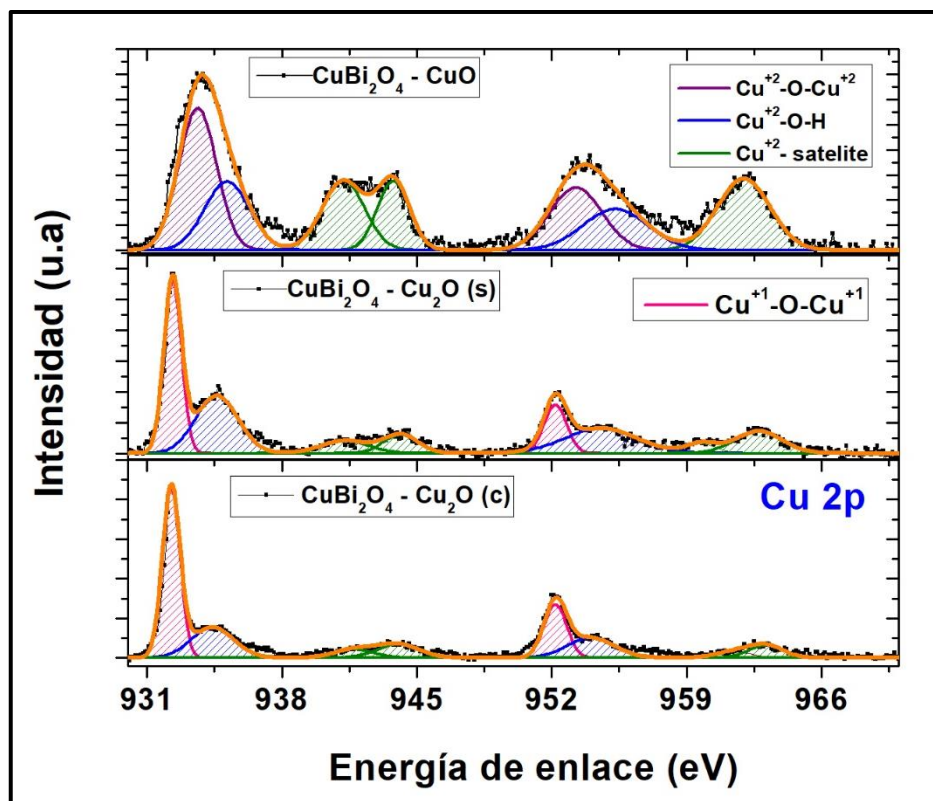


Figura 69. Espectro XPS de Cu 2p en las muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)}$

Los materiales puros de Cu_2O sintetizados por electrodeposición ($\text{Cu}_2\text{O(s)}$) y su posterior crecimiento mediante síntesis hidrotérmica ($\text{Cu}_2\text{O(c)}$) fueron caracterizados mediante XPS (figura 70) para observar los cambios químicos del Cobre en la superficie del material, en el primer material podemos observar dos especies: Cu^{+1} (932,25 eV y 952,10 eV) y una alta presencia de $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ (934,70 eV y 955,1 eV) esto debido al proceso de síntesis (pH 12,6) con precursores de Cu^{+2} , los cuales se quedan fuertemente adheridos en la superficie después de la electrodeposición y por último también están presentes los picos satélites de Cu^{+2} (940,65, 943,95 y 962,50 eV) inherente de la presencia de los iones Cu(II) . En el segundo material, debido al crecimiento mayor de Cu_2O , se evidencia una mayor área en los picos asociados al Cu^{+1} (932,10 eV y 951,90 eV), dentro del análisis se observa una segunda

especie el $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ (934,4 eV y 954,20 eV) en menor grado y casi no se distingue la presencia de los satélites de Cu^{+2} (943,7, 946,4 y 962,7 eV) estos debido a que la formación de Cu_2O a partir del sulfito de sodio produce un ambiente reductor en el proceso hidrotérmal, además de estar a pH 7,2 lo cual permite que no se forme el hidróxido superficial, en comparación con la síntesis de las semillas donde se electrodeposita a pH muy básicos.

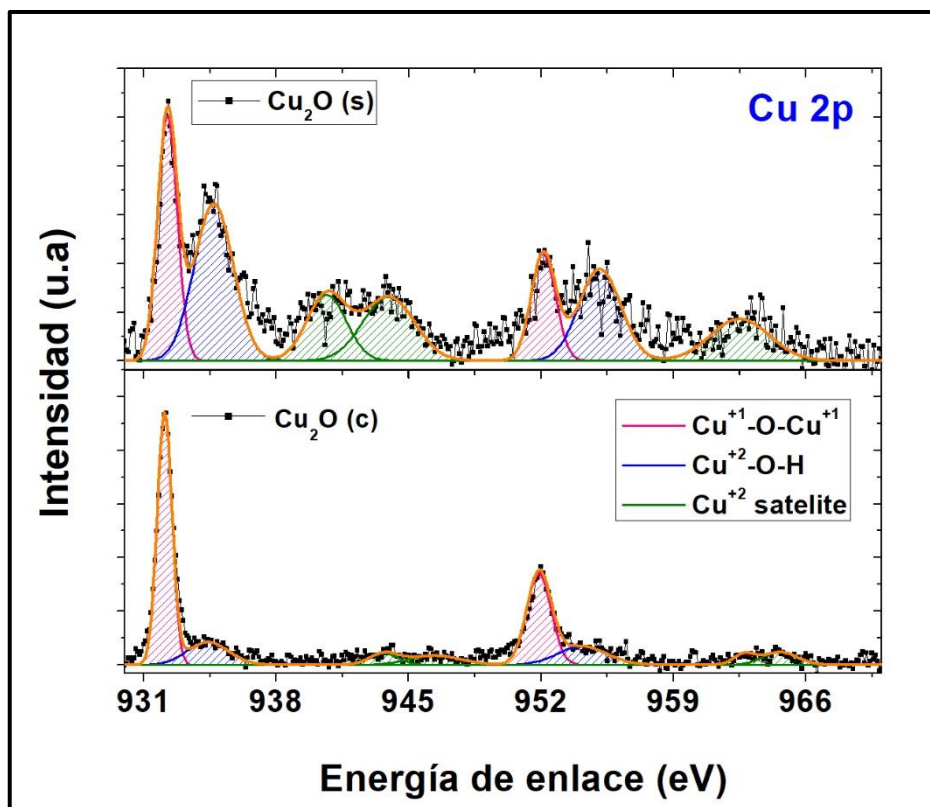


Figura 70. Espectro XPS de Cu 2p en las muestras $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{Cu}_2\text{O(c)}$

En la figura 71 se pueden observar los desplazamientos de las energías de ligadura ($\text{Cu } 2p_{3/2}$) asociados al $\text{Cu}^{+1}\text{-O}$ y $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$, para simplificar la nomenclatura de los materiales se decidió abreviar de la siguiente manera:

- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO} = \text{Bi-Cu}^{+2}$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)} = \text{Bi-Cu}^{+1}\text{(s)}$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)} = \text{Bi-Cu}^{+1}\text{(c)}$
- $\text{Cu}_2\text{O(s)} = \text{Cu}^{+1}\text{(s)}$
- $\text{Cu}_2\text{O(c)} = \text{Cu}^{+1}\text{(c)}$

En el primer caso (Cu^{+1}) hay una disminución en las energías tanto en los materiales heteroestructurados ($\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$) como en los materiales puros (Cu_2O) siendo la tendencia que mientras más crecimiento de Cu_2O se tiene, hay un desplazamiento hacia

energías menores, en menor cantidad cuando hay presencia de Cu^{+2} en la estructura (heterouniones). El análisis es similar para el segundo caso $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ que al aumentar la cantidad de Cu_2O también disminuye su energía de ligadura. Esta disminución de energía se origina debido a una transición de electrones de los átomos de oxígeno hacia los átomos de cobre que produce un aumento considerable de portadores de carga negativa (electrones que pueden ser utilizados en la reacción de reducción de CO_2 y del acetato).

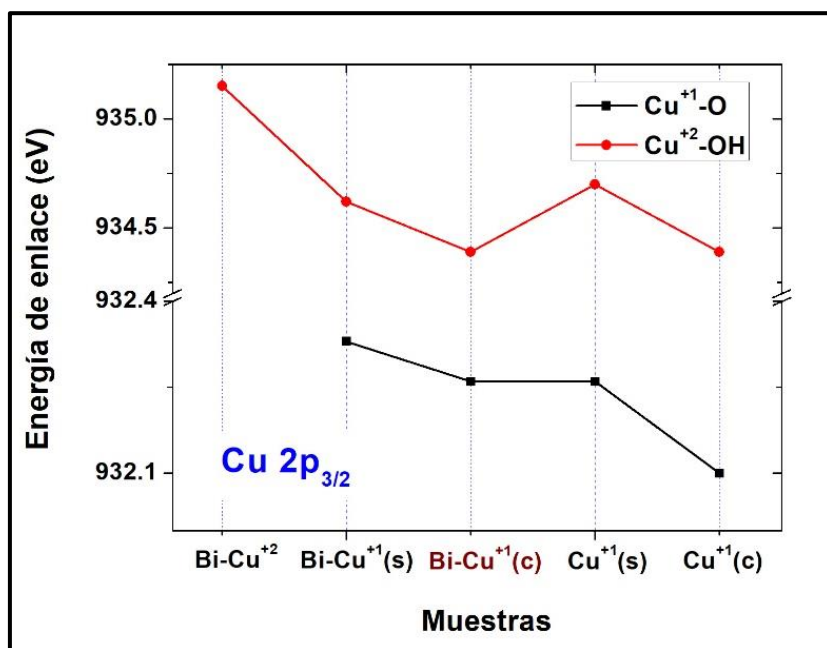


Figura 71. Desplazamiento de las energías de ligadura a partir del análisis XPS del $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de las muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}(\text{c})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ y $\text{Cu}_2\text{O}(\text{c})$

Obteniendo las áreas de los espectros XPS de cada especie de Cobre presente en los materiales sintetizados (figuras 69 y 70) se pueden expresar en porcentaje respecto al área total (figura 72) para poder explicar el cambio en porcentajes de las especies en la superficie, en primer lugar tenemos al $\text{Cu}^{+2}\text{-O}$ que tiene un 36 % frente al 24,6 % del $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ esto debido a que estamos analizando un material que contiene CuBi_2O_4 y CuO , prácticamente todas las especies son Cu^{+2} en este material ,pero al tener un proceso térmico a 600 °C el porcentaje de $\text{Cu}^{+2}\text{-O}$ que es parte de la red debe ser mayor al Cu-OH (debido al proceso de deshidratación) de la superficie, en cambio en los otros materiales la presencia de $\text{Cu}^{+2}\text{-O}$ desaparece y emerge la presencia de Cu^{+1} en reemplazo al Cu^{+2} de la red, en la cual se mantiene una tendencia al aumentar en el proceso de crecimiento. La película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}(\text{s})$ contiene un 40 % de Cu^{+1} mientras que la película electrodpositada de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ solo tiene un 28,9 % de Cu^{+1} , esto da un claro indicio que el Cu^{+2} presente en el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-}$

CuO se transformó en Cu^{+1} en el proceso de reducción electroquímica, por otro lado la presencia de $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ en la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$ es de 39,8%, un aumento considerable respecto a su predecesor de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, producto del proceso de electrodeposición a pH muy básico y la solución de Cu^{+2} , esto es reforzado con la gráfica de $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ donde la electrodeposición produjo un 38.8 % de $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ siendo esta especie la mayoritaria en la superficie de este material. Cuando se evalúan los materiales que contienen Cu_2O con crecimiento hidrotérmal se observa un aumento considerable del porcentaje de Cu^{+1} de sus predecesores, en la heteroestructura $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$ tiene un 53,5 % de Cu^{+1} pero muy lejos del 65,7 % que tiene el $\text{Cu}_2\text{O(c)}$, esto se debe a que el proceso de crecimiento y reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} se da en mayor proporción en las películas que no contiene el CuBi_2O_4 , lo que a la vez produce una disminución considerable de $\text{Cu}^{+2}\text{-OH}$ presentes en la superficie (20,6 %)

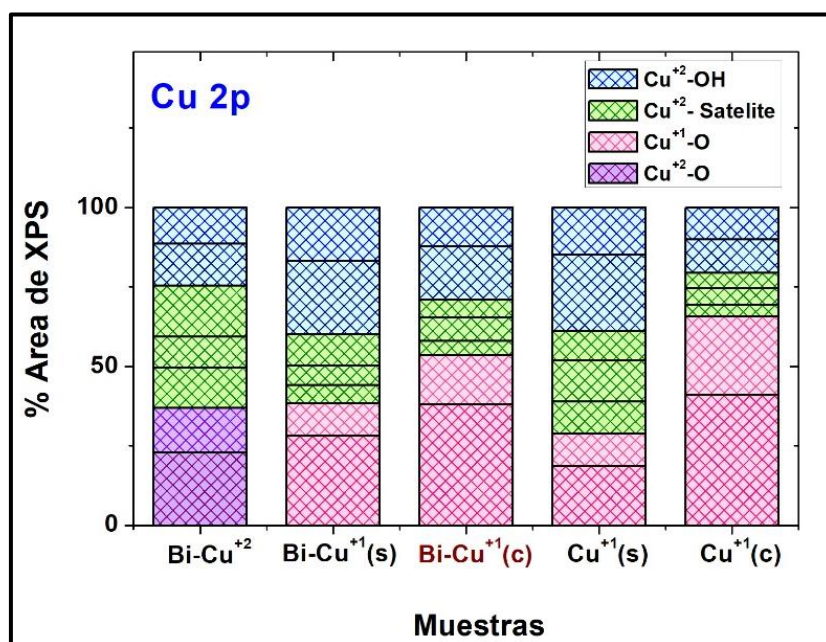


Figura 72. Áreas de las especies de Cu a partir del análisis XPS del Cu 2p_{3/2} de las muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)}$, $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{Cu}_2\text{O(c)}$

El análisis de O 1s mediante XPS se desarrolló para observar los tipos de oxígeno presente en cada material sintetizado, en la figura 73 se caracteriza los materiales puros de Bi_2O_3 , $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{Cu}_2\text{O(c)}$, en el primer material se puede observar el pico a una energía de ligadura de 529,1 eV asociado al enlace O-Sn^{+4} que forma la estructura octaédrica¹⁸⁵ $[\text{SnO}_6]^{2-}$ de la red cristalina del FTO, indicando que la capa de Bi_2O_3 es muy delgada para poder aun detectar al SnO_2 de la base del vidrio conductor, a 530,2 eV se puede observar la banda del

enlace O-Bi presente en la red del óxido de bismuto, a 531,8 eV se observa el pico de mayor intensidad asociado a los oxígenos situados en la vacancia (O_v), finalmente se observa a 533,5 eV el pico asociado a O-H de la superficie del óxido. El segundo material es la muestra de $Cu_2O(s)$, esta presenta tres picos en el espectro XPS del oxígeno, el primero a 530,5 eV asociado a O- Cu^{+1} de la red cristalina, el segundo pico presente es a 531,5 eV asociado al O_v que sigue siendo el principal en la superficie, y finalmente se observa un incremento del pico de OH (532,3 eV) esto debido al proceso de síntesis de este material (electrodeposición en medio básico). El último material analizado en la figura 73 es el $Cu_2O(c)$, en este espectro se observa el incremento considerable del pico a O- Cu^{+1} (530,2 eV) producto del crecimiento hidrotérmal que se realiza sobre el material, se mantiene la tendencia que el O_v (531,6 eV) es el principal en la superficie, finalmente el tercer pico y en menor grado está el pico asociado al O-H (532,6 eV).

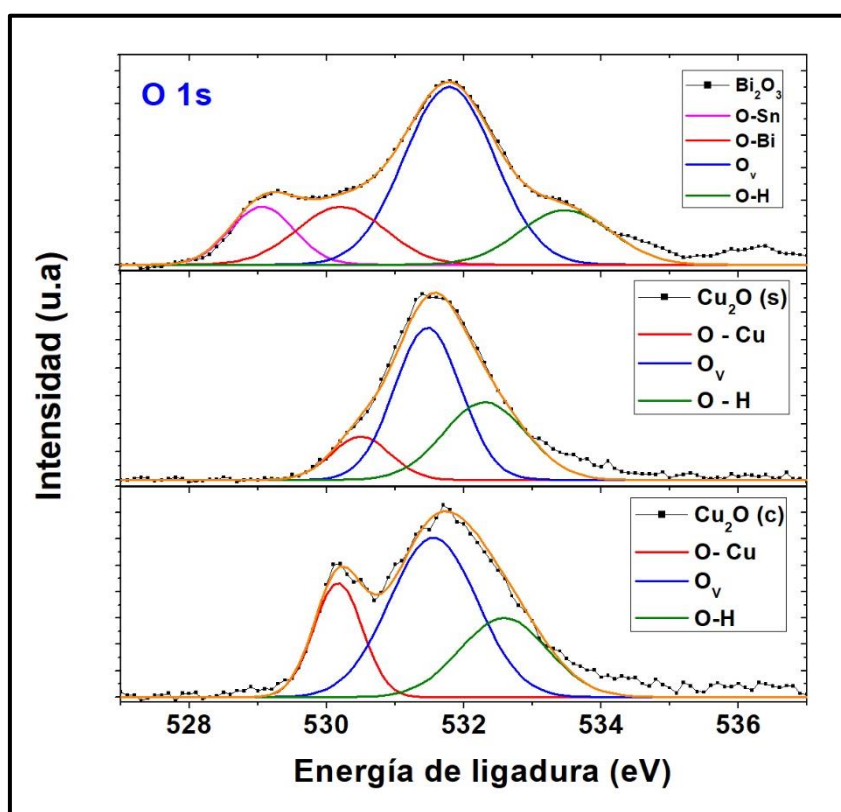


Figura 73. Espectro XPS de O 1s en las muestras Bi_2O_3 , $Cu_2O(s)$ y $Cu_2O(c)$

En la figura 74 se muestra el análisis de los materiales que contienen cobre en base a las etapas de síntesis, en primer lugar tenemos a la estructura de $CuBi_2O_4$, donde la presencia del oxígeno que pertenece a la red (O-Bi y O- Cu^{+2}), que tiene una energía de ligadura de

529,7 eV es el principal de los tipos de especies que hay en la superficie, esto debido al tratamiento térmico de su síntesis, luego se tienen los picos de los Ov (531,5 eV) y los O-H (532,4 eV) que tienen menor presencia que el oxígeno de la red cristalina. En segundo lugar, tenemos al $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$ en el cual se electrodeposición Cu_2O , lo cual produce una variación en las intensidades de los picos asociados a los oxígenos, tomando la forma parcial del material puro de $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ (ver la figura 73), donde el pico principal se debe a los Ov (531,5 eV) pero a diferencia del material puro, el pico de la red cristalina (530,4 eV) asociado al enlace (O-Cu^{+1}) tiene una mayor presencia con respecto al pico de O-H (532,4 eV). Finalmente, cuando se analiza el material final podemos observar que se equipara la presencia de O-Cu^{+1} en la red (530,4 eV) y los oxígenos situados en vacancia (531,4 eV), producto del crecimiento hidrotérmal del Cu_2O , aún se mantiene la presencia de OH a 532,3 eV.

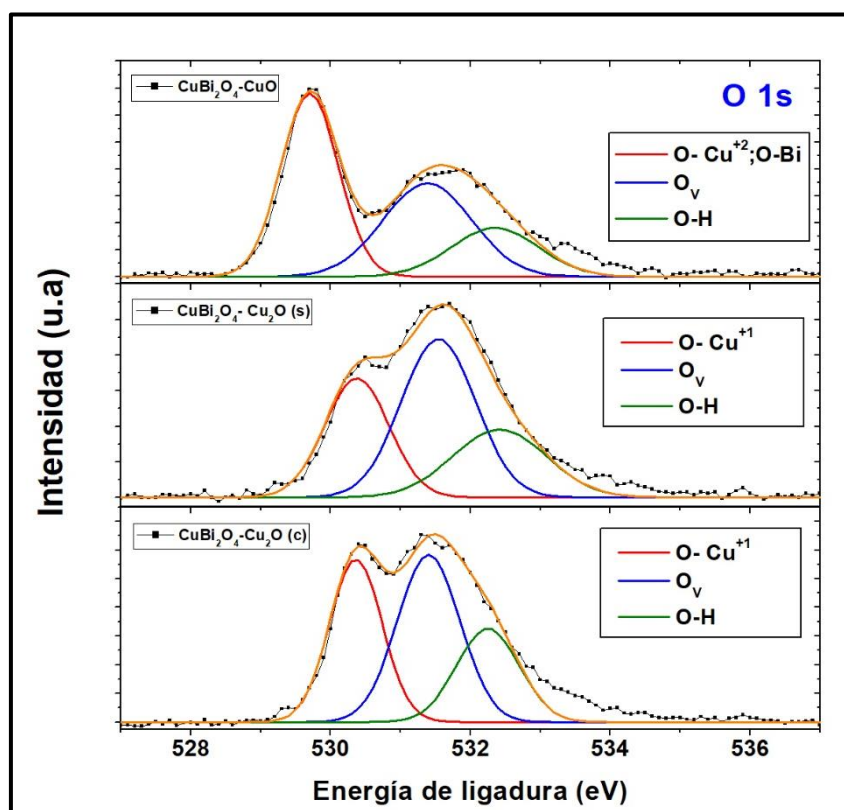


Figura 74. Espectro XPS de O 1s en las muestras $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)}$.

A partir de los espectros de las figura 73 y figura 74 se realizó el análisis de las áreas de cada especie de oxígeno, y en función al porcentaje de estas áreas se puede observar el aumento o disminución de algunas de las especies al momento de realizar la síntesis de cada capa del material, todo esto se puede observar en la figura 75. Los dos primeros materiales Bi_2O_3 y

CuBi₂O₄-CuO mantienen un similar porcentaje de OH⁻¹ (17 y 18 % respectivamente) esto debido a que los dos han sido sintetizado mediante un tratamiento térmico a 600 °C que produce una baja cantidad de este tipo de oxígeno, pero el O_v si tiene una diferencia considerable entre estos dos materiales , mientras que el Bi₂O₃ tiene un 54 % ,el CuBi₂O₄-CuO tiene un 36 % de este tipo de oxígeno, esto debido a que el proceso de inserción de Cu⁺² en la red de Bismuto produce que se forme una considerable cantidad de oxígenos de red cristalina (46 %).

Los materiales que contienen Cu₂O disminuyen la presencia de oxígenos de la red en todos los casos con respecto al CuBi₂O₄-CuO, en estos tipos de material podemos observar varios datos interesantes:

La tendencia de los materiales puros es mantener el porcentaje de O_v (53 %) , disminuir la cantidad OH (pasa de 34 a 24%) y aumentar la presencia de O-Cu⁺¹ (pasa de 13 a 21 %) en la red, cuando se aumenta el crecimiento de Cu₂O. En la heteroestructura lo que se mantiene constante son los O-H (24%) mientras que el crecimiento de Cu₂O produce una disminución de O_v (pasa de 46 a 42%) y un aumento de O-Cu⁺¹ (pasa de 30 a 34 %), en general la heteroestructura tiene un menor porcentaje de O_v con respecto a los materiales puros. Al tener O⁻² en las terminales de la superficie (posiblemente oxígenos situados en las vacantes) son más susceptible a la reducción asistido con H⁺ para transformarse en Cu metálico¹⁸⁶.

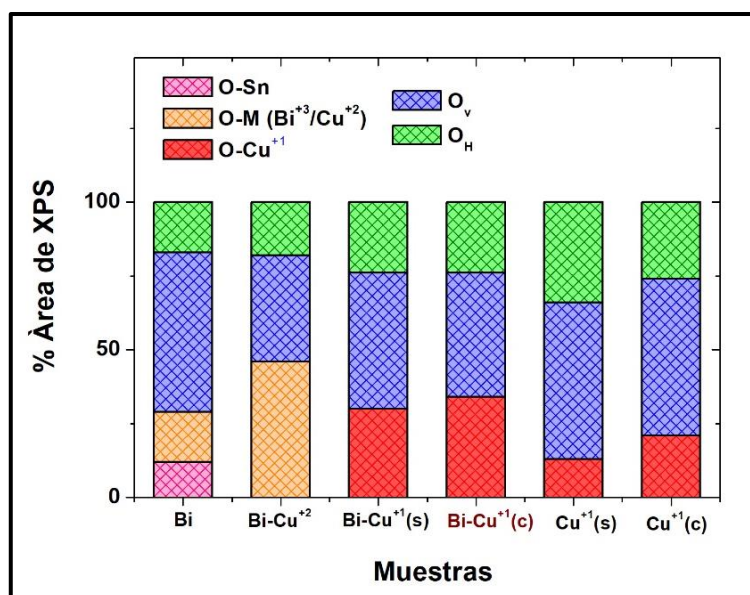


Figura 75. Áreas de las especies de Oxígeno a partir del análisis XPS del O 1s de las muestras de Bi₂O₃, CuBi₂O₄/CuO, CuBi₂O₄/Cu₂O(s), CuBi₂O₄/Cu₂O(c), Cu₂O(s) y Cu₂O(c)

d. Análisis Electroquímico

La figura 76 (a) muestra la voltametría de barrido lineal de la muestra de Cu_2O electrodepositada sobre FTO cuando es sometida a una irradiación de luz ($\lambda = 365 \text{ nm}$), obteniéndose una alta fotocorriente de $-2,3 \text{ mA}$ a $-0,6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$), luego se realizó una comparación a diferentes longitudes de onda ($\lambda - \text{nm}$) a ese mismo potencial para comparar la corriente obtenida vs. λ , como se puede ver en la figura 76 (b), esta grafica indica que la longitud de onda de mayor fotocorriente fue de 365 nm , pero hay un segundo incremento a partir de 590 nm hacia el rojo. Estos dos incrementos pueden deberse a dos fenómenos, el primero que se produce cuando se tiene películas muy delgadas debido a tamaños nanométricos de las partículas de Cu_2O , produciendo un aumento del *band gap* y por ende una menor longitud de onda de máxima absorción, el segundo es debido a otro tipo de foto-conducción basado en la formación de fonones¹⁸⁷ en la estructura (produciendo absorción en el infrarrojo).

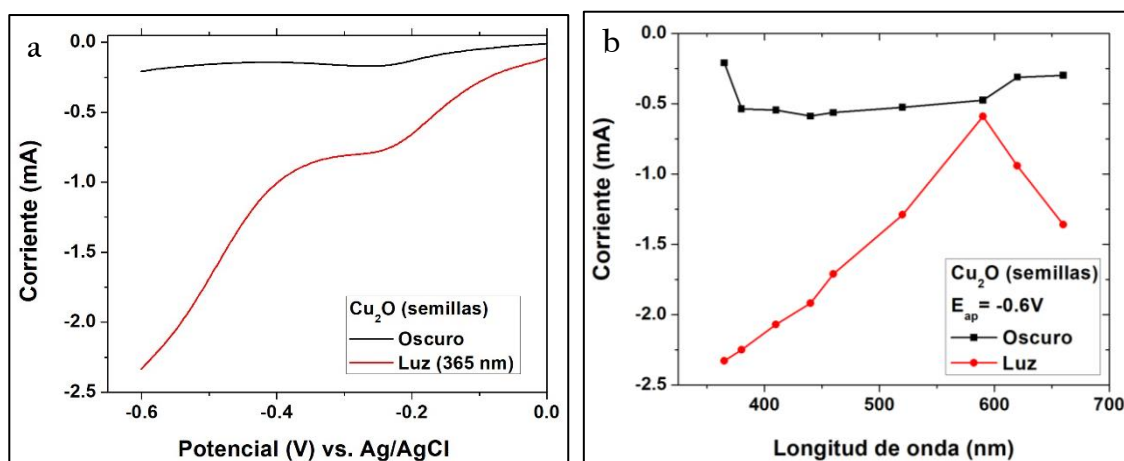


Figura 76. Voltametría de barrido lineal de películas semillas de Cu_2O (a), fotocorriente en función a la longitud de onda aplicado en las películas semillas de Cu_2O (b).

La figura 77 (a) se muestra la voltametría de barrido lineal de la muestra de Cu_2O sintetizada mediante síntesis de baño químico, en este proceso se puede ver cambios con respecto a la muestra electrodepositada, en primer lugar una menor fotocorriente formada ($-1,3 \text{ mA}$) y en segundo lugar el cambio de la longitud de onda de máxima absorción que se puede observar en la figura 77 (b) donde el incremento comienza a 520 nm y aumenta hasta la 660 nm , estos cambios se deben al mayor espesor de la capa de Cu_2O sobre la superficie de FTO (producto del crecimiento hidrotérmal) disminuyendo el *band gap* lo cual aumenta el rango de longitud de onda de absorción de luz. La absorción en el espectro rojo permite la formación de fotocorriente a través de fonones propios del Cu_2O ^{188,189}. El crecimiento en el

espesor de la película produce un fenómeno llamado fluorescencia que se presenta al utilizar luz de menor longitud de onda (zona del UV), es un efecto del proceso de recombinación (produciendo la disminución de la fotocorriente), se forma en mayor grado dentro de la estructura, debido al aumento de los defectos estructurales en el paso de luz dentro del material hasta llegar a la superficie, otro proceso que disminuye la fotocorriente a longitudes de onda menores es la reducción de la superficie de Cu_2O a cobre metálico.

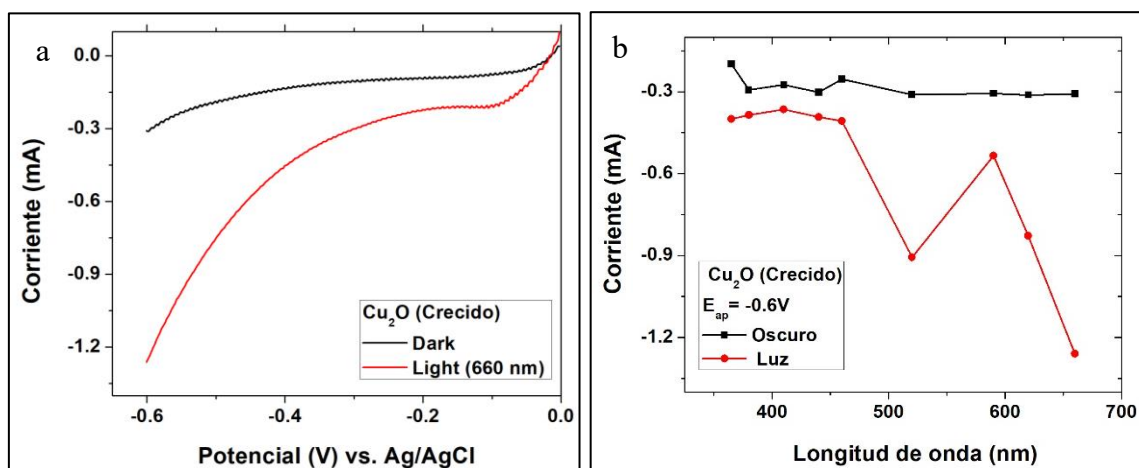


Figura 77. Voltametría de barrido lineal de películas crecidas de Cu_2O (a), fotocorriente en función a la longitud de onda aplicado en las películas crecidas de Cu_2O (b).

La figura 78 (a) muestra la Voltametría lineal de barrido de la película de CuBi_2O_4 la cual tiene electrodepositado Cu_2O en su superficie, denota cambios remarcables en el efecto de la fotocorriente producida, teniendo una mayor intensidad de fotocorriente (-3,1 mA) que los dos materiales anteriores, la figura 78 (b) muestra que la longitud de onda que permite obtener una fotocorriente máxima de 440 nm, además se observa un nuevo incremento de la fotocorriente a partir de los 590 nm, efecto que ya se vio en la estructura de Cu_2O obtenido por baño químico, producto del efecto de los fonones en la formación de fotocorriente dentro de la estructura del óxido de cobre.

La heterojunción entre la película de CuBi_2O_4 y Cu_2O muestra una mejora en la fotocorriente y un desplazamiento en la longitud de onda, donde se muestra una mejor fotocorriente en comparación a la película de Cu_2O electrodepositada (figura 76), esto indica que las semillas de Cu_2O al entrar en contacto con la estructura de CuBi_2O_4 mejora la separación de portadores de carga, generando una mayor cantidad de fotocorriente y además adsorbe en una mayor región del espectro visible (440 nm) en comparación con la longitud de onda de la luz que se utiliza en la película de Cu_2O electrodepositada (365 nm) para mejorar la

producción de fotocorriente de la película. Las tres figuras (76, 77, 78) muestran la tendencia de un significativo aumento de fotocorriente a partir de 590 nm, producto de la presencia de Cu_2O en la superficie que absorbe en la zona del espectro rojo.

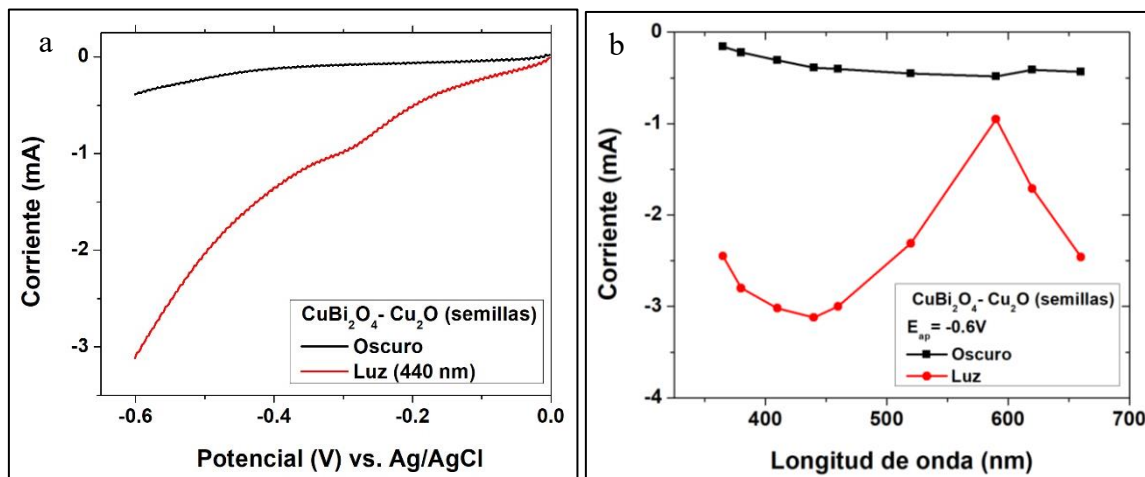


Figura 78. Voltametría de barrido lineal (a) de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ (semillas), (b) fotocorriente en función de la longitud de onda aplicada sobre la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4 - \text{Cu}_2\text{O}$ (semillas).

La figura 79 muestra la diferencia en la fotocorriente, respecto al tipo de material sintetizado (B-1, B-2, B-3), utilizando la voltametría de barrido lineal, de acuerdo con esta grafica el material que mayor fotocorriente produce, es la muestra que contiene mayor cantidad de bismuto (B-3) electrodepositado en la estructura (en forma de CuBi_2O_4) llegando a obtener una magnitud de -5,3 mA a un voltaje de -0,6V vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando una fuente de luz azul de 440 nm. La mayor presencia de bismutato de cobre en la heteroestructura genera una mayor separación de portadores de carga (figura 80), generando mayor cantidad de electrones en la superficie para la reducción del agua y formación de hidrógeno, disminuyendo así el efeto de la recombinación.

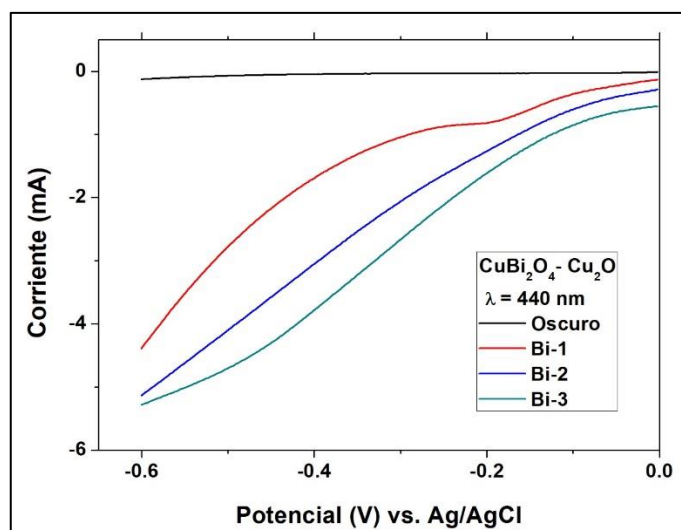


Figura 79. Voltametría de barrido lineal de la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ a diferentes tiempos de electrodeposición de Bi^{+3} con y sin luz.

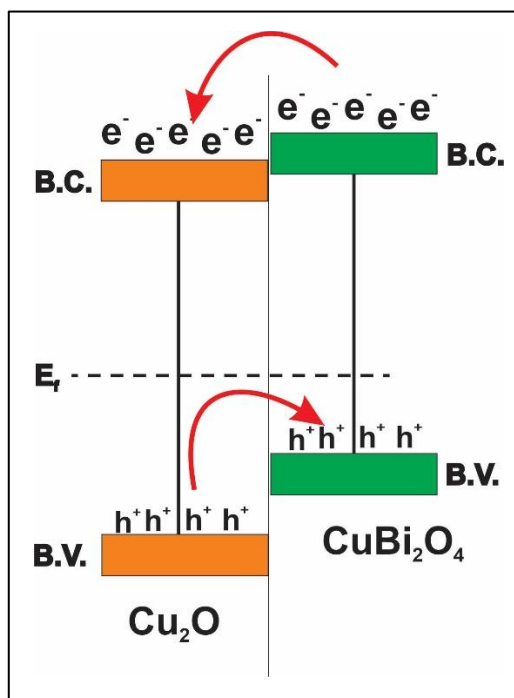


Figura 80. Borde de banda de la heteroestructura $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$.

La fotocorriente producida en la solución saturada de CO_2 se puede observar en la figura 81 en la cual se diferencian dos zonas, la primera de -0,6V a -0,43 V vs Ag/AgCl (KCl , 3,5 mol L^{-1}) en la cual se produce la reducción de cobre metálico en la superficie del Cu_2O siendo la muestra B1-1 la que tiene un mayor efecto reductor por tener mayor presencia de óxido cuproso, la segunda zona de -0,43 V a 0,0V vs. Ag/AgCl (KCl , 3,5 mol L^{-1}) presenta un cambio en el efecto de la fotocorriente, siendo la película B-3 con la mayor presencia de Bi^{+3} en forma de CuBi_2O_4 la cual produce una mayor fotocorriente. Las reacciones en presencia

de CO_2 pueden ser de dos tipos (en la segunda zona de la voltametría, la primera sería la formación de hidrógeno a partir de la foto-reducción del agua en la superficie del semiconductor y la segunda sería la reducción del CO_2 para formar diferentes compuestos como alcoholes, cetonas, aldehído o ésteres, siendo dependientes del pH, la fotocorriente producida en este proceso es empleada en las reacciones mencionadas, por lo cual la presencia de alta fotocorriente no necesariamente está asociada a la alta reducción de CO_2 (competencia con la reacción de reducción de hidrógeno (RRH)).

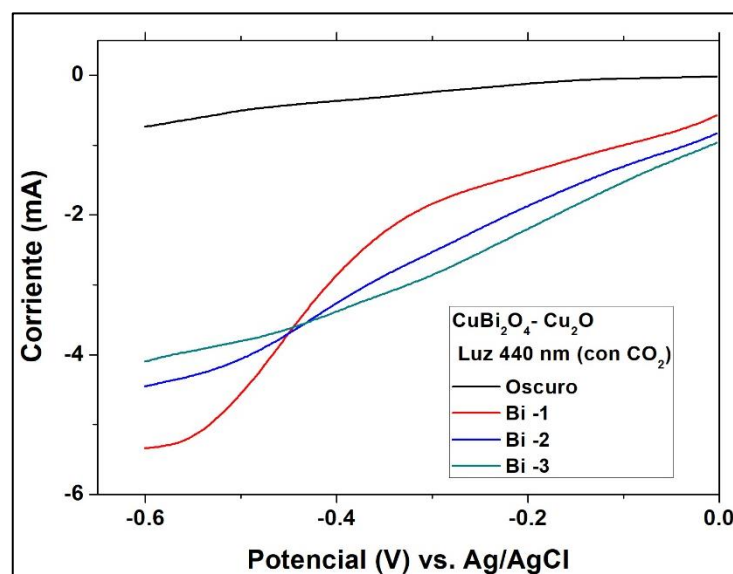


Figura 81. Voltametría de barrido lineal de las películas semillas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ a diferentes cargas de electrodeposición de Bi^{+3} con una solución saturada de CO_2 .

e. Fotocorriente en solución de acetato de sodio

En la figura 82 podemos observar el análisis por voltametría de barridos lineal (LSV) de los materiales por cada etapa de síntesis, utilizando una solución de CH_3COONa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, con y sin saturación de CO_2 , en oscuridad y con luz, en una celda presurizada a 1 atm con una fuente de luz a partir de un simulador solar AM 1,5G.

En la primera etapa (Bi_2O_3) podemos observar bajas corrientes, menores a 1 mA, donde la corriente en oscuridad con y sin CO_2 (línea azul y negra respectivamente) tienen corrientes muy cercanas ($-100 \mu\text{A}$, indicador que es poco electroactivo) hasta llegar a $-0,45 \text{ V}$ en donde se separan mejor cuando hay presencia de CO_2 , con luz se ve una diferencia considerable (línea naranja y roja) cuando esta sin CO_2 ($-200 \mu\text{A}$) y cuando hay CO_2 saturado ($-400 \mu\text{A}$) lo que indicia que el material es fotoactivo y poco sensible a la presencia de CO_2 (debido a la baja corriente producida) en el último caso la presencia de luz y el efecto del CO_2 produce un aumento de corriente catódica a $-0,5 \text{ V}$, las caídas pronunciadas pueden deberse al

producto de la reducción del material en la superficie (reducción de Bi^{+3} hacia Bi^0), finalmente se puede observar un cruce (a -0,5 V) entre la corriente generada con CO_2 en oscuridad y la foto-corriente generada sin CO_2 , indicando que en ese potencial la electrocatálisis es superior a la foto-electrocatálisis debido a la presencia del gas en la reactividad del material.

Al analizar la inserción de Cu^{+2} en la película de Bi_2O_3 , transformándolo al $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ se puede observar el mismo comportamiento cuando la película está en oscuridad (con y sin luz CO_2) se tiene una primera ventana de potencial de 0,0 V hasta -0,25 V donde no hay mucha diferencia en la corriente (cercano a los - 400 μA) y luego una fuerte separación de corriente debido a la presencia de CO_2 , siendo esta zona electrocatalíticamente activa para la reducción de CO_2 , llegando a corriente de -7 mA a -0,6V. Cuando hay presencia de luz se puede observar un fenómeno de separación de cargas (e^- y h^+) que permite un aumento considerable de la fotocorriente, con presencia de CO_2 incrementa considerablemente en la zona de 0,0V hasta -0,35 V llegando a corrientes de - 5 mA en comparación a los -3 mA que llega cuando no está presente el CO_2 , indicando que esta zona es más fotoelectrocatalítica a la reducción con CO_2 . Finalmente podemos observar el mismo fenómeno que se encontró con la película de Bi_2O_3 en donde hay un potencial de corte (-0,37V) donde se tienen dos corrientes (la primera es la corriente cuando hay CO_2 pero en oscuridad y la segunda es cuando hay luz pero sin CO_2) indicando que a potenciales más catódicos que este, el material es más electrocatalítico con CO_2 que fotocatalítico en solución, provocando procesos de reducción sin luz sobre la superficie (entre ellos la reducción es de Cu^{+2} a Cu^0).

Los materiales que contienen Cu_2O en su estructura en forma de semillas y posterior crecimiento manifiestan la misma tendencia cuando están en oscuridad donde la presencia de CO_2 produce una separación a potenciales más catódicos que -0,3 V, siendo este el inicio de la acción electrocatalítica del CO_2 sobre la superficie del Cu_2O de las heterouniones, el efecto de la luz puede incrementar considerablemente la corriente, el material que tuvo crecimiento hidrotérmico de Cu_2O tiene una mayor fotocorriente producida (-5,5 mA) en comparación a los que tienen solo semillas electrodepositadas de Cu_2O (-4,3 mA), cuando se aplica la saturación de CO_2 también hay una diferencia en la fotocorriente siendo el material con semillas de Cu_2O el cual tiene menor fotocorriente (-8,2 mA) en comparación al material con crecimiento hidrotérmico (-9,1 mA). En estos dos materiales también se observa el potencial de corte entre la corriente generada por el CO_2 sin luz y la corriente con luz sin CO_2 , observándose que va cambiando el potencial de -0,5 V en las semillas y se

desplaza hasta -0,55 V con el crecimiento hidrotérmal, esto permite una mejor separación entre el efecto puramente electrocatalítico y el efecto fotoelectrocatalítico, dando a entender que el material tiene un potencial de corte en zonas más catódicas, el efecto de la luz en la generación de corriente será debido al material (más fotoelectrocatalítico) en cambio si el potencial de corte es cercano a 0,0 V puede generar que la electrocatálisis tenga un mejor desempeño en comparación con irradiación de la luz en la heterounión, algo que casi se logra ver en la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ donde la corriente electrocatalítica y la fotoelectrocatalítica se acercan en la zona cercana a -0,6 V con presencia de CO_2 (línea negra y roja), y esto debido a que su potencial de corte es más cercano a 0,0 V. En resumen, con respecto a los materiales que contienen Cu en su estructura podemos obtener una tendencia en el potencial de corte:

$$E(\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}) > E(\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}) > E(\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)})$$

Siendo el potencial más catódico el de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$

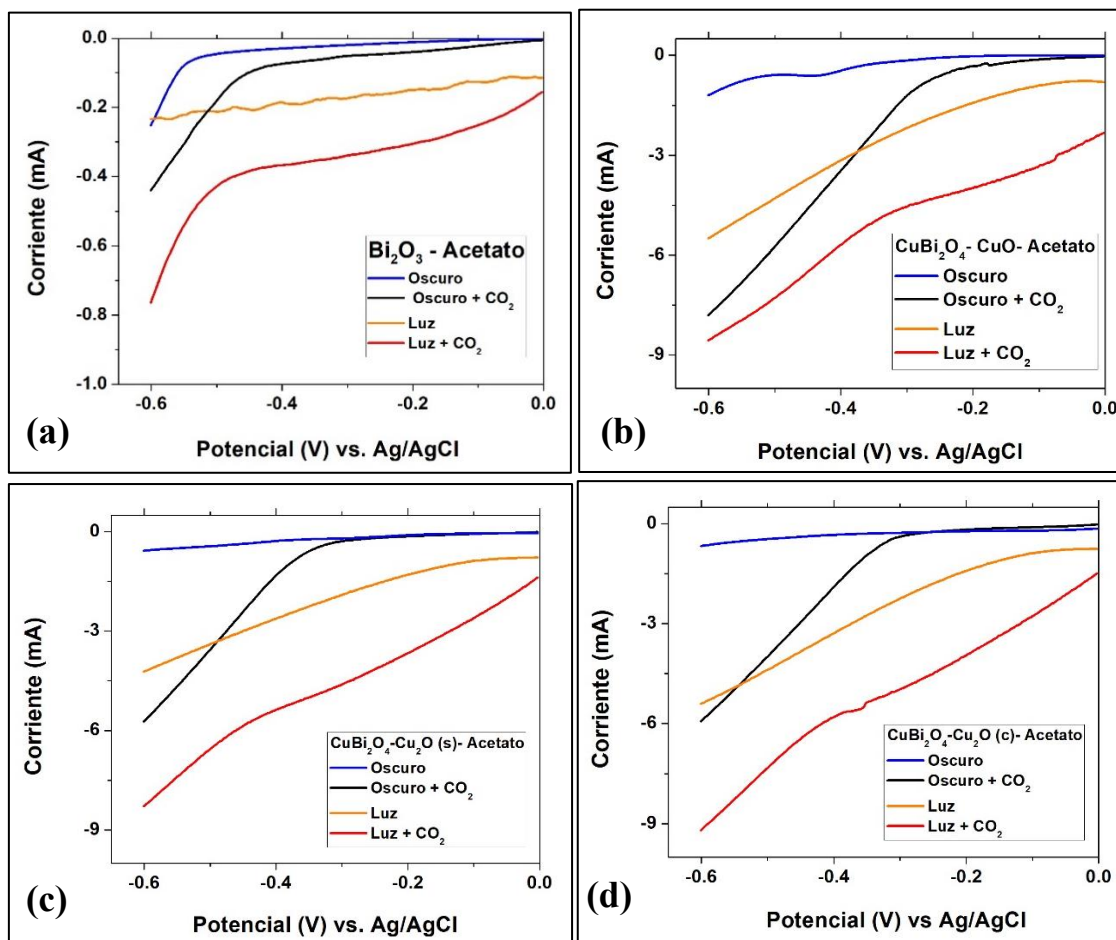


Figura 82. Evaluación de la fotocorriente de cada material por etapas de síntesis, con y sin saturación de CO_2 , utilizando la fuente de luz y en oscuridad.

La evaluación de la fotocorriente utilizando películas con diferentes cargas electrodepositadas de Bi^{+3} (B1, B2 y B3) para formar las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$, se muestran en la figura 83, sin presencia de CO_2 tiene una baja corriente llegando a -5,5 mA, donde la tendencia es :

$$I(\text{B1}) > I(\text{B2}) > I(\text{B3})$$

Cuando se satura con CO_2 la fotocorriente aumenta y la tendencia se mantiene, siendo la mejor B1 con -9,1 mA a -0,6 V. El efecto de la carga electrodepositada se puede explicar debido a que la carga es directamente proporcional a la masa electrodepositada, si se mantiene la misma área, podemos relacionar la carga con el espesor de las películas, produciéndose un efecto óptico al aumentar el camino que debe recorrer la luz para generar los portadores de carga y estos a la vez llegar a la superficie, por otro lado podemos agregar el efecto de generar más CuBi_2O_4 que CuO (aumento de Bismuto en la base (B3)) en la segunda etapa de síntesis, lo cual dejaría sin muchos enlaces disponibles para generar el Cu_2O en la superficie del material, siendo este el más fotoactivo para el CO_2 .

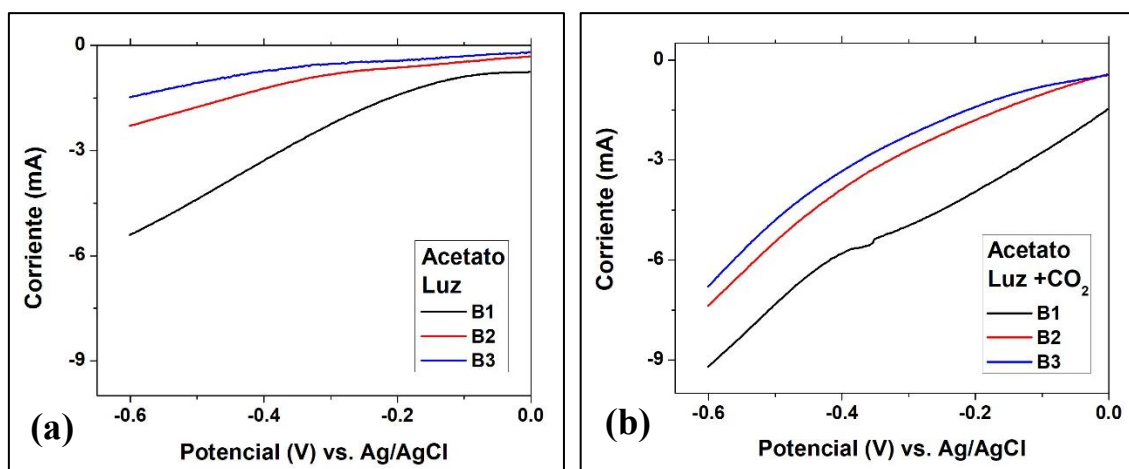


Figura 83. Evaluación de la fotocorriente de las películas finales de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ variando la carga electrodepositada de bismuto (B1, B2 y B3), sin saturación de CO_2 (a), y con saturación de CO_2 (b).

f. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 84 muestra las gráficas de Nyquist obtenidas a partir de la espectroscopía de impedancia electroquímica utilizando una solución de CH_3COONa 0,1 mol L^{-1} , el potencial de OCP, saturado con CO_2 a 1 atm de presión, en la cual se observa los cambios en las impedancias real e imaginaria de las muestras de las diferentes etapas de síntesis, en la figura 84 (a) se muestra en oscuridad siendo los materiales más resistivos el Bi_2O_3 y el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, cuando se agrega el Cu_2O la resistencia disminuye considerablemente, apreciándose

mejor en la figura insertada. En la figura 84 (b) se puede observar el efecto de la luz sobre la superficie del material, reduciéndose considerablemente la resistencia con respecto al análisis en oscuridad, y se mantiene la misma tendencia donde los materiales con Cu_2O tienen la menor resistencia entre ellos.

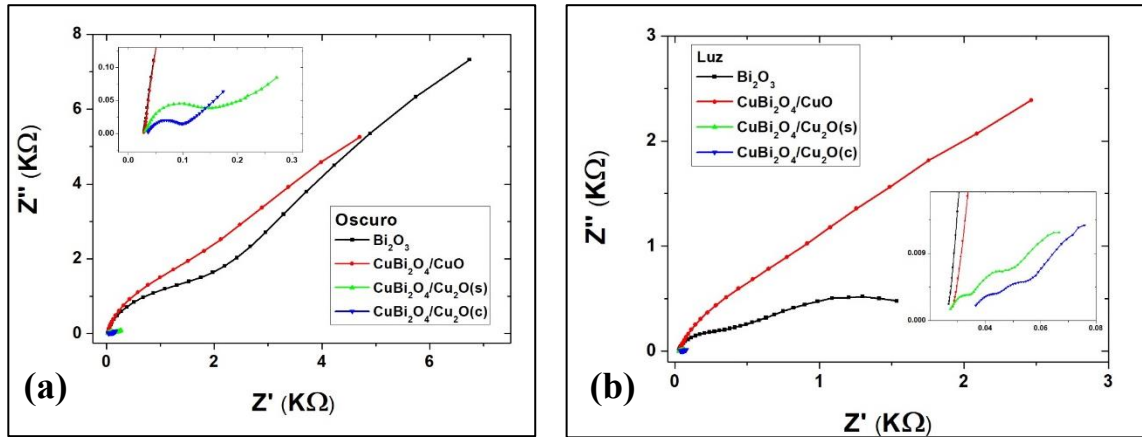


Figura 84. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas a diferentes etapas de la síntesis, sin luz (a) y con luz (b).

En la figura 85 se muestra la comparación entre las heteroestructuras a base de Cu_2O con sus respectivas muestras de Cu_2O sin presencia de CuBi_2O_4 (puro), de acuerdo con su proceso de síntesis (semillas para la síntesis electroquímica e Hidrotermal para el proceso de crecimiento). En la figura 85(a) se puede observar que el $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ tiene una mayor resistencia que los materiales heteroestructurado con y sin luz siendo este material mas resistivo que los materiales que contiene el $\text{Cu}_2\text{O}(\text{c})$ (figura 85 (b)) también se observa la tendencia que el material puro tiene una mayor resistencia que las heterouniones.

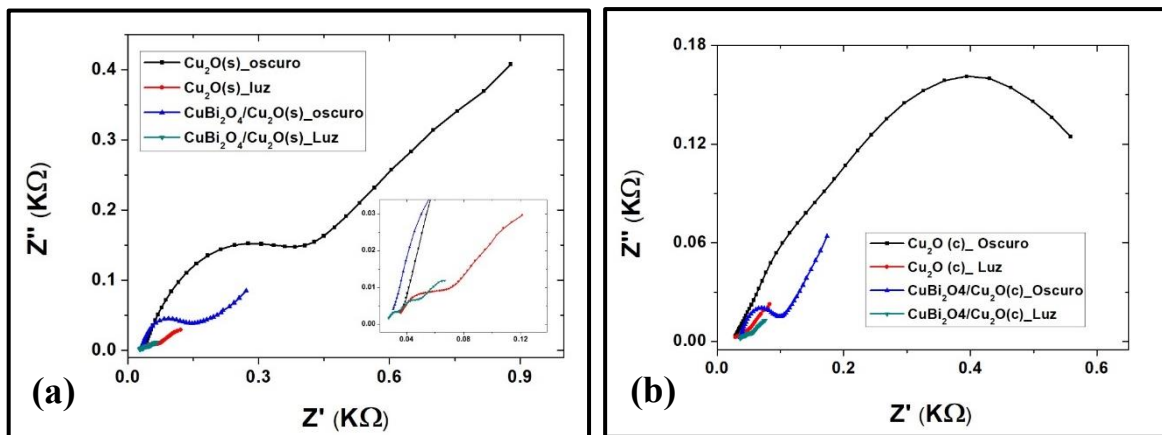


Figura 85. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas a base de Cu_2O electrodepositado -semillas (a) y Cu_2O por crecimiento hidrotermal (b).

En la figura 86 se muestra los gráficos de Nyquist de los materiales B1, B2 y B3 en oscuridad (a) y con luz (b) donde la muestra B1 en los dos gráficos mantiene la tendencia de ser la de menor resistencia y cuando se aplica luz disminuye considerablemente

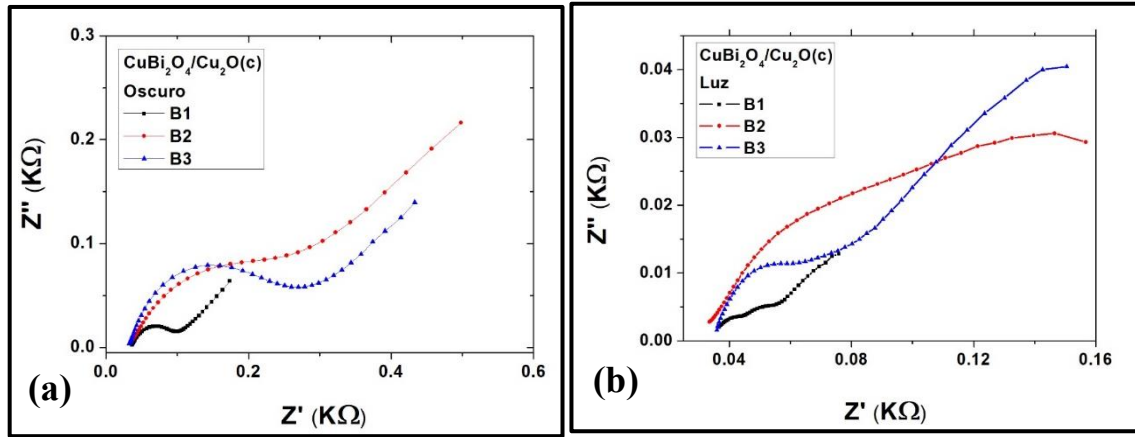


Figura 86. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Nyquist) de las películas B1, B2 y B3 en oscuridad (a) y con luz(b).

A partir de la figura 84, 85 y 86 se realizó el análisis para determinar el modelo de circuito eléctrico equivalente adecuado que pueda explicar los procesos en la interfase de los materiales, que se muestra en la figura 87, que tiene 3 zonas, la primera zona contiene a los elementos R_s (resistencia de la solución), R_{CT1} (resistencia a la transferencia de carga), CPE 1 (elemento de fase constante) que internamente tiene dos factores Y_0 y n , la segunda zona contiene los elementos R_{CT2} (resistencia a la transferencia de carga), CPE 2 (elemento de fase constante) que internamente tiene dos factores Y_0 y n , finalmente la tercera zona contiene R_{CT3} (resistencia a la transferencia de carga), CPE 3 (elemento de fase constante) que internamente tiene dos factores Y_0 y n , además contiene un elemento difusivo de Warburg (W) que aparece cuando está en oscuridad el material. Las dos primeras zonas la tienen todos los materiales analizados, mientras que la tercera zona la tienen solo los materiales que contienen Cu₂O en la superficie.

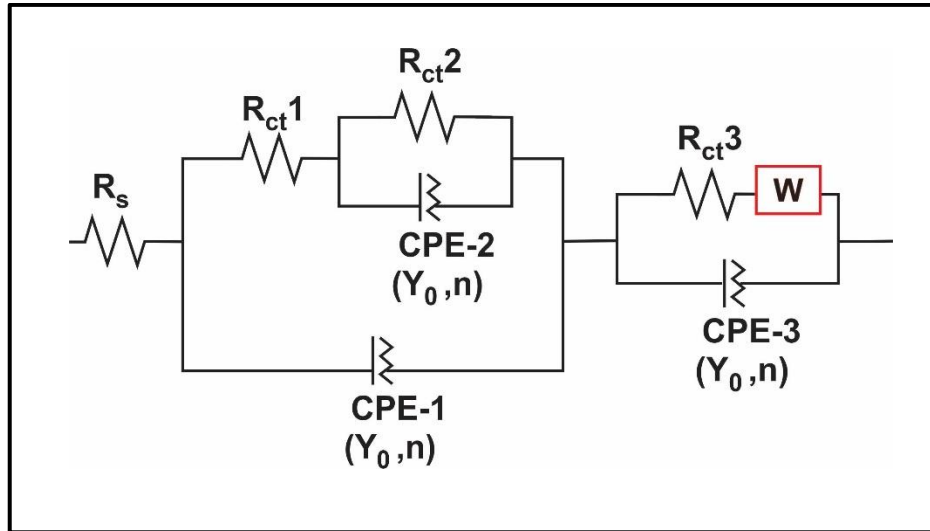


Figura 87. Diseño de circuito efectuado en las medidas de EIS de todas las películas sintetizadas.

Los materiales analizados por EIS fueron asignados con los siguientes códigos:

- $\text{Bi}_2\text{O}_3 = \text{Bi}$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO} = \text{Bi-Cu}^{+2}$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(s)} = \text{Bi-Cu}^{+1}(\text{s})$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)} - \text{B1} = \text{Bi-Cu}^{+1}(\text{c})\text{-B1}$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)} - \text{B2} = \text{Bi-Cu}^{+1}(\text{c})\text{-B2}$
- $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O(c)} - \text{B3} = \text{Bi-Cu}^{+1}(\text{c})\text{-B3}$
- $\text{Cu}_2\text{O(s)} = \text{Cu}^{+1}(\text{s})$
- $\text{Cu}_2\text{O(c)} = \text{Cu}^{+1}(\text{c})$

La resistencia de transferencia de carga de la primera zona del circuito (R_{CT1}) de acuerdo con las etapas de síntesis, contiene las siguientes características de acuerdo con el análisis que se realizó a los diferentes materiales:

En la figura 88 se observa la resistencia a la transferencia de carga del bulk del material (R_{CT1}) en función a las etapas de síntesis desarrollada, esta resistencia se debe al paso de los electrones (generados por la incidencia de luz en el material) hacia la interfase del electrodo. En primer lugar, observamos que los materiales disminuyen su resistencia al incidir la luz, producto del efecto fotocatalítico de los materiales semiconductores. Analizando las primeras etapas de síntesis, podemos obtener altas resistencias, el Bi_2O_3 tiene una resistencia de $2300 \, \Omega$ y el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ tiene una resistencia aun mayor $3300 \, \Omega$ en oscuridad, posiblemente por efectos del cambio de fase que produce la introducción de Cu^{+2} en la

estructura de Bi_2O_3 , generando defectos en la red que produzcan puntos de recombinación o trampas donde los electrones queden atrapados y no lleguen a la interfase. Cuando se agrega la estructura de Cu_2O disminuye considerablemente la resistencia (llegando a rangos de $25\ \Omega$), producto de la formación de la heterounión tipo II donde se mejora la conducción eléctrica del material. Cuando incide la luz sobre el material, la resistencia llega a un valor mínimo de $11\ \Omega$, la película con semillas de Cu_2O electrodepositadas, cuando se realiza el crecimiento hidrotérmal aumenta el camino óptico en el material lo que produce un ligero aumento de esta resistencia hasta los $17\ \Omega$.

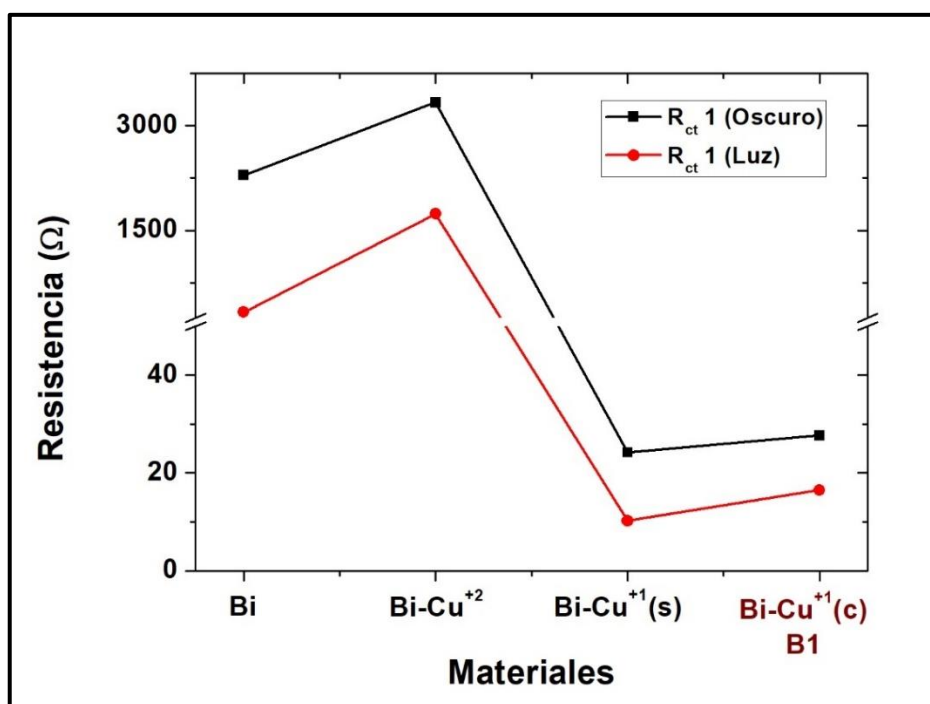


Figura 88. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT1}) en función a las etapas de síntesis.

Cuando se varía la cantidad de carga electrodepositada de Bi^{+3} en la base del material final ($\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$), se obtienen las muestras B1, B2 y B3, a partir de los valores de la R_{CT1} de estos materiales, esto se muestra en la figura 89 (a) donde se mantiene la tendencia de disminuir la resistencia cuando hay incidencia de luz, además el material que tiene menor cantidad de Bismuto (B1) es el que tiene menor resistencia ($17\ \Omega$) de este grupo de materiales, debido a dos factores, el primer factor es: el aumento del paso óptico debido al aumento de la masa de la película (menor cantidad de Bismuto, menor paso óptico mejora el proceso de transporte de portadores de carga) el segundo factor es que una menor cantidad

de bismuto provoca una mayor presencia de enlaces Cu-O en la estructura de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ (espectro Raman, figura 66) que terminan transformándose en Cu_2O en la electrodeposición esto mejora el enlace que se tiene con esa estructura al realizar el crecimiento hidrottermal. Se observa un máximo de resistencia en la muestra B2 ($47\ \Omega$) y disminuye en la muestra B3 (28Ω).

En la figura 89(b) se hace la comparación entre las heteroestructuras con Cu_2O y sus respectivos Cu_2O puros, donde se observa que las muestras puras de Cu_2O tienen un aumento considerable de la R_{CT1} (en condiciones de oscuridad) cuando se realiza el crecimiento hidrottermal sobre las semillas electrodepositadas (pasa de $33\ \Omega \rightarrow 156\ \Omega$) y cuando incide la luz esta tendencia se invierte disminuyendo cuando se realiza el crecimiento hidrottermal, mientras que las muestras heteroestructuradas con Cu_2O no aumentan considerablemente su R_{CT1} (pasa de $25\Omega \rightarrow 27\Omega$) y tienen la misma tendencia con la luz. Este fenómeno se produce debido a que el material puro al incrementar sus dimensiones con el crecimiento genera una mayor resistividad por el grosor de su capa depositada, mientras que en la heterounión se produce una mejora en el transporte de carga por los niveles energéticos que le otorga el CuBi_2O_4 al Cu_2O al enlazarse entre ellos, finalmente esa disminución con acción de la luz que se obtiene en el material puro ($\text{Cu}_2\text{O(s)}$ y $\text{Cu}_2\text{O(c)}$) es en efecto la acción del crecimiento de otra cara cristalina preferencial que produce la síntesis hidrottermal a pH 7,2 (favoreciendo la cara (111)) siendo esta cara la más fotoactiva.

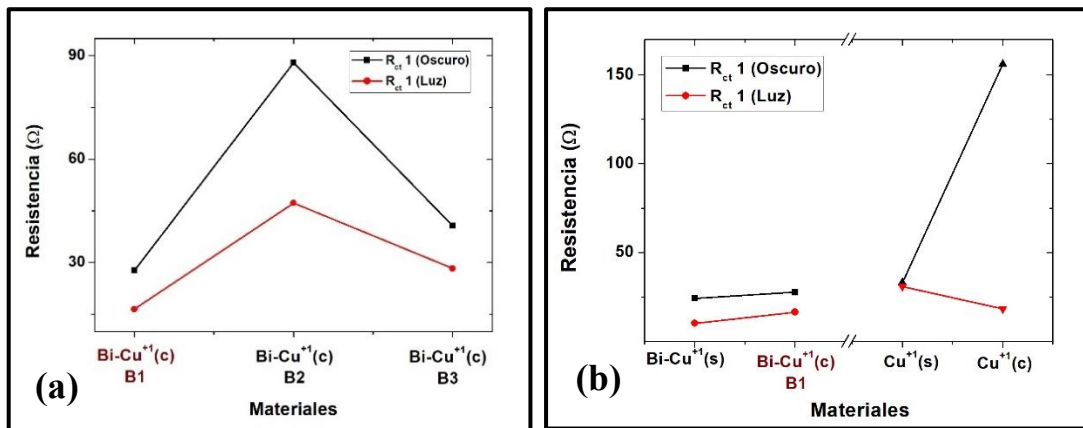


Figura 89. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT1}) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).

El elemento de fase constante (CPE1) contiene 2 componentes, el primero es Y_0 ($\mu\text{Mho.s}^n$) que tiene un sentido físico dependiendo el valor del factor “n”, siendo n el segundo

componente, este ultimo componente varia de 0 a 1, cuando es igual a 0 ,el Y_0 se convierte en una resistencia , cuando es 0,5 se convierte en un elemento de difusión de warburg y cuando el valor es 1 se transforma en un capacitor.

El elemento de fase constante (CPE1) se relaciona a la formación de portadores de carga en el bulk del material. El análisis de los valores de los componentes de CPE 1 por cada etapa de síntesis, se puede observar en la figura 90, donde se grafica el cambio que sucede con el componente Y_0 y el valor de n .

De acuerdo con la figura 90 se observa un aumento de Y_0 en todas las etapas de síntesis cuando se incide la luz, debido al proceso de formación de portadores de carga dentro del material, el aumento es exponencial cuando incide luz y lineal cuando está en oscuridad, además el aumento se hace mayor al tener presencia de Cu_2O (1380 mS cm^{-1}) en el material producto de que aumenta la cantidad de portadores de carga al momento de ir depositando materiales fotoactivos. El valor de n en cambio sufre una disminución más pronunciada (inicia con valores de 0,92 ,producto de un material más capacitivo Bi_2O_3) cuando hay presencia de Cu^{+1} , además cuando se incide la luz se genera una mayor disminución que en oscuridad, llegando a valores de 0,47 ($\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$) esto es muy cercano al valor de 0,5 que indica que el CPE 1 se transforme en un elemento difusor de Warburg mientras se agregan más capas y además con la presencia de Cu_2O , esto indicaría que deja de comportarse como capacitor y se va transformando en un difusor dentro del *bulk* cuando se va depositando más Cu_2O , va pasando carga en mayor cantidad en el interior del material, en vez de almacenarse.

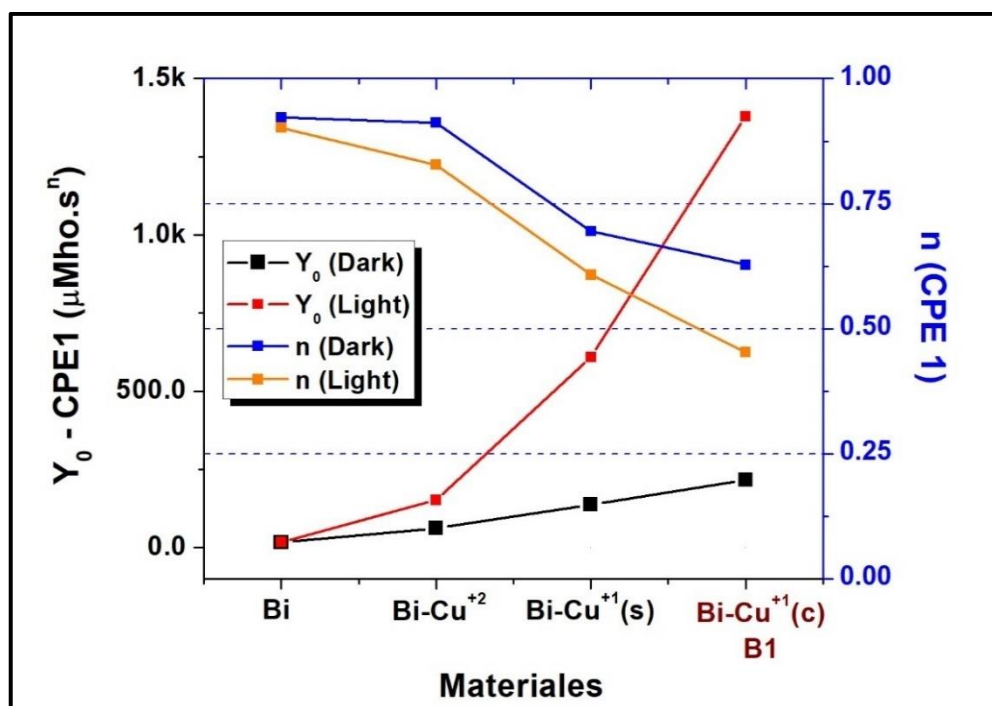


Figura 90. Valores de los componentes del CPE 1 (Y_0 y n) en función a las etapas de síntesis.

El análisis de CPE 1 de las muestras B1, B2, B3 se pueden observar en la figura 91(a), donde el Y_0 sigue teniendo el efecto de la luz donde B1 y B2 tienen los mayores valores (1380 y 1590 $\mu\text{Mho.s}^n$ respectivamente) siendo B3 el que tiene el menor valor producido cuando se incide luz (148 $\mu\text{Mho.s}^n$) esto debido a la mayor cantidad de material (mayor depósito de Bi) en este tipo de película, por otro lado los valores de “n” oscilan alrededor de 0,5 que es propio del material final ($\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (c)) que se comporta como un difusor en el *bulk*, observando también la tendencia a disminuir al incidir la luz sobre el material. En la figura 91(b) se muestra la comparación de las heteroestructuras con Cu_2O y sus materiales puros, la tendencia del Y_0 es la siguiente: mientras que la muestras que tienen presencia de CuBi_2O_4 tienden a aumentar con el crecimiento hidrotérmal de Cu_2O , las muestras puras tienden a disminuir, esto es producto del proceso de recombinación q se produce en los materiales puros y que disminuye en la heteroestructura, en todos los casos el valor de Y_0 tiende a aumentar con el efecto de la luz. Los valores de “n” tienden a disminuir con la presencia de la luz, teniendo en la heteroestructura valores mayores respecto a los materiales puros, los materiales que tienen Cu_2O (c) tienen valores cercanos a 0,5 (difusor de Warburg).

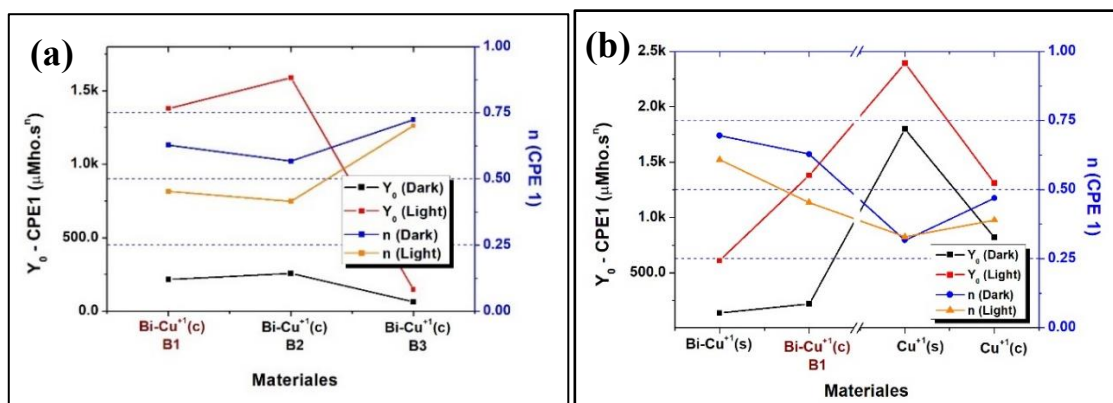


Figura 91. Valores de los componentes del CPE 1 (Y_0 y n) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).

La resistencia a la transferencia de carga de la zona de los estados superficiales del material hacia el electrolito esta asignado al R_{CT2} , es decir la resistencia en la interfase que conecta al material con la solución del electrolito, es la última etapa para que los portadores de carga lleguen a interactuar con el electrolito. Esta R_{CT2} contiene las siguientes características de acuerdo con el análisis que se realizó a diferentes materiales:

En la figura 92 se observa el R_{CT2} en función a las etapas de síntesis desarrollada. En primer lugar, observamos que los materiales disminuyen su resistencia al incidir la luz, producto del efecto fotocatalítico de los materiales semiconductores. Analizando las primeras etapas de síntesis, podemos obtener altas resistencia con una tendencia a disminuir, el Bi_2O_3 tiene una resistencia de $56\,000\,\Omega$ y el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ tiene una menor resistencia $26\,000\,\Omega$ en la oscuridad, esto tiene un mayor interés por que es el paso del *bulk* a la solución y allí se observa que la introducción de Cu^{+2} en la superficie del material genera una menor resistencia al paso de carga, pero al incidir la luz se invierte el sentido en estos dos materiales donde el Bi_2O_3 genera una menor resistencia, posiblemente por el mismo efecto que se observó en el R_{CT1} . Cuando se agrega la estructura de Cu_2O disminuye considerablemente la resistencia (llegando a rangos de $44\,\Omega$ en la oscuridad), producto de la formación de la heterounión tipo II donde mejora la conducción eléctrica del material. Cuando incide la luz sobre el material, la resistencia llega a un valor mínimo de $3\,\Omega$, siendo esta la película con crecimiento hidrotérmal de Cu_2O , muy similar a la resistencia del material con electrodeposición de Cu_2O ($7\,\Omega$).

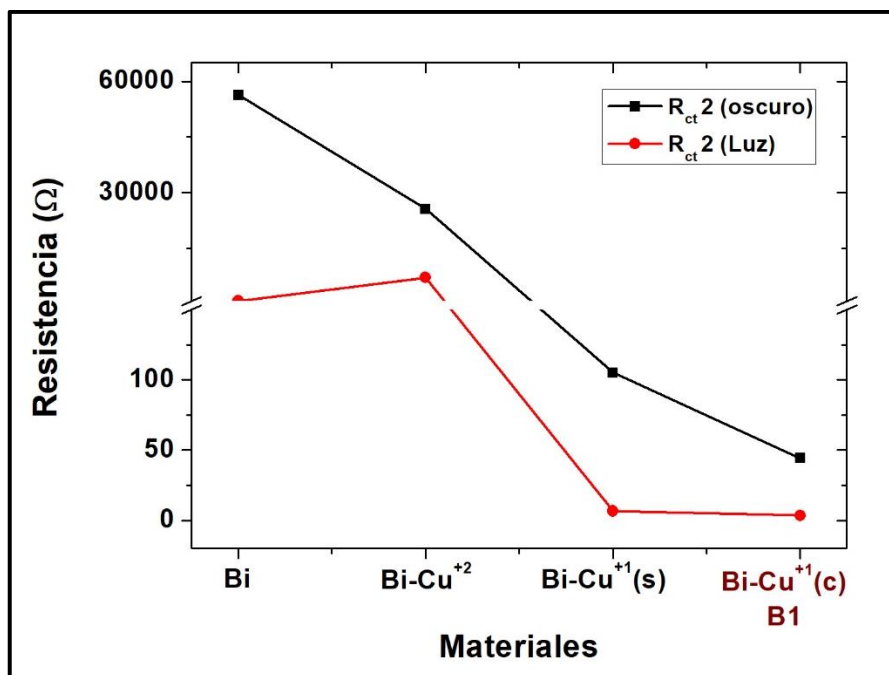


Figura 92. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT2}) en función a las etapas de síntesis.

Cuando se varía la cantidad de carga electrodepositada de Bi^{+3} en la base del material final ($CuBi_2O_4-Cu_2O(c)$), se obtienen las muestras B1, B2 y B3, a partir de los valores de la R_{CT2} de estos materiales figura 93 (a) donde se mantiene la tendencia de disminuir la resistencia cuando hay incidencia de luz (material fotoactivo), además el material que tiene menor cantidad de Bismuto (B1) es el que tiene menor resistencia (44Ω) por los mismos motivos que se explicó para el R_{CT1} . Se observa un máximo de resistencia en la muestra B2 (239Ω) y disminuye en la muestra B3 (62Ω).

En la figura 93(b) se muestra la comparación entre las heteroestructuras con Cu_2O y sus respectivos Cu_2O puros, donde se observa que las muestras puras de Cu_2O tienen una disminución considerable de la R_{CT2} (en condiciones de oscuridad) cuando se realiza el crecimiento hidrotérmal sobre las semillas electrodepositadas (pasa de $731 \Omega \rightarrow 174 \Omega$) y cuando se incide la luz esta tendencia se mantiene disminuyendo cuando se realiza el crecimiento hidrotérmal, mientras que las muestras heteroestructuradas con Cu_2O no disminuye considerablemente su R_{CT2} (pasa de $105 \Omega \rightarrow 44 \Omega$) y tienen la misma tendencia con la luz, aun así tienen menor resistencia que las muestras puras. Este fenómeno se produce debido a que el material puro al inicio tiene la superficie de Cu_2O electrodepositado que de acuerdo al XPS (figura 73) tiene una alta cantidad de O_v en la superficie y al realizar el crecimiento hidrotérmal disminuye su presencia, estos oxígenos situados en vacancias

pueden generar este aumento considerable de la resistencia para el material electrodepositado y que lo vincula mucho al plano (200) que se genera en este método de síntesis, algo que cambia al realizar el crecimiento por el método hidrotermal, produciendo una mayor preferencia de crecimiento del plano (111), esto también se puede verificar en la figura 74 donde se encuentran las heteroestructuras y el O_v tienen menor presencia en comparación que las muestras puras de Cu_2O . finalmente esa disminución con acción de la luz que se obtiene en todos los materiales es en efecto la acción del crecimiento de otra cara cristalina preferencial que produce la síntesis hidrotermal a pH 7,2 (favoreciendo la cara (111)) siendo esta cara más fotoactiva.

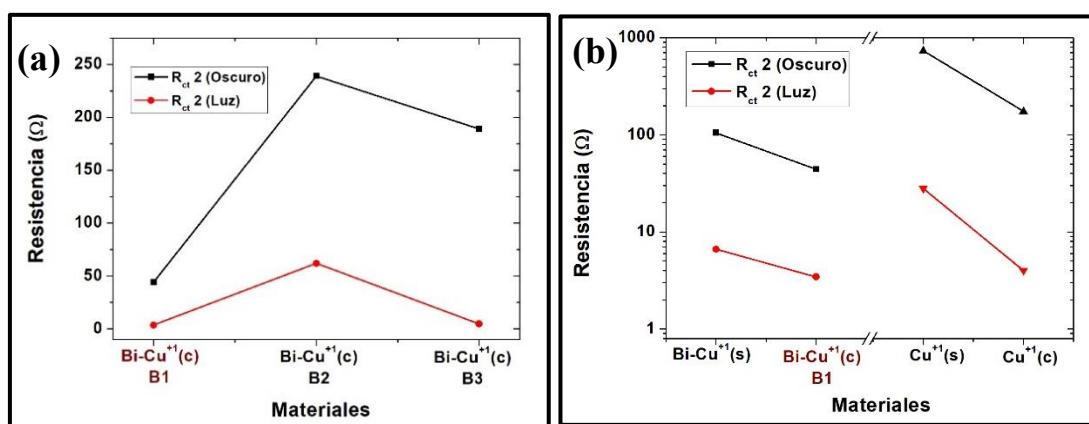


Figura 93. Resistencias a la transferencia de carga ($R_{ct}2$) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).

El elemento de fase constante (CPE 2) se relaciona a la formación de portadores de carga en los estados superficiales del material en la interfase con el electrolito, es decir cuanta carga ha llegado a la superficie para que llegue al electrolito. El análisis de los valores de los componentes de CPE 2 por cada etapa de síntesis, se puede observar en la figura 94, donde se grafica el cambio que sucede con el componente Y_0 y el valor de n .

De acuerdo con la figura 94 se observa un aumento de Y_0 en todas las etapas de síntesis cuando incide la luz, debido al proceso de formación de portadores en la superficie del material, no hay un aumento considerable en los dos primeros materiales (369 y 322 $\mu Mho S^n$ para Bi_2O_3 y $CuBi_2O_4-CuO$ respectivamente) debido a que estos materiales no tienen muchos portadores de carga que puedan darse a la solución que contiene acetato y CO_2 debido a que muchos portadores de carga se pierden en el camino de llegar hasta la superficie (puntos de recombinación en el interior), pero al agregar el Cu_2O se incrementa considerablemente hasta llegar a 2 300 $mMho S^n$ con el material electrodepositado de Cu_2O , luego disminuye hasta (1450 $mMho S^n$) con el crecimiento hidrotermal, esto tiene que ver

con el comportamiento del CPE con la luz, por lo que se tiene que observar ahora el valor de “n”, los primeros materiales son poco capacitivos ($n \approx 0,75$) mientras se va agregando Cu_2O el valor de n va incrementándose hasta llegar a 1, siendo este valor con luz únicamente para el material que contiene Cu_2O con crecimiento hidrotérmal, comportándose como un capacitor puro, y los demás como pseudo-capacitores, aun así la cantidad de portadores de carga generado en esta superficie es elevada y se utiliza muy bien para la reducción de los electrolitos.

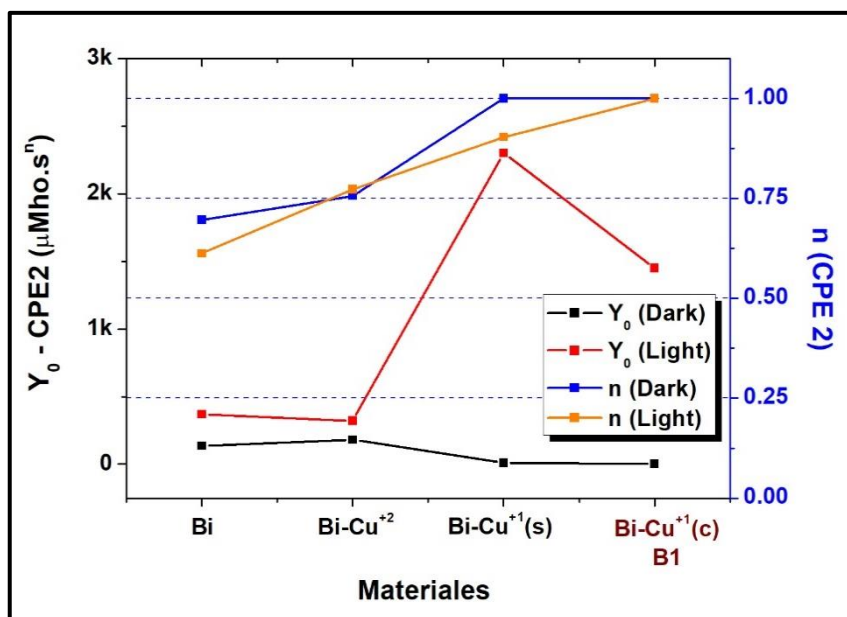


Figura 94. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) en función a las etapas de síntesis.

El análisis de CPE 2 de las muestras B1, B2, B3 se observa en la figura 95(a), donde el Y_0 sigue teniendo el efecto de la luz (aumenta) donde B1 y B3 tienen los mayores valores (1450 y 1230 μF respectivamente) siendo B2 el que tiene el menor valor producido cuando incide luz (8 $\mu\text{Mho}\cdot\text{s}^n$), por otro lado, los valores de “n” siempre tiene el valor de uno lo que los transforma en capacitores puros. En la figura 95(b) se ve la comparación de las heteroestructuras con Cu_2O y sus materiales puros, la tendencia del Y_0 en la muestras (con incidencia de luz) que tienen presencia de CuBi_2O_4 disminuye con el crecimiento por baño químico de Cu_2O , pero aun así es mayor que las muestras puras (1400 μF), esto es debido a que la heteroestructura le da una mayor cantidad de portadores de carga en comparación con las muestras puras. Los valores de “n” en la mayoría es 1 (se comportan como un capacitor ideal) solo la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (s) en oscuridad tiende a disminuir comportándose como un pseudo-capacitor.

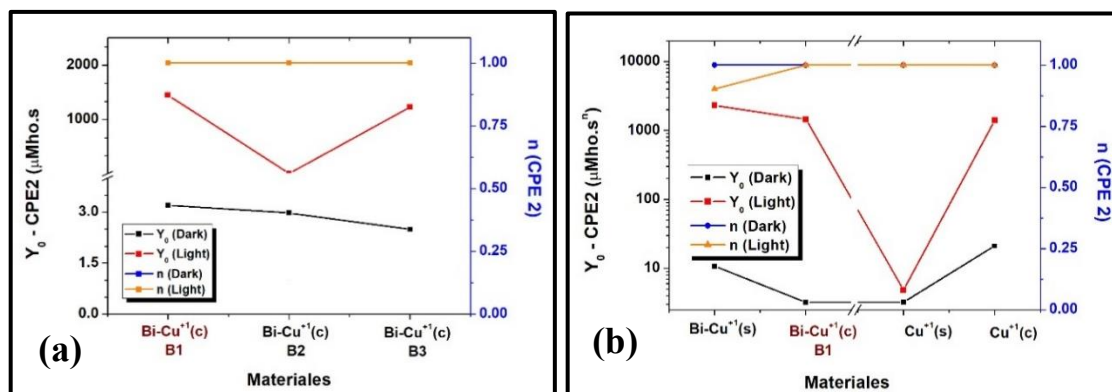


Figura 95. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) en función a la carga de Bi^{3+} electrodepositada (a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).

La última zona del circuito se realiza en bajas frecuencias de análisis, explicando mejor la acción del electrolito en la superficie del material, es decir la interacción del electrolito con la superficie del electrodo. Esta última zona solo está presente en las muestras que tienen Cu_2O en su superficie.

La resistencia a la transferencia de carga en este caso R_{CT3} se debe a la cantidad de CO_2 e iones acetato adsorbidos en la superficie que generan una resistencia en el medio, mientras más material adsorbido se tiene mayor resistencia habrá, entonces de acuerdo a la figura 96 las muestras de las heteroestructuras aumentan su resistencia al incidir la luz, producto del aumento de material adsorbido por efecto de la carga superficial que se genera con la luz en estos semiconductores, además de que el Cu_2O es un buen fotocatalizador para CO_2 , en cambio en los materiales puros tienden a disminuir su resistencia con la luz, por que tiende a foto-corroerse en mayor medida el Cu_2O electrodepositado que es más sensible a la fotocorrosión, lo que provoca menor área expuesta y menor cantidad de electrolito adsorbido.

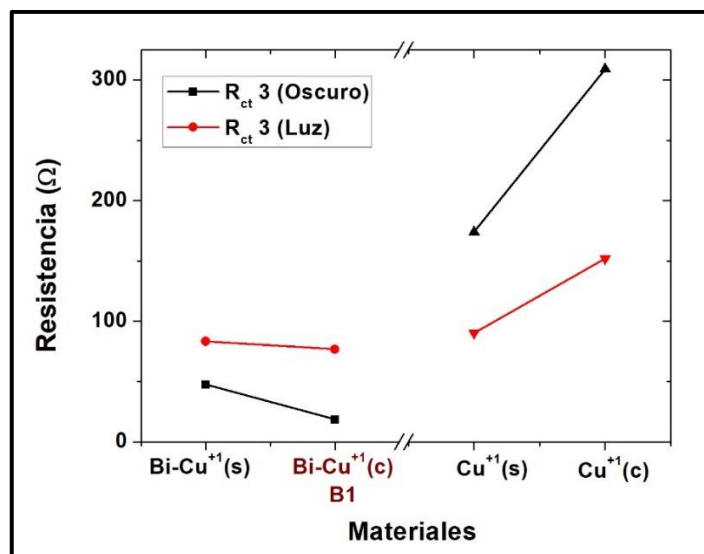


Figura 96. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT3}) de las muestras de $CuBi_2O_4-Cu_2O(s)$, $CuBi_2O_4-Cu_2O(c)$ comparándolo con los materiales puros de Cu_2O .

Cuando se varia la cantidad de carga electrodepositada de Bi^{+3} en la base del material final ($CuBi_2O_4-Cu_2O(c)$), se obtiene las muestras B1, B2 y B3, a partir de los valores de la R_{CT3} de estos materiales se puede obtener la figura 97 donde se observa que B1 y B2 tienen la misma tendencia al estar en presencia de luz, siendo el material que más adsorbió el electrolito cuando se incide luz, la muestra B3, sería óptima para el proceso de reducción, pero este material tiene menor cantidad de portadores de carga, una mayor resistencia R_{CT1} y R_{CT2} con respecto a B1, que provocaría una pobre reducción, siendo la muestra B2 la que tiende a fotocorroerse.

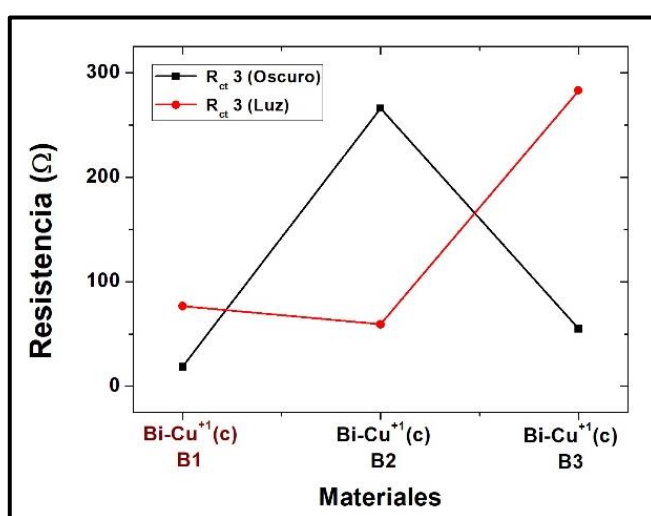


Figura 97. Resistencias a la transferencia de carga (R_{CT3}) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada.

El elemento de fase constante (CPE 3) se relaciona a la doble capa presente en la superficie

del material, la cual está constituida por CO_2 e iones acetato en solución, es decir que el electrolito ha formado la doble capa eléctrica en la superficie. El análisis de los valores de los componentes de CPE 3, se pueden observar en la figura 98, donde se grafica el cambio que sucede con el componente Y_0 y el valor de n . El valor Y_0 aumentan en todas las muestras cuando incidencia de luz, producto que aumenta la difusión del material en la superficie debido a las reacciones fotocatalíticas que suceden en las muestras que contienen CuBi_2O_4 que aumentan fuertemente (34 mMho S^n) a comparación de las muestras puras de Cu_2O (21 mMho S^n). Con respecto al valor de “ n ” cuando está en la oscuridad los materiales en su gran mayoría tienen el valor de 1 o cercano lo que lo convierte en capacitivo cuando no hay presencia de luz, cuando se incide la luz, el factor “ n ” disminuye fuertemente hasta regiones cercanas a 0,5 lo cual convierte a este elemento en un elemento de difusión de warburg, producto de que la acción de la luz se inicia la reacción de reducción de los electrolitos (CO_2 y acetato). Finalmente se observa que los materiales que tienen Cu_2O con crecimiento hidrotérmal tienden a aumentar este factor (Y_0) difusivo con la luz y capacitivo en oscuridad.

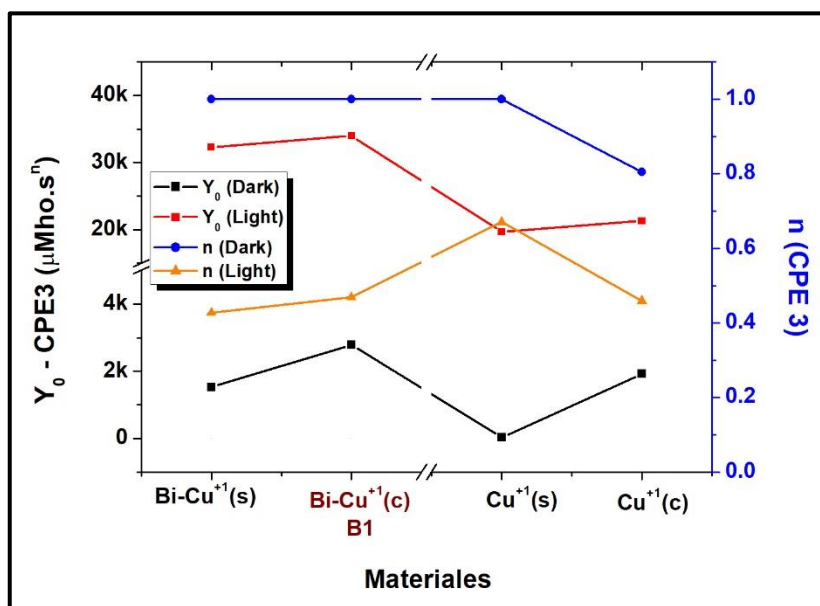


Figura 98. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) de las muestras de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}(s)$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}(c)$ comparándolo con los materiales puros de Cu_2O .

El análisis de CPE 3 de las muestras B1, B2, B3 se puede observar en la figura 99, donde el Y_0 sigue teniendo el efecto de la luz (aumenta) donde B1 tiene el mayor valor (34 mMho S^n) respectivamente) siendo B2 y B3 los que tienen bajos valores (10 y 9 mMho S^n respectivamente), y también se mantienen que con luz el valor de n se desplaza de 1 a valores

cercanos a 0,5 , indicando como se transforma en un elemento difusivo, entonces la mayor difusión de electrolito se da en el material B1, producto de una mayor reacción fotocatalítica.

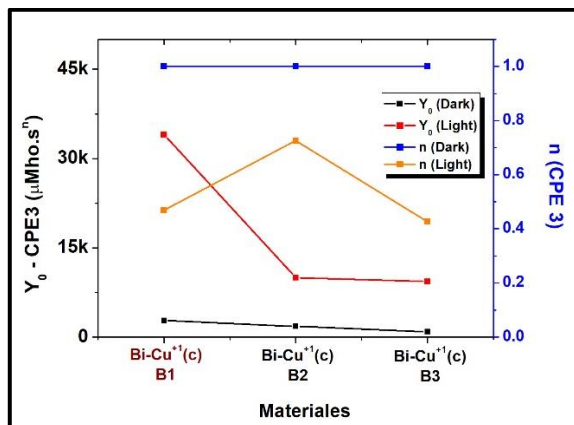


Figura 99. Valores de los componentes del CPE 2 (Y_0 y n) en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada.

El elemento de difusión de Warburg aparece la esta tercera zona del circuito solo cuando el material está en la oscuridad, producto de la difusión de iones hacia la superficie, por efecto de las cargas en la superficie del material, ya que en oscuridad hay presencia de un capacitor ($n=1$), de acuerdo con la figura 98 y 99, lo que produce una difusión interna. La difusión en las muestras B1, B2 y B3 se observa en la figura 100(a) donde el que tiene mayor difusión es el material B1 que llega a magnitudes de 15 mMho s^n y va disminuyendo linealmente con el aumento de carga de Bi en la base de la película (B2 y B3). Cuando se analizan las heterouniones y los materiales de Cu_2O puros se obtiene la figura 100 (b) donde el crecimiento hidrotérmal aumenta el factor difusivo del material en la heteroestructura, pero en las películas de Cu_2O disminuye fuertemente, posiblemente por el área superficial que tiene cada película (los tamaños de partícula influyen en las heteroestructura) siendo el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (c) de menor tamaño (366 nm) que la película de Cu_2O (c) (492 nm) lo cual se aprecia en la figura 106 Y 107.

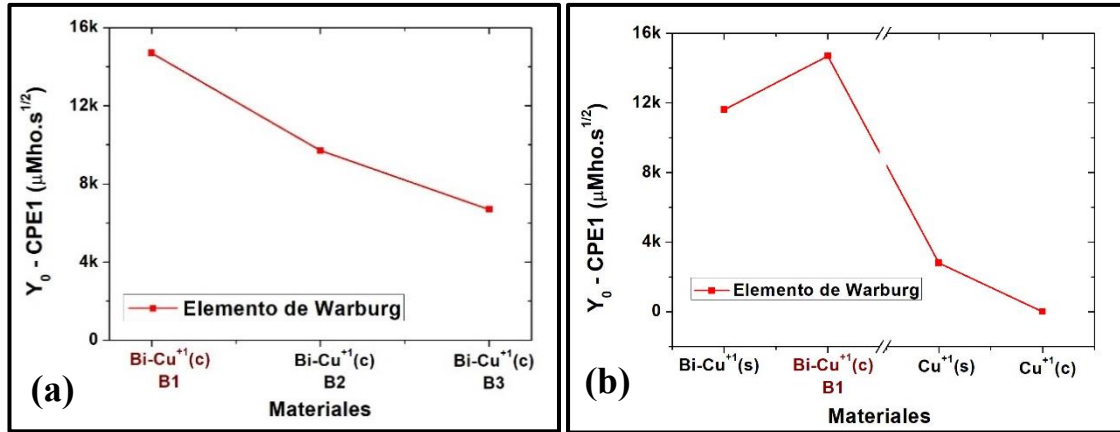


Figura 100. Valores del elemento de difusión de Warburg en función a la carga de Bi^{+3} electrodepositada(a) y de las muestras heteroestructuradas de Cu_2O comparándolo con los materiales puros de Cu_2O (b).

g. Determinación del *Band-Gap* (E_g)

Se realizaron las medidas de porcentaje de Reflectancia (%R) utilizando la espectroscopía UV-Vis en las diferentes etapas de síntesis (Bi_2O_3 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$), a partir de estos datos se puede utilizar la ecuación de Kubelka-Munk:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec. 23}$$

Donde R es la reflectancia ($R = \frac{\%R}{100}$).

Obteniendo el parámetro “ α ” se puede hallar la energía de banda prohibida que caracteriza a los materiales semiconductores, este parámetro es utilizado en la ecuación de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad \text{Ec. 24}$$

Siendo “n” igual a 1 para los materiales con energía de banda prohibida directa h es la constante de Planck y $\nu = \frac{c}{\lambda}$ donde λ es la longitud de onda, y E_g la energía asociada a la banda prohibida del semiconductor. A partir de la figura 101 se puede determinar la energía asociada a la banda prohibida del Bi_2O_3 el cual fue de 2,72 eV, en la siguiente etapa, el material heteroestructurado de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ llega a 1,53 eV reduciéndose considerablemente debido a la presencia de CuO y la transformación de Bi_2O_3 en CuBi_2O_4 que produce una mayor absorción en el rango visible produciendo este desplazamiento de la energía (2,72 eV $\rightarrow$ 1,53 eV). Cuando se realiza el crecimiento electroquímico de Cu_2O

sobre el anterior material se transforma en el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$ que eleva levemente la energía de banda prohibida hacia 1,56 eV, estos debido a que la baja cantidad de Cu_2O sobre la superficie del anterior material no produce mucho cambio en la absorción de luz, finalmente cuando se hace el crecimiento hidrotérmal sobre las películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$ se transforma en la película final de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$ donde la E_g del material es 1,88 eV elevándose en comparación al anterior material (1,56 eV), debido a una mayor presencia de Cu_2O en la superficie, los cuales en estado puro de Cu_2O tiene un valor mayor (entre 1,9 - 2,2 eV) obtenidos en otros trabajos de investigación ^{[190],[191]}, esto debido a que la capa interna de CuBi_2O_4 produce un aumento en la absorción de luz (menor E_g) con respecto al Cu_2O puro (mayor E_g) generando en la heteroestructura final un valor intermedio de E_g producto de la unión de estos dos semiconductores.

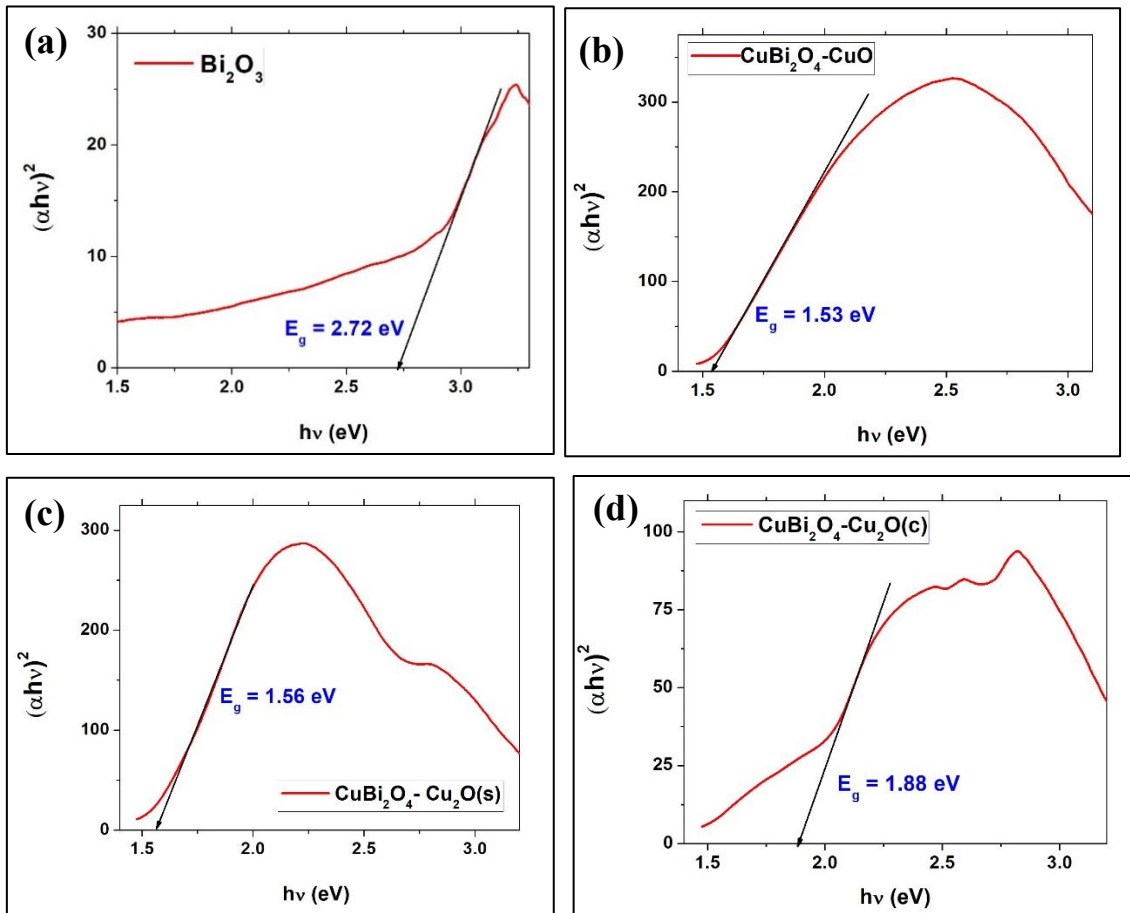


Figura 101. Graficas de Tauc de las diferentes etapas de síntesis del material final para poder determinar la energía de banda prohibida (E_g).

h. Microscopía Electrónica de Barrido

Las muestras analizadas por SEM fueron las que incluían cobre en su superficie y se analizaron a partir de las etapas de síntesis, comenzando con el $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, siguiendo con $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$, con el crecimiento hidrotérmal se completa la síntesis a $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$ y finalmente se realizan también medidas del $\text{Cu}_2\text{O(c)}$ para poder comparar los materiales finales.

La figura 102 muestra la microscopia de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, esta película tiene una morfología esférica en forma aglomerada, producto del tratamiento térmico utilizado (600 °C) con un tamaño promedio de partícula de 58 nm.

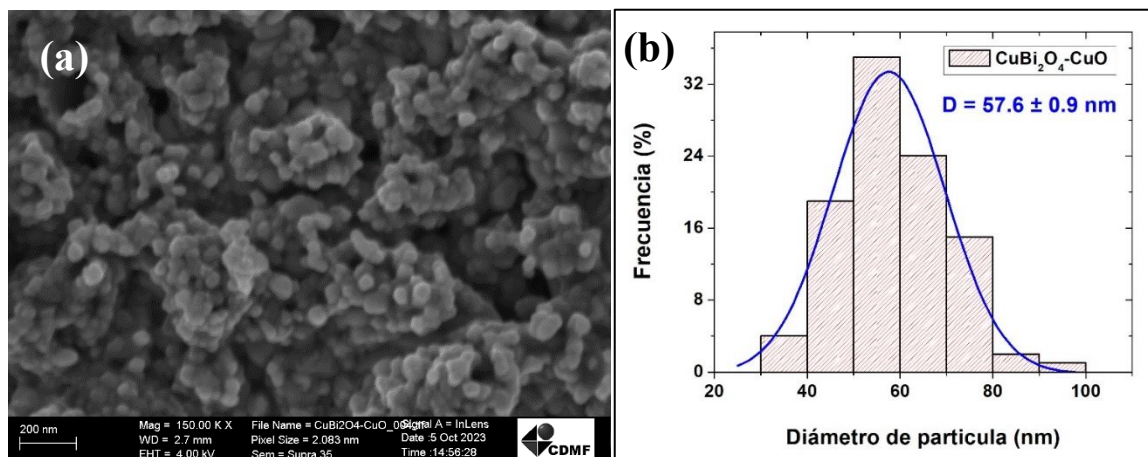


Figura 102. SEM de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$ (a) y su distribución de tamaños (b).

La figura 103 es una microscopia de corte transversal para poder medir el espesor de la capa electrodepositada de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, la cual llega a tener 370 nm, la más delgada de todo los materiales, partiendo de base para el crecimiento de las demás muestras.

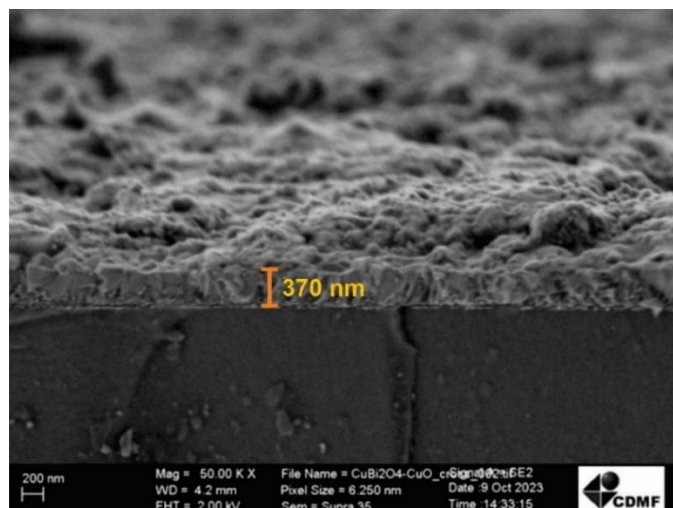


Figura 103. SEM de corte transversal de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$.

En la figura 104 se observa el cambio morfológico fuerte que sufre la superficie no solo en la forma sino en el tamaño de la partícula, en primer lugar la forma esférica se transforma a cubos muy bien estructurados, en segundo lugar el tamaño de la partícula se incrementa fuertemente (la distancia de arista promedio es de 250 nm), este incremento de tamaño y morfología se debe al proceso de síntesis, mediante electrodeposición, llevando a potenciales reductores en pH fuertemente básicos, lo que produce una disminución en el crecimiento de la cara cristalina (111) favoreciendo la cara cristalina (200), como se puede ver en la difracción de rayos X de este material (figura 64), esto genera la formación de los cubos presentes en la superficie del material.

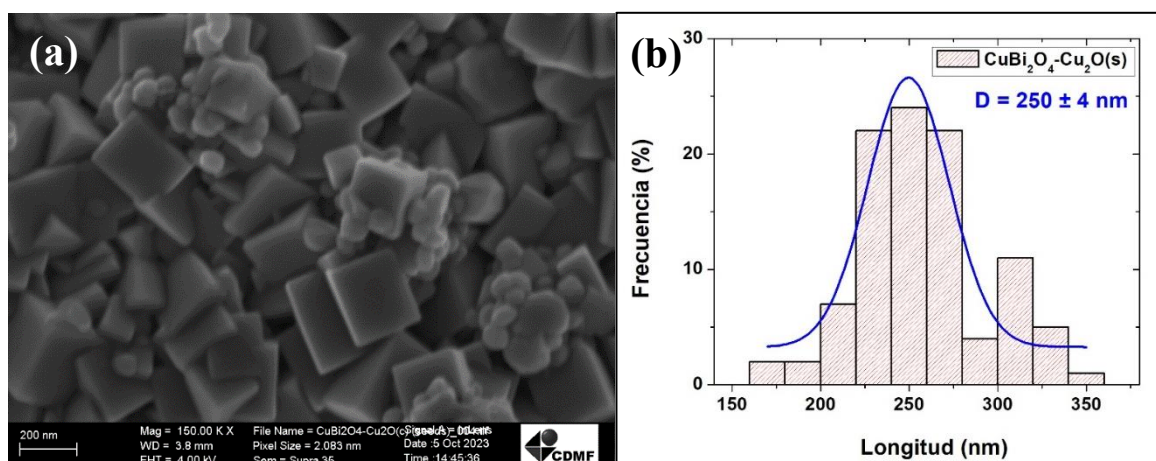


Figura 104. SEM de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ -semillas (a) y su distribución de tamaño (b).

la estructura cúbica del Cu_2O produce una de gran inestabilidad morfológica con la cara cristalina más inestable que es la (100) producto de la fotocorrosión que se puede producir¹⁹². Este proceso se presenta en las caras cristalinas de la estructura cubica del Cu_2O (cara preferencial (100)) en comparación a las caras octaédricas (cara cristalina preferencial(111)) que tiene una menor fotocorrosión.¹⁸⁶

La **figura 105** muestra la microscopia de corte transversal que nos permite medir el espesor de la capa electrodepositada de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$, que es de 570 nm, siendo esta película 200 nm más ancha que la película anterior, debido al crecimiento de los cubos de Cu_2O sobre su superficie, por lo que se puede asumir que este grosor debido a la película de Cu_2O electrodepositado.

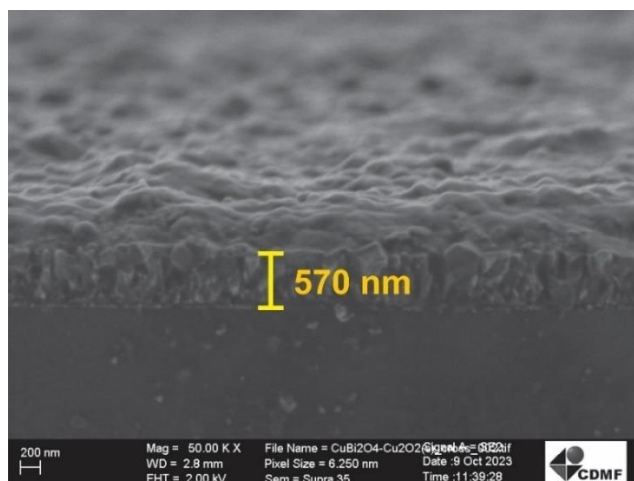


Figura 105. SEM de corte transversal de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(s)}$.

El crecimiento hidrotermal de Cu_2O sobre la anterior película produce un cambio en la morfología de los cubos y los transforma en octaedros (figura 106) con un crecimiento irregular en los vértices, esto debido al pH (7,2) del crecimiento y los precursores utilizados, generando que aumente la preferencia de caras cristalinas como la (111) produciendo este tipo de estructuras, siendo esto ideal para el trabajo fotoelectrocatalítico, por tener menor procesos de fotocorrosión, el tamaño de estas partículas también cambian y son mayores a los cubos, llegando a tener longitudes de aproximadamente 366 nm.

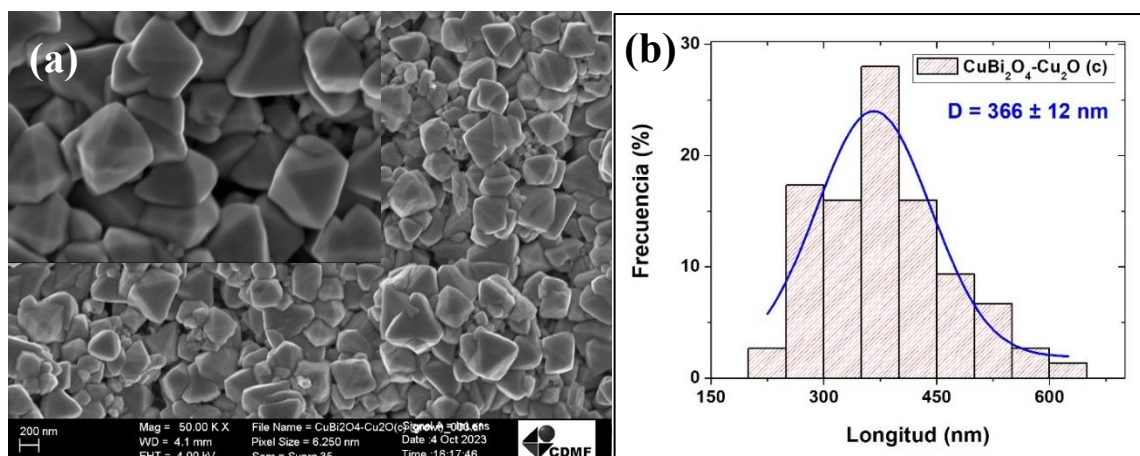


Figura 106. SEM de la muestra de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$ (a) y su distribución de tamaños (b).

Además, se realizó la microscopía a las muestras de Cu_2O sintetizados por crecimiento hidrotermal, sin la presencia de CuBi_2O_4 , lo cual permite observar que la morfología es de pirámides truncas en las aristas y los vértices (figura 107), lo cual indica también el proceso de crecimiento que presenta cuando la síntesis también es orientada por el pH, pero esta vez el tamaño de partícula crece en mayor medida llegando a tamaños de 492 nm, por lo que el crecimiento es mayor cuando no hay presencia de CuBi_2O_4 , explicando el proceso de transformación que se da en la pirámides truncas que podrían llegar a formarse en la película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O(c)}$ si tuvieran un mayor tiempo de crecimiento, ya que la velocidad de crecimiento tanto en la película heteroestructurada y el óxido puro son diferentes produciendo tamaños diferentes y morfologías distintas

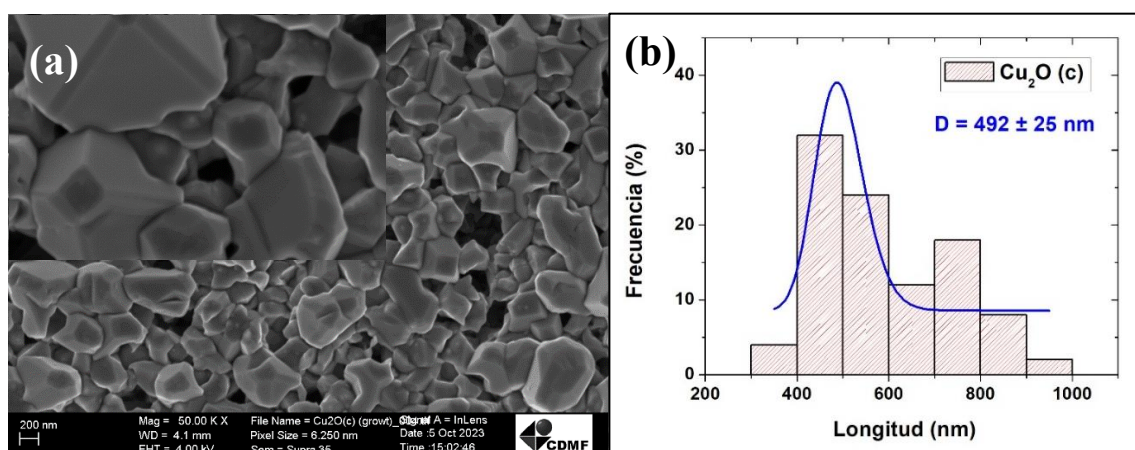


Figura 107. SEM de la muestra de $\text{Cu}_2\text{O(c)}$ (a) y su distribución de tamaños (b).

La figura 108 muestra el corte transversal de la película llegando a dimensiones de 601 nm, esto indica el alto crecimiento de la muestra en el espesor final del material, y sin tener ninguna capa de CuBi_2O_4 , sabiendo que las semillas de Cu_2O por electrodeposición pueden llegar a espesores de 200 nm.

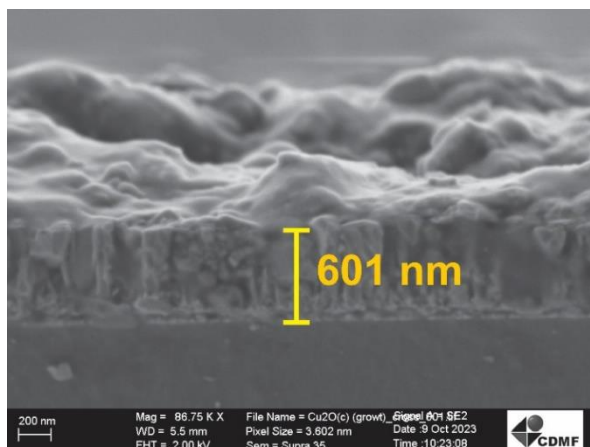


Figura 108. SEM de corte transversal de la muestra de $\text{Cu}_2\text{O}(c)$.

14.1. Generación de productos a partir de la Foto-electroreducción de CO_2

a. Formación de Metanol

La determinación de los productos generados en la reducción fue realizada utilizando la técnica de Cromatografía de gases (figura 109), previamente a la determinación se realizó la curva de calibración de los materiales obtenidos (acetona, metanol y etanol) en este caso el principal producto fue el metanol. Los tiempos de retención de los patrones fueron de 2,65 min para acetona; 3,16 min para metanol y 3,51 min para etanol.

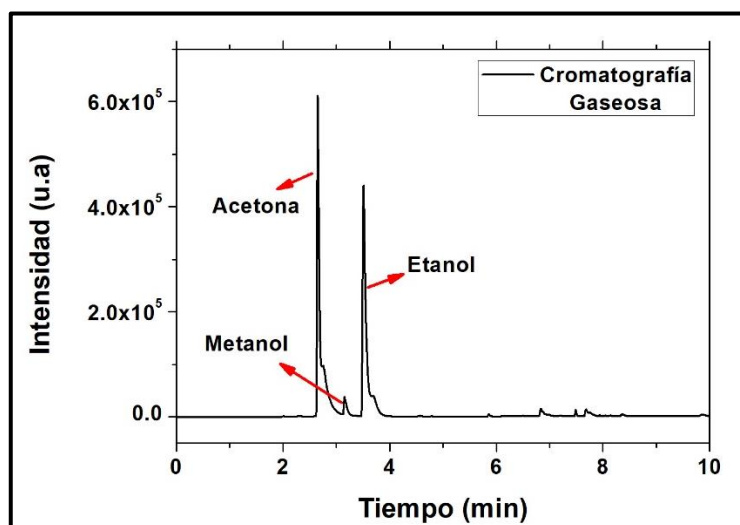


Figura 109. Cromatograma de los patrones de acetona, metanol y etanol en solución acuoso

Las concentraciones obtenidas de etanol y acetona en los experimentos fueron mínimas por lo cual se decidió realizar los experimentos en base a la formación de metanol en el productos de la reacción. Se obtuvo la siguiente curva de calibración para metanol (figura 110) con un $R^2 = 0,9965$, siendo los rangos de medida de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$:

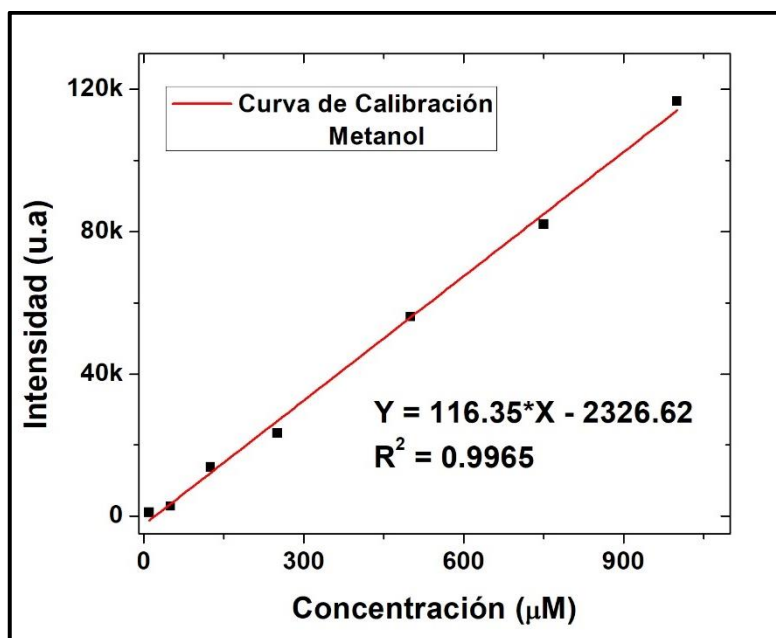


Figura 110. Curva de calibración de los patrones de metanol.

La primera parte de los experimentos fue a partir del uso de la muestra B -1 en solución de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando potenciales de $0,0 \text{ V}$, $-0,2 \text{ V}$ y $-0,4 \text{ V}$ utilizando el simulador solar de 300 W , la solución después de ser burbujeada con CO_2 adquiere un valor de pH 4,1. Obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 111 a partir de la determinación de Cromatografía Gaseosa, se puede observar los perfiles de la cinética de reacción en la figura 112, donde la película produce un máximo de concentración en los potenciales más catódicos ($-0,2 \text{ V}$ y $-0,4 \text{ V}$) a 20 y 40 min respectivamente, luego tiene una tendencia a disminuir la concentración de metanol cuando aumenta el tiempo, debido a la formación de cobre metálico por el efecto de la luz incidida y el potencial aplicado (zona catódica), cambiando el sustrato inicial de reacción, formando otros compuestos a partir de la presencia de metanol en su superficie, lo cual disminuye la concentración del alcohol.

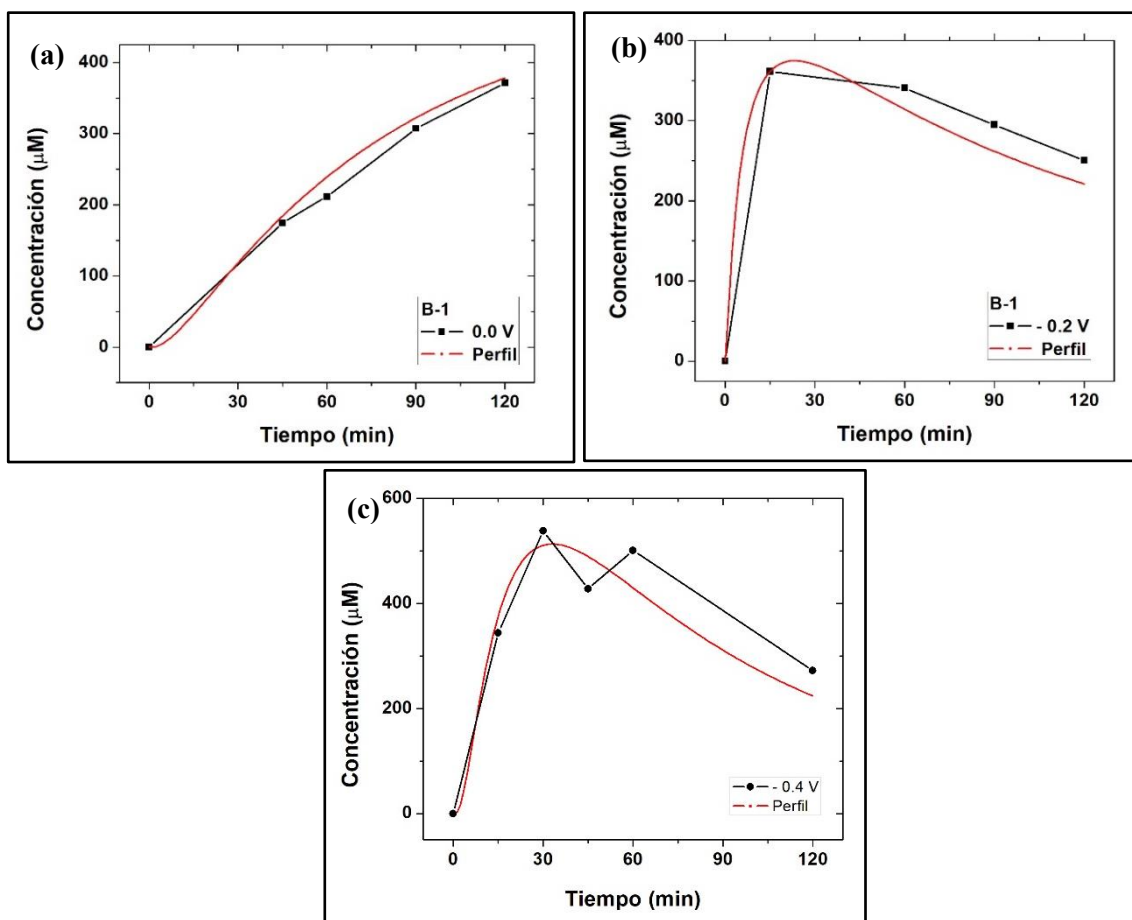


Figura 111. Formación de metanol en función del tiempo de reacción sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a diferentes potenciales (a) 0,0 V, (b) -0,2V, (c) -0,4V.

Dentro del perfil de las cinéticas de reacción se puede observar una tendencia en la cual a potenciales más reductores se produce una mayor producción de metanol, obteniéndose un máximo de $510 \mu\text{mol L}^{-1}$ de metanol a un potencial de -0,4V, en un tiempo de 40 min, en cambio a potenciales de 0,0V se observa un crecimiento sostenido de la concentración de metanol sobre la superficie, esto debido a que este potencial no produce una reducción rápida del Cu_2O a Cu (0) lo cual deja más estable la formación de metanol, siendo un potencial interesante para formar metanol sin perder la estabilidad de la heterojunción.

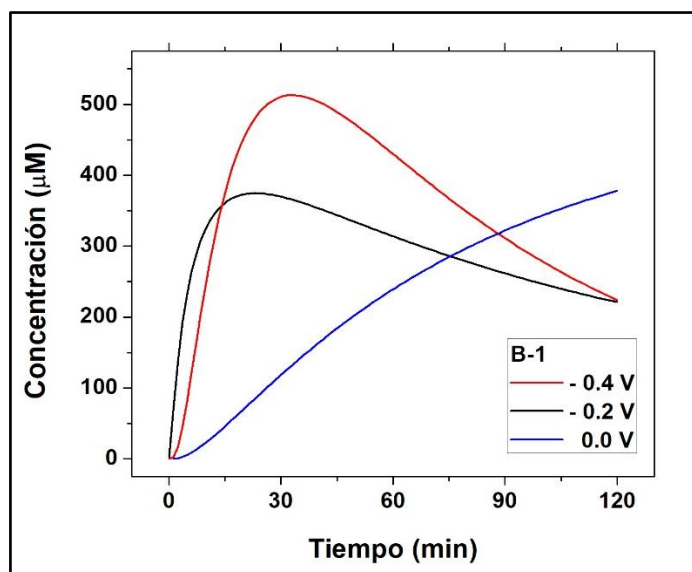


Figura 112. Comparación de los perfiles de cinética de formación de metanol a diferentes potenciales utilizando película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1)

La segunda parte de los experimentos fueron a partir del uso de la muestra B-2 en solución de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando los parámetros anteriores. Obteniendo los resultados de que se muestran en la figura 113 a partir de la determinación de Cromatografía Gaseosa, se puede observar un resumen de los perfiles de la cinética de reacción en la figura 114, donde la película produce un máximo de concentración a un potencial de $-0,2\text{V}$ a 40 min , luego tiene una tendencia a disminuir la concentración de metanol cuando aumenta el tiempo, al aumentar el potencial ($-0,4 \text{ V}$) ya no se produce una alta cantidad de metanol ($9 \mu\text{M}$) debido a la formación de cobre metálico por el efecto de la luz incidida y el potencial aplicado (zona catódica) además se tiene una menor presencia de Cu_2O en la heteroestructura lo cual permite una reducción rápida a cobre metálico, cambiando el sustrato inicial de la reacción, formando otros compuestos en su superficie, esto produce una baja producción de metanol.

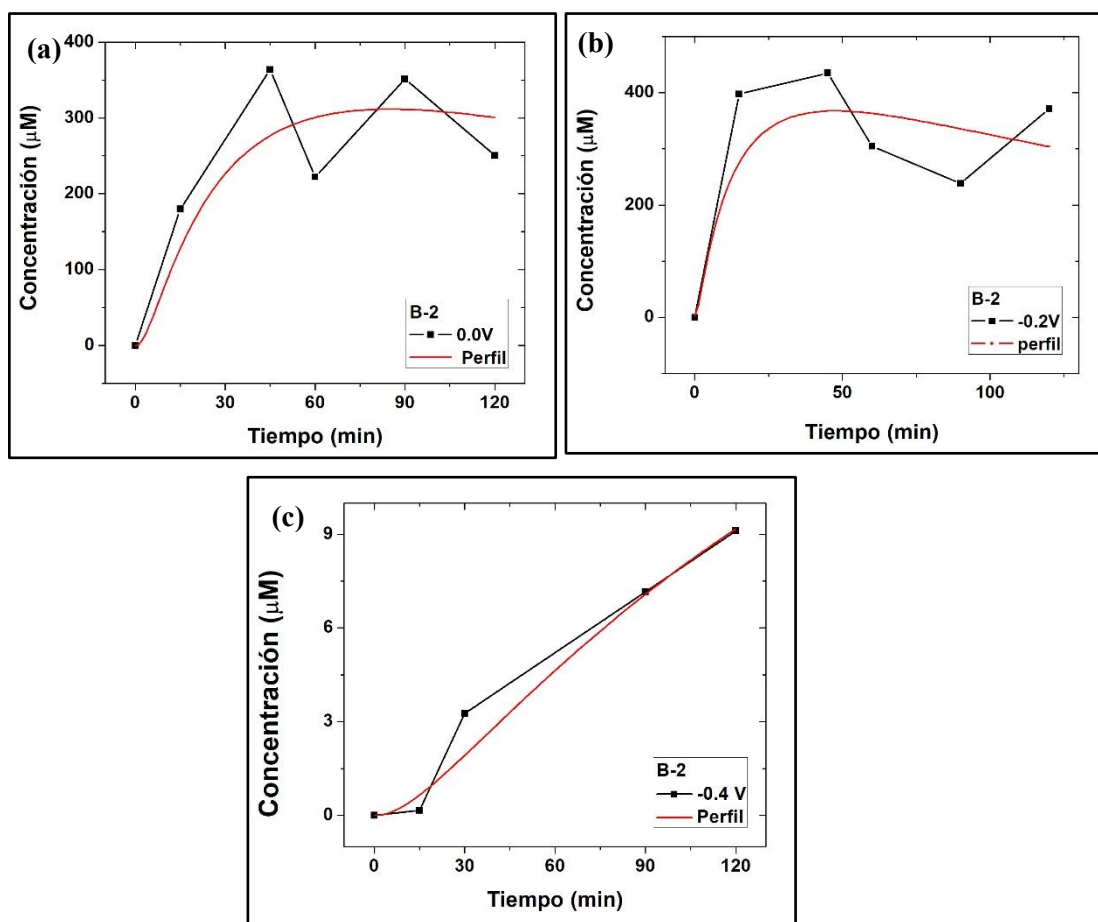


Figura 113. Formación de metanol en función del tiempo de reacción sobre la superficie de CuBi₂O₄-Cu₂O (B-2) a diferentes potenciales (a) 0,0 V, (b) -0,2V, (c) -0,4V.

Dentro del perfil de las cinéticas de reacción se puede observar un máximo de producción de metanol a -0,2 V, obteniéndose 370 μ mol L⁻¹ de metanol en un tiempo de 40 min, luego empieza a disminuir. El aumento del potencial catódico (-0,4V) disminuye fuertemente la formación de metanol, en cambio a potenciales de 0,0V se observa un crecimiento sostenido de la concentración de metanol hasta los 80 min, luego de ese tiempo se mantiene constante, esto debido a que este potencial no produce una reducción rápida del Cu₂O a Cu (0), permitiendo una estabilidad media de la estructura en la formación de metanol, pero no es tan estable como la estructura B-1.

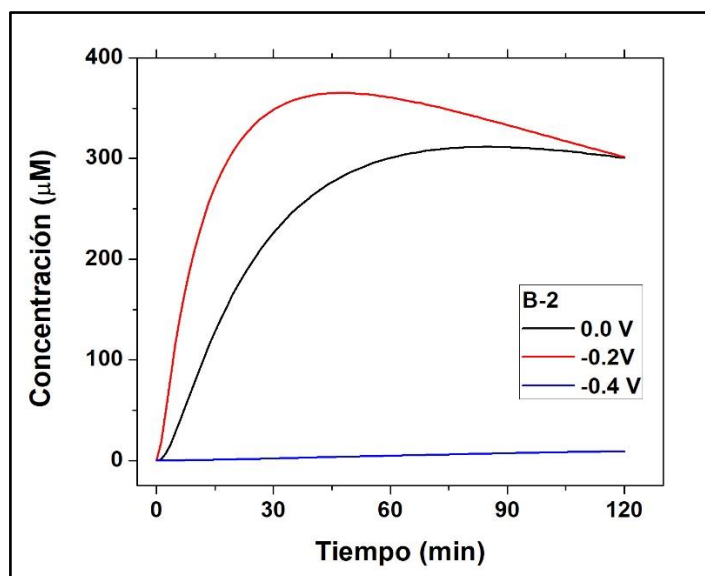


Figura 114. Comparación de los perfiles de cinética de formación de metanol a diferentes potenciales utilizando película de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-2)

La tercera parte de los experimentos fueron a partir del uso de la muestra B-3 en solución de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando los parámetros anteriores. Obteniendo los resultados que se muestran la figura 115 a partir de la determinación de la Cromatografía Gaseosa, donde la película produce un máximo de concentración a un potencial de $-0,2\text{V}$ a 45 min, luego tiende a disminuir la concentración de metanol cuando se aumenta el tiempo. La tendencia es de tener menor concentración de metanol ($175 \mu\text{M}$) con respecto a la muestra B-2 y esta menor a B-1, por lo que se puede relacionar a una mayor presencia de Cu_2O una mayor formación de metanol. En el tema de la estabilidad se puede referenciar lo que sucede a $0,0 \text{ V}$ en las tres muestras, mientras que en B-1 se observa un aumento consecutivo en función de la concentración de metanol, en B-2 se observa llegar a un máximo y mantenerse en el tiempo, pero en B-3 ya se observa una caída de la formación de metanol, esto debido a una menor presencia de Cu_2O en la superficie de la heteroestructura.

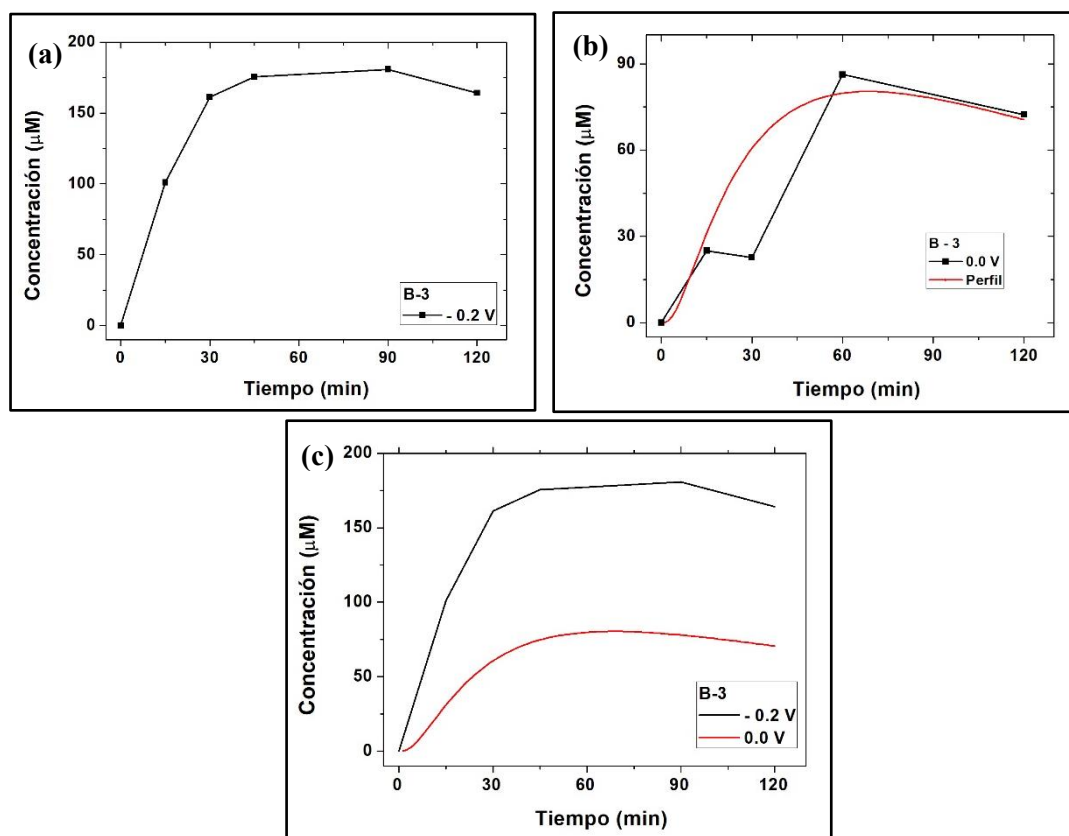


Figura 115. Formación de metanol en función del tiempo de reacción sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-3) a diferentes potenciales (a) 0,0 V, (b) -0,2V y el perfil de las cinéticas de reacción(c).

Dentro de los experimentos antes mencionados se realizaron pruebas para descartar que el ánodo pueda oxidar el metanol producido, generando la disminución continua de su concentración en el medio acuoso, por lo cual se desarrolló los experimentos dentro de una celda tipo H que separa el cátodo y el ánodo utilizando una membrana de Nafion. Los experimentos permitieron verificar que la concentración de metanol tiende a aumentar o disminuye dentro del cátodo, para poder comparar con los experimentos anteriores, los resultados de este experimento se muestran en la figura 116 en la cual se ve un aumento a los 45 min y luego una considerable disminución, se hizo una comparación con el burbujeo constante de CO_2 dentro de la solución y en la superficie de la solución (formación de una nube de CO_2 afuera de la solución), lo que origina que aumente o disminuya la concentración de metanol, siendo el del burbujeo dentro de la solución el cual dio mayor concentración, pero manteniendo el mismo perfil en los dos casos. El resultado final mantiene la tendencia de no aumentar y descender en cierto tiempo (45 min), lo cual permite descartar la hipótesis de que el contraelectrodo (ánodo) sea el causante de la disminución del metanol en solución, siendo posible la transformación a cobre metálico después de la

reducción del material.

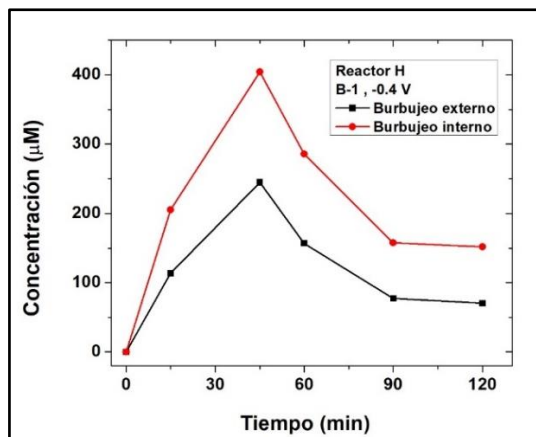


Figura 116. Formación de metanol sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a $-0,4\text{V}$ utilizando una celda de reacción tipo H (zona catódica).

Utilizando la mejor estructura (mayor producción de metanol) entre los tres tipos de muestra (B-1), trabajando con el potencial que no permite una rápida transformación de Cu_2O a cobre metálico ($0,0\text{ V}$) y que mantiene estable el crecimiento de metanol, se analizó la variación de electrolitos dentro del medio de reacción, siendo estos: NaHCO_3 , buffer de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, CH_3COONa y el Na_2SO_4 que inicialmente se utilizó, con una concentración de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ en todos los casos, observándose en la figura 117 una menor producción de metanol cuando se utiliza el buffer de bicarbonato-carbonato, seguido del bicarbonato de sodio (siendo un cambio en el pH final lo que diferencia a los electrolitos y por lo cual afecta en la producción de metanol), teniendo un diferente inicio la solución de acetato de sodio (similar a la solución de sulfato de sodio) pero luego se mantiene y no aumenta, este electrolito genera la formación de un nuevo compuesto que se estudiara más adelante.

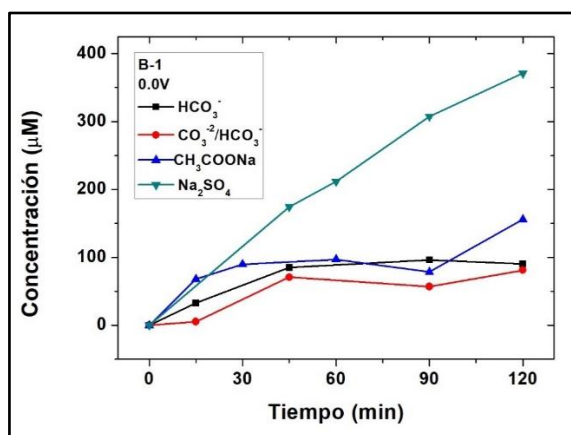


Figura 117. Formación de metanol sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a diferentes electrolitos utilizando $0,0\text{V}$ vs Ag/AgCl (KCl , $3,5\text{ mol L}^{-1}$).

Obteniendo el mejor electrolito (Na_2SO_4) y potencial (0,0V) se realizó el estudio a diferentes valores de pH en la solución de reacción, siendo el pH 4,1 el que se obtiene después del burbujeo con CO_2 , luego se aumentó el pH (7 y 10) con una solución de NaOH para evaluar la formación de metanol, no se hizo el estudio con un pH menor a 4,1 por que la estructura no es estable a un pH muy ácido (lixiviación de la muestra), de acuerdo a la figura 118 a pH básicos tiende a producir menos metanol en la solución, debido a la mayor presencia de carbonato en el medio, que no permite una mayor formación de metanol, además la presencia de protones sobre la superficie (pH ácido) permite una mejor catálisis de la reacción de formación de metanol:

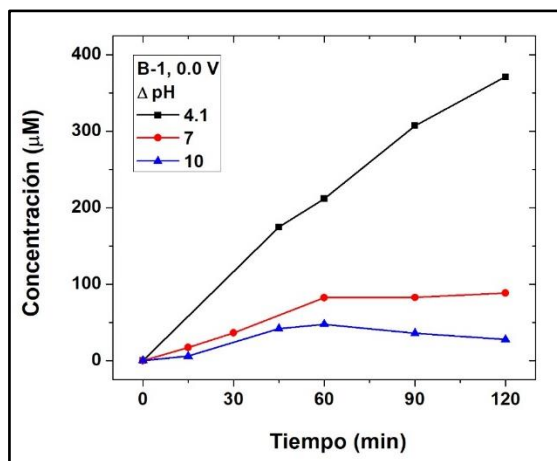
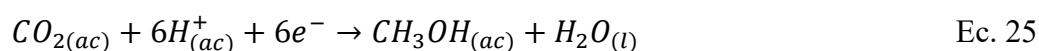


Figura 118. Formación de metanol en $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a diferentes pH.

14.1.1. Conclusiones (Formación de Metanol)

Se desarrollaron películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ a diferentes cargas (Coulomb) electrodepositadas de Bi^{+3} , siendo la película de menor carga (B1) la cual tuvo una mejor producción de metanol en el proceso de reducción de CO_2 , debido a que el camino óptico dentro de la película es más corto (menor espesor) para que la luz pueda llegar a la superficie. Se obtuvo el mejor potencial a 0,0 V y un pH 4,1 para la formación de metanol, el potencial se eligió debido a que el material tiende a transformarse a mayores potenciales catódicos (formación de Cobre metálico) y pierde su efecto fotocatalítico, además que transforma el metanol producido, disminuyendo la concentración de este en función del tiempo, el pH ácido es óptimo para el proceso de formación de metanol, porque el ion H^+ es uno de los reactivos necesarios para la formación del metanol a partir de CO_2 . El mejor electrolito utilizado fue el Na_2SO_4 , ya que provoca una mayor acidez después de saturación con CO_2 .

b. Formación de Acetato de metilo

Cuando se realizó la determinación de metanol en la reacción que utilizaba como electrolito el acetato de sodio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) se encontró en el cromatograma un nuevo pico (figura 119) muy cercano al de la acetona, que se iba incrementando con el tiempo, permitiendo observar una nueva sustancia que se estaba formando al momento de realizar la reducción de CO_2 y que tenía como reactivo al acetato de sodio. Utilizando el GC-MS de modelo Shimadzu QP2020 se realizó la identificación del compuesto nuevo obtenido en el pico del cromatograma (figura 120), obteniéndose los fragmentos de la molécula nueva a m/z 43 (pico de ion base), 59 y 74 (pico del ion molecular) que pertenecen a las estructuras de $[\text{CH}_3\text{-C=O}]^+$, $[\text{CH}_3\text{-COO}]^+$, $[\text{CH}_3\text{-COOCH}_3]^+$ respectivamente, siendo este compuesto el acetato de metilo, producto de la reacción de reducción de CO_2 en presencia de CH_3COONa . En los dos espectros de masas (figura 120) se puede apreciar los mismos fragmentos, pudiéndose identificar el nuevo compuesto obtenido.

El punto de ebullición del acetato de metilo (57°C) es similar al de la acetona (56°C) y la polaridad también, por lo cual la extracción y detección por cromatografía producen picos muy cercanos al momento de cuantificarlo.

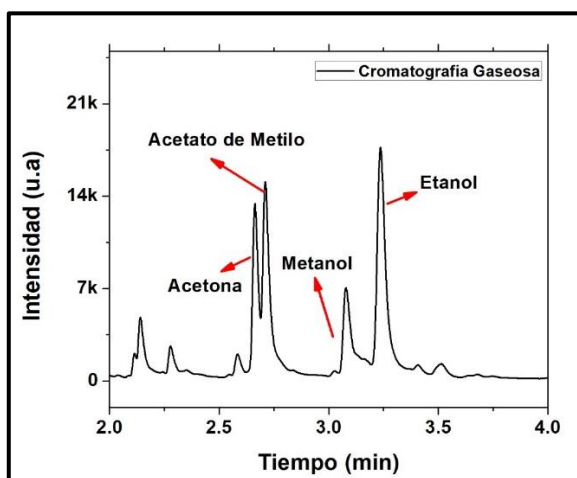


Figura 119. Cromatograma de los patrones de la muestra obtenida en la reducción de CO_2 en medio de CH_3COONa ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

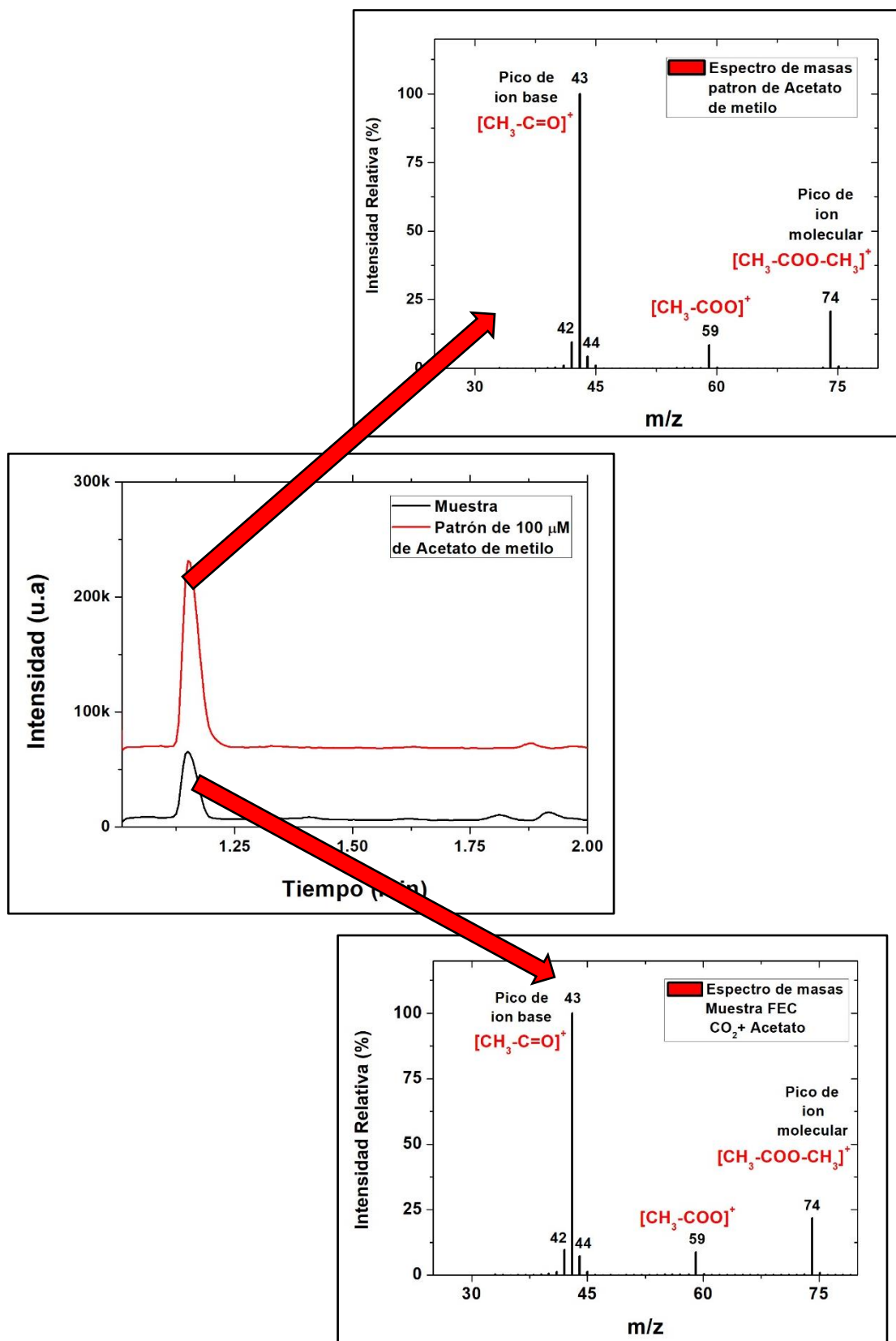


Figura 120. Cromatograma de un patrón de acetato de metilo y la muestra obtenida, determinando su espectro de masas de cada material.

Determinando la nueva especie obtenida, se realizó la curva de calibración del acetato de metilo (figura 121), obteniéndose el pico a 2,71 min, con un $R^2= 0,9989$ teniendo como rango de medida las concentraciones de 0,1 a 10 μM , teniendo una mayor sensibilidad en la determinación del material con respecto al metanol (mayor pendiente).

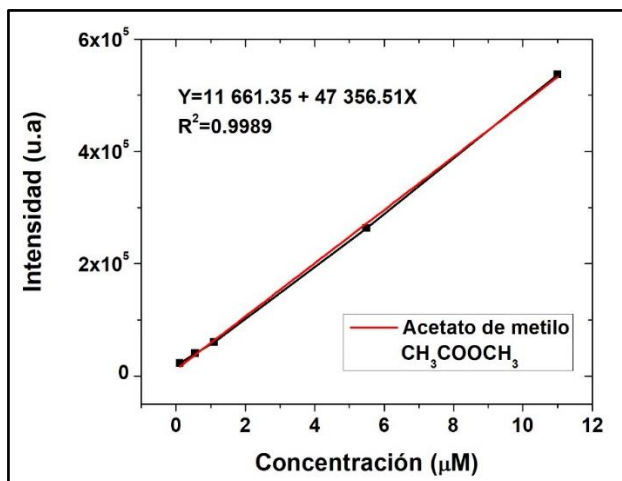


Figura 121. Curva de calibración de los patrones de acetato de metilo.

Se realizaron experimentos utilizando el reactor presurizado en presencia de CO_2 y en ausencia de ello (con N_2), los dos al mismo pH, para observar el comportamiento en la formación de acetato de metilo (figura 122), siendo la muestra que estaba saturada con CO_2 la que mayor producción de acetato de metilo obtuvo.

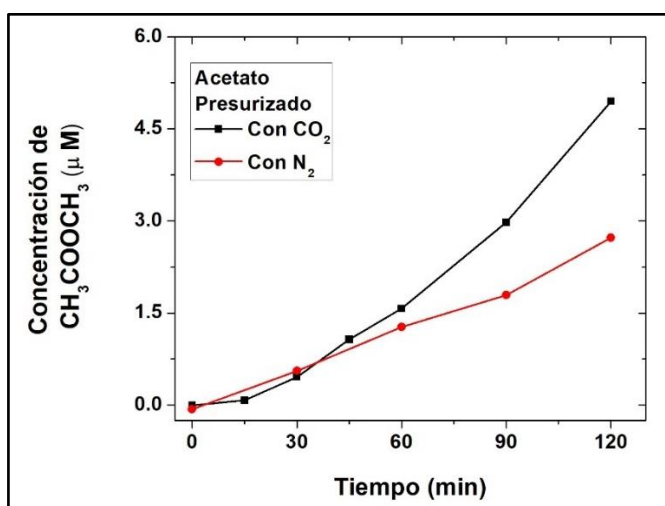
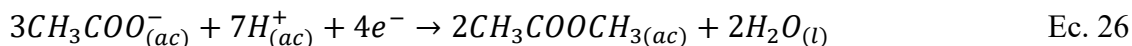


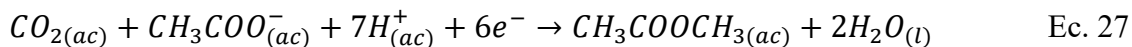
Figura 122. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) con y sin CO_2 utilizando 0,0V vs Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}).

De acuerdo a la carga obtenida en función al tiempo (figura 123) y las reacciones de formación de acetato de metilo:

- En ausencia de CO_2 en el medio (saturación con N_2).



Con presencia de CO_2 en el medio.



Se puede hacer los cálculos para elaborar la eficiencia faradaica utilizando la ecuación:

$$\text{Eficiencia Faradaica (\%)} = \frac{z \cdot n \cdot F}{Q} \times 100 \quad \text{Ec. 28}$$

Donde z es el número de electrones por mol de producto, n es la cantidad de moles producido, F es la constante de Faraday y Q es la carga utilizada en el sistema.

Obteniendo que la reacción en ausencia de CO_2 produce una eficiencia de 6,4 %, mientras la que contiene CO_2 saturado produce una eficiencia del 27,7 %, mejorando considerablemente la eficiencia en presencia de dióxido de carbono en la formación de acetato de metilo.

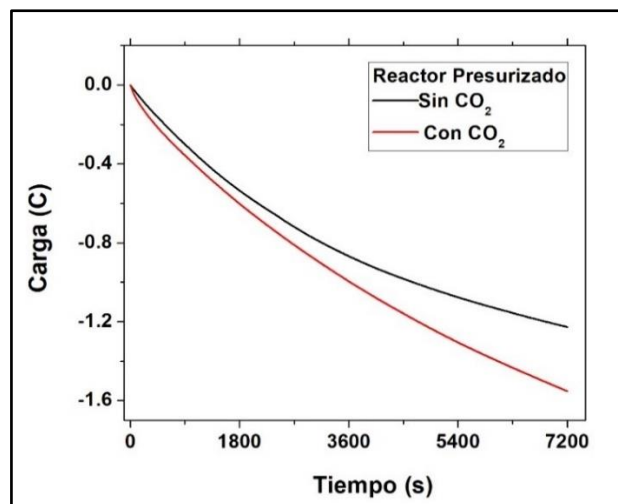


Figura 123. Carga acumulada de la formación de CH_3COOCH_3 utilizando el reactor presurizado con y sin CO_2 .

Con el nuevo compuesto obtenido (acetato de metilo) se realizó experimentos para evidenciar que el material obtenido era producto de la reducción (en el proceso experimental aún no se determinaba que era acetato de metilo), por lo que se utilizó una celda fotoelectroquímica tipo H para separar la zona anódica de la catódica, determinándose así (figura 124) que la formación del acetato de metilo se produce en el cátodo, provocando la misma tendencia de producir menos producto en presencia de N_2 como se vio la figura 122, además cuando se trabaja con CO_2 se observa una menor concentración con respecto al reactor presurizado, lo cual permite determinar que la reacción es promovida por el aumento de la presión, este proceso es influenciado en la mayor presencia de CO_2 por el ambiente presurizado en el interior del reactor.

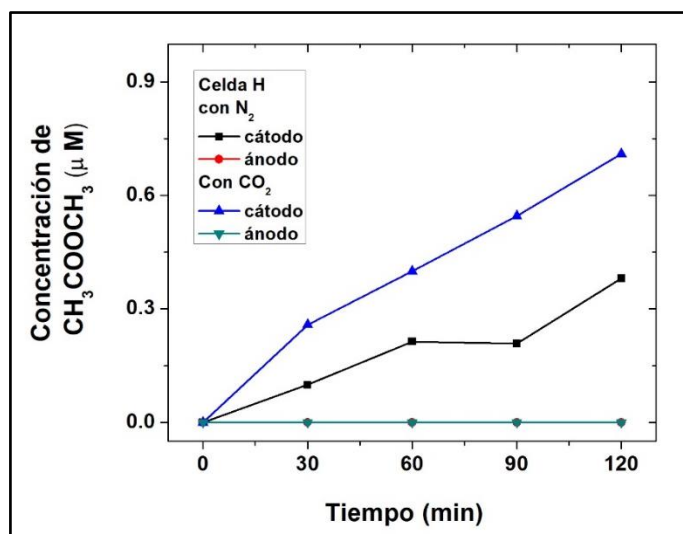


Figura 124. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) con y sin CO_2 utilizando a $0,0\text{V}$ vs Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando una celda H.

Utilizando la ecuación de eficiencia faradaica se pudo determinar que en ausencia de CO_2 (figura 124 y 125) tiene una eficiencia de 0,28 % y con presencia del gas se llega a una eficiencia de 2,64 %, esta baja eficiencia se debe a que la reacción a pH 5,65 está en competencia con la reacción de evolución de hidrógeno (REH), provocando que la gran parte de la corriente producida sea utilizada en el proceso de formación del hidrógeno, algo que disminuye cuando está presurizado el sistema (tiende a disminuir la producción de gas o aumenta el consumo del gas que está presurizado).

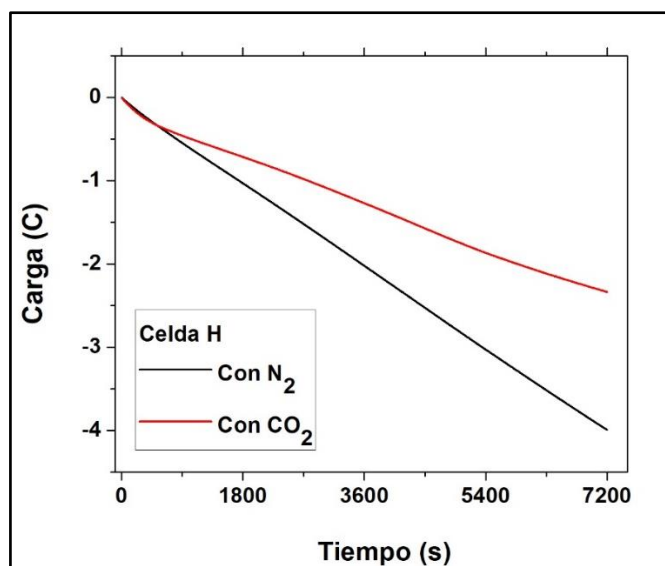


Figura 125. Carga acumulada de la formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ utilizando el reactor tipo H con y sin CO_2 .

Se realizaron experimentos variando el potencial aplicado (figura 126), con el objetivo de mejorar la producción de acetato de metilo, obteniéndose que el potencial de $0,0 \text{ V}$ vs.

Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) produjo la mejor producción del compuesto, manteniendo el pH de 5,65 que se produce al saturar CO₂ en solución de acetato de sodio 0,1 M. La aplicación de potenciales más reductores produce una disminución en la producción de acetato de metilo, esta tendencia está relacionado a la formación de cobre metálico, disminuyendo su actividad fotoactiva en el proceso de síntesis del éster metílico, posibilitando la formación de otros productos.

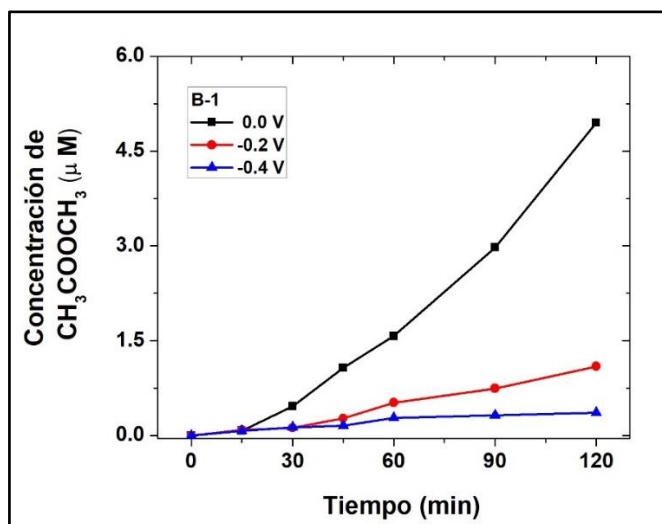


Figura 126. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) en función al potencial aplicado utilizando pH 5,65.

Se realizaron experimentos variando el pH (figura 127) de la solución saturada, con el objetivo de mejorar la producción de acetato de metilo, trabajando al potencial de 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) (mejor producción del material en el experimento anterior), obteniéndose que a pH ácidos aumenta la formación del éster metílico, siendo a pH 5 donde se obtiene un mejor resultado (12,8 μM). No se trabajó a un pH más ácido debido a que el óxido de cobre se disuelve en soluciones acidas, este aumento en la producción de acetato de metilo se debe a una mayor presencia de $[\text{H}^+]$ en la solución lo cual de acuerdo con la Ec. 29 aumentaría la presencia de acetato de metilo en los productos, debido a un mayor consumo de protones (H^+) en el sistema.

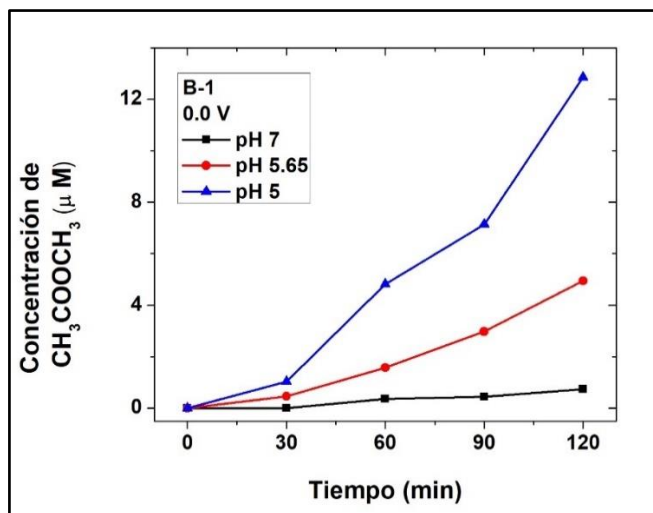


Figura 127. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) en función al pH aplicado utilizando 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}).

Obteniéndose los parámetros de pH y el potencial aplicado (V) se realizó la variación de tipo de heteroestructura (figura 128), lográndose identificar que el material que contiene mayor presencia de Bismuto (B-2) y por ende mayor presencia de CuBi_2O_4 , disminuye la formación de acetato de metilo, posiblemente por el aspecto catalítico que provee el Cu_2O (menor presencia que respecto al B-1) y debido al aumento de material en la heteroestructura (mayor carga (-3 C) de electrodeposición) el camino óptico para la producción de portadores de carga aumenta, produciéndose pérdidas en el camino debido a defectos estructurales en el material.

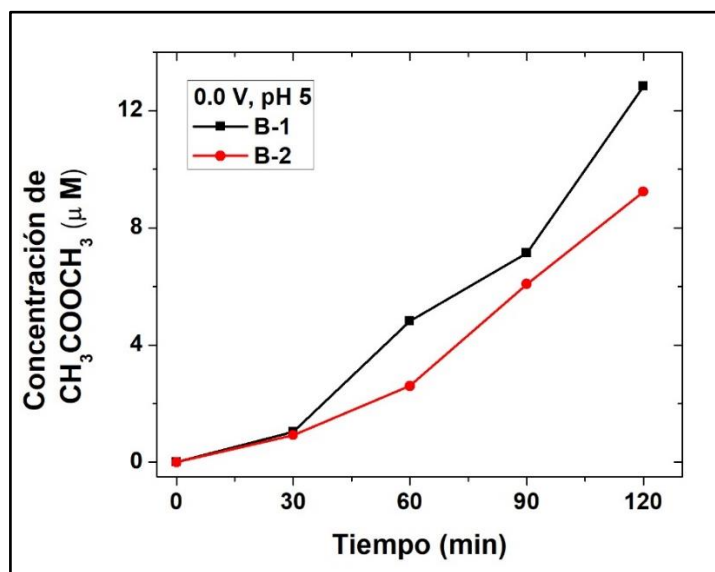


Figura 128. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ variando la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1, B-2) utilizando 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L^{-1}).

El efecto de los métodos aplicados como la fotocatálisis, electrocatálisis y foto-electrocatalisis se pueden observar en la figura 129, obteniendo diferentes resultados, por un lado, la fotocatálisis produce una alta formación que termina por su disolución en el medio (fotocorrosión) a los 80 min, la electrocatálisis no produce material debido a que la corriente producida a 0,0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3,5 mol L⁻¹) sin luz es en zona anódica (corriente positiva) , siendo la fusión de los dos (Foto-electrocatalisis) la que permite una mayor estabilidad (frente a la fotocatálisis) y producción de materiales a partir de la generación de fotocorrientes reductoras (en el sistema) en comparación a la electrocatálisis.

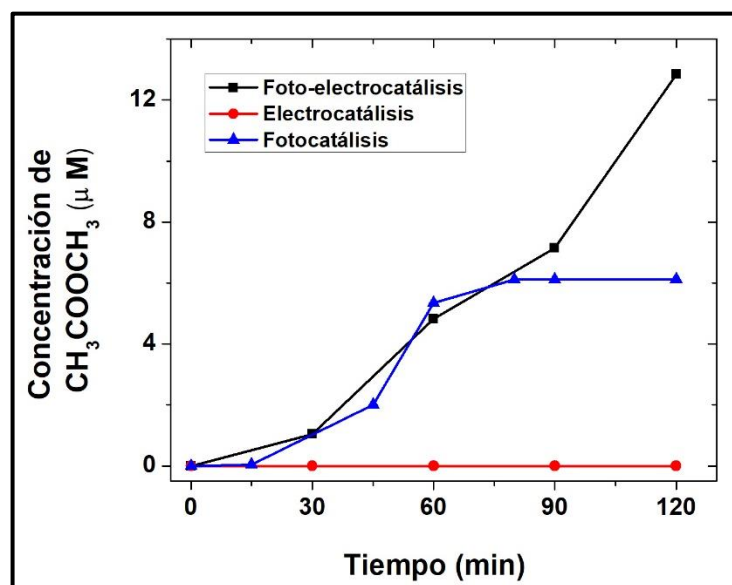


Figura 129. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ (B-1) a pH 5 variando los métodos utilizados (fotocatálisis, electrocatálisis y foto-electrocatalisis).

Los estudios con los parámetros antes mencionados (pH, potencial, tipo de electrodo, tipo de método utilizado) se realizaron en las etapas de síntesis del material (Bi_2O_3 , $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{CuO}$, $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (semillas)) y en los materiales por separado (CuO y Cu_2O), obteniendo una baja actividad ($0,05 \mu\text{M}$) para Bi_2O_3 , siendo los materiales de óxidos de cobre, los que menor cantidad de éster metílico producen, solo por encima del Bi_2O_3 , principalmente por que rápidamente se lixivian en la fotocorrosión del material, mientras que la heteroestructura formada por $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_x\text{O}$ ($x=1,2$) tienen mayor estabilidad y por ende mayor formación del éster metílico que los óxidos solos, pero siendo el material con mayor producción el que tiene como paso final el crecimiento hidrotérmico de Cu_2O , obteniéndose mayor estabilidad y producción en el tiempo.

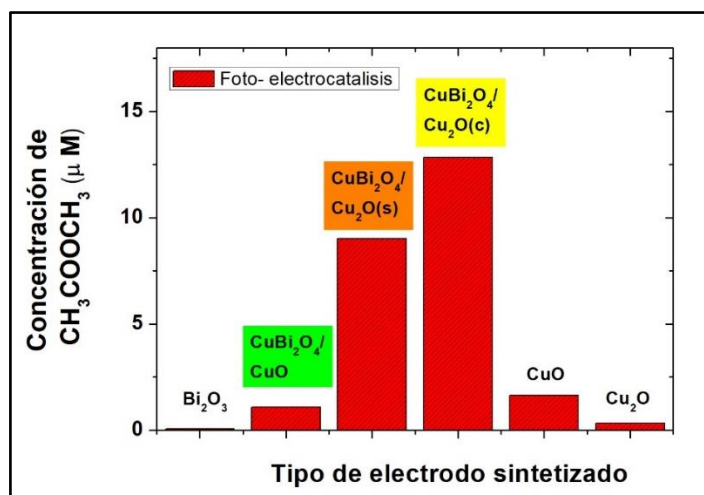


Figura 130. Formación de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ sobre la superficie de diferentes materiales a partir de la foto-electrocatalisis.

Se realizó un experimento utilizando una sal marcada de $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ $0,033 \text{ mol L}^{-1}$, en solución de acetato de sodio $0,1 \text{ M}$, aplicando los parámetros óptimos de foto-electroreducción (pH 5, potencial aplicado $0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (KCl , $3,5 \text{ mol L}^{-1}$)) que se realizó en las anteriores medidas, luego se extrajeron alícuotas a 2 h de reacción para ser analizadas por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas, en la cual se analizó el espectro de masas (figura 131), este análisis se utilizó para saber dónde llega a enlazarse la forma reducida del CO_2 en la estructura de CH_3COO^- para formar el acetato de metilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$), la primera teoría es que forme el enlace $-\text{CH}_3$ que esta enlazado al carbonilo pero para esto deberían haber los fragmentos a 44 m/z y 60 m/z , no hay presencia de alguno de los dos picos, el primero no se analiza debido a la interferencia de CO_2 ($\text{m/z} = 44$) y el segundo no aparece en la figura 131, entonces la segunda teoría era que se formara el enlace $-\text{OCH}_3$ que esta enlazado al carbonilo y para eso debería formar los fragmentos 75 m/z , el que se evidencia en la gráfica, provocando que el enlace sea por esa región de la molécula, teniendo en consideración que este material tiene una buena formación de CH_3OH en presencia de solo CO_2 .

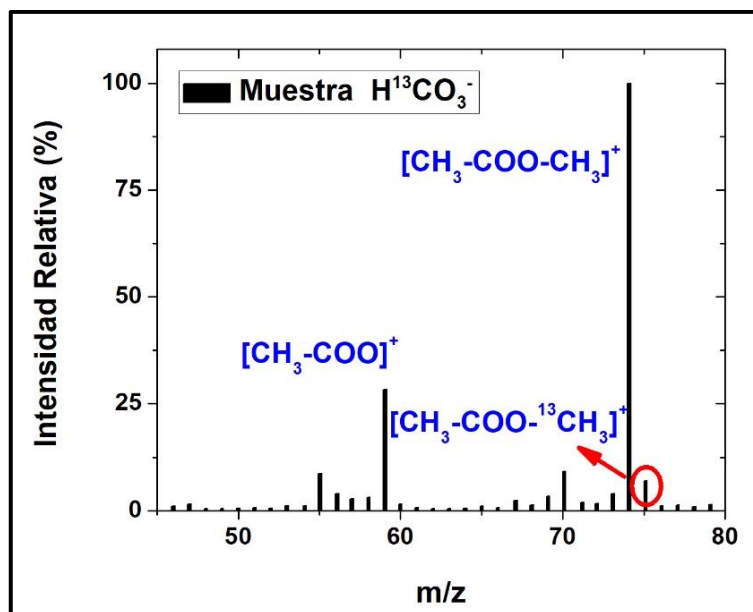


Figura 131. Espectro de masas del producto de reducción utilizando $\text{NaH}^{13}\text{CO}_3$ como marcador de la reacción.

14.1.2. Conclusiones (formación de acetato de metilo)

Se desarrollaron películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ a diferentes cargas (Coulomb) electrodepositadas de Bi^{+3} , siendo la película de menor carga (B1) la que tuvo una mejor producción de acetato de metilo en el proceso de reducción de CO_2 , debido a que el camino óptico dentro de la película es más corto (menor espesor) para que la luz pueda llegar a la superficie.

Se obtuvo el mejor potencial a 0,0 V y un pH 5 para la formación de metanol, el potencial se eligió debido a que la producción disminuye a potenciales más catódicos, posiblemente por la competencia con la reacción de formación de hidrógeno, el pH ácido es óptimo para el proceso de formación de metanol, porque el ion H^+ es uno de los reactivos necesarios para la formación del acetato de metilo a partir de CO_2 .

Los métodos de fotocatalisis (FC), electrocatalisis (EC) y foto-electrocatalisis (FEC), permiten demostrar el efecto sinérgico que se obtiene con la FEC, ya que utilizando solo FC se obtiene una rápida corrosión del material, con EC no se obtiene corriente catódica por lo que no produce acetato de metilo, y cuando se juntan los dos procesos (FEC) se obtiene una mayor estabilidad y la producción continua de acetato de metilo.

15. CONCLUSIONES

Se sintetizaron las películas de BiVO_4 , Bi_2MoO_6 y la heteroestructura de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ mediante *dip - coating* a una velocidad de 3 mm.s^{-1} . La caracterización por difracción de rayos X muestra la aparición de nuevas estructuras de molibdato ($\text{Bi}_{14}\text{Mo}_5\text{O}_{36}$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y Bi_2MoO_6) al modificar las concentraciones de ácido nítrico, amoníaco y bismuto. La espectroscopía Raman presenta la distorsión que tiene el romboedro MoO_6 cuando aumenta la concentración de Bi en la síntesis. Las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y cronoamperometría muestran una alta fotocorriente (20 mA) para la heteroestructura en comparación con las películas de BiVO_4 y Bi_2MoO_6 por separado, cuando se trabaja a pH ácido (pH 1) y una longitud de onda de 440 nm. La microscopía electrónica de barrido muestra una superficie con partículas submicrométricas y formas hexagonales.

- Se sintetizó películas de $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ técnicas electroquímicas, obteniendo una estructura mixta debido al exceso de cobre en la electrodeposición del metal sobre la película de Bi_2O_3 , mediante difracción de rayos X se obtuvo los picos de los planos cristalinos de las dos estructuras, y la espectroscopía Raman permitió obtener las vibraciones presentes asociadas a las estructuras de CuBi_2O_4 , CuO y Cu_2O .
- Se obtuvo la mejor heteroestructura (B1), el mejor potencial a 0,0 V y el pH 5 para la formación de acetato de metilo, obteniendo $12,8 \mu\text{M}$.
- Los métodos de fotocatalisis (FC), electrocatalisis (EC) y foto-electrocatalisis (FEC), permiten demostrar el efecto sinérgico que se obtiene con la FEC, ya que utilizando solo FC se obtiene una rápida corrosión del material, con EC no se obtiene corriente catódica por lo que no produce acetato de metilo, y cuando se juntan los dos procesos (FEC) se obtiene una mayor estabilidad y la producción continua de acetato de metilo.

16. RECOMENDACIONES

Las películas de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ podrían mejorar su fotocorriente si se logra disminuir el tamaño de partícula, a partir de la variación de concentración de ácido cítrico en la solución precursora.

Se debería evaluar las técnicas de XPS e impedancia electroquímica para analizar la superficie de los materiales.

17. REFERENCIAS

1. Lou, S. N., Scott, J., Iwase, A., Amal, R. & Ng, Y. H. Photoelectrochemical water oxidation using a Bi₂MoO₆/MoO₃ heterojunction photoanode synthesised by hydrothermal treatment of an anodised MoO₃ thin film. *J. Mater. Chem. A* **4**, 6964–6971 (2016).
2. Yang, H., Jin, Z., Hu, H., Lu, G. & Bi, Y. Fabrication and behaviors of CdS on Bi₂MoO₆ thin film photoanodes. *RSC Adv.* **7**, 10774–10781 (2017).
3. Banavatu, L., Rao, D. S. & Basavaiah, K. Synthesis of γ -Bi₂MoO₆ by co-precipitation method and evaluation for photocatalytic degradation of rhodamine B, crystal violet and orange II dyes under visible light irradiation. *Asian J. Chem.* **30**, 97–102 (2018).
4. Dai, Z. *et al.* Crystal Defect Engineering of Aurivillius Bi₂MoO₆ by Ce Doping for Increased Reactive Species Production in Photocatalysis. *ACS Catal.* **6**, 3180–3192 (2016).
5. Zhao, X., Xu, T., Yao, W. & Zhu, Y. Photodegradation of dye pollutants catalyzed by γ -Bi₂MoO₆ nanoplate under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 8036–8040 (2009).
6. Yu, H. *et al.* Modulation of Bi₂MoO₆-Based Materials for Photocatalytic Water Splitting and Environmental Application: a Critical Review. *Small* **15**, 1901008 (2019).
7. Wu, M. *et al.* Self-Supported Bi₂MoO₆ Nanowall for Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23647–23653 (2017).
8. Dai, W. *et al.* Hierarchical CeO₂/Bi₂MoO₆ heterostructured nanocomposites for photoreduction of CO₂ into hydrocarbons under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **434**, 481–491 (2018).
9. Zhang, Y. *et al.* Bi₂MoO₆ Nanostrip Networks for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄. *ChemPhysChem* **18**, 3240–3244 (2017).
10. Yang, X. *et al.* Oxygen vacancies induced special CO₂ adsorption modes on Bi₂MoO₆ for highly selective conversion to CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **259**, 118088 (2019).
11. Zhang, X. *et al.* Assisting Bi₂MoO₆ microspheres with phenolic resin-based ACSs as attractive tailor-made supporter for highly-efficient photocatalytic CO₂ reduction. *Green Energy Environ.* (2020) doi:10.1016/j.gee.2020.06.014.

12. Wang, L. *et al.* Ultrathin nanosheet-anchored hexahedral prismatic Bi₂MoO₆ arrays: One-step constructed and crystal facet-based homojunctions boosting photocatalytic CO₂ reduction and N₂ fixation. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 7045–7050 (2019).
13. Li, S. *et al.* Ferroelectric polarization and thin-layered structure synergistically promoting CO₂ photoreduction of Bi₂MoO₆. *J. Mater. Chem. A* **8**, 9268–9277 (2020).
14. Dai, W. *et al.* Bi₂MoO₆ Quantum Dots In Situ Grown on Reduced Graphene Oxide Layers: A Novel Electron-Rich Interface for Efficient CO₂ Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 25861–25874 (2020).
15. Yang, Z., Shen, M., Dai, K., Zhang, X. & Chen, H. Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ nanosheets and their facet-dependent visible-light-driven photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* **430**, 505–514 (2018).
16. Liu, Y., Yang, Z.-H., Song, P.-P., Xu, R. & Wang, H. Facile synthesis of Bi₂MoO₆/ZnSnO₃ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue. *Appl. Surf. Sci.* **430**, 561–570 (2018).
17. Lou, S. N., Amal, R., Scott, J. & Ng, Y. H. Concentration-Mediated Band Gap Reduction of Bi₂MoO₆ Photoanodes Prepared by Bi³⁺ Cation Insertions into Anodized MoO₃ Thin Films: Structural, Optical, and Photoelectrochemical Properties. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 3955–3964 (2018).
18. Chen, J. *et al.* Morphology selective electrodeposition of Cu₂O microcrystals on ZnO nanotube arrays as efficient visible-light-driven photo-electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 8649–8658 (2020).
19. Soldemo, M. *et al.* The Surface Structure of Cu₂O(100). *J. Phys. Chem. C* **120**, 4373–4381 (2016).
20. Aguirre, M. E., Zhou, R., Eugene, A. J., Guzman, M. I. & Grela, M. A. Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion. *Appl. Catal. B Environ.* **217**, 485–493 (2017).
21. Zheng, X. *et al.* Highly efficient CO₂ reduction on ordered porous Cu electrode derived from Cu₂O inverse opals. *Nano Energy* **48**, 93–100 (2018).
22. de Brito, J. F., Araujo, A. R., Rajeshwar, K. & Zanoni, M. V. B. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. *Chem. Eng. J.* **264**, 302–309 (2015).

23. Wu, Y. A. *et al.* Facet-dependent active sites of a single Cu₂O particle photocatalyst for CO₂ reduction to methanol. *Nat. Energy* **4**, 957–968 (2019).
24. Liu, S.-H., Lu, J.-S., Pu, Y.-C. & Fan, H.-C. Enhanced photoreduction of CO₂ into methanol by facet-dependent Cu₂O/reduce graphene oxide. *J. CO₂ Util.* **33**, 171–178 (2019).
25. Gao, Y. *et al.* Cu₂O Nanoparticles with Both {100} and {111} Facets for Enhancing the Selectivity and Activity of CO₂ Electroreduction to Ethylene. *Adv. Sci.* **7**, 1–7 (2020).
26. Tan, X. *et al.* Restructuring of Cu₂O to Cu₂O@Cu-Metal–Organic Frameworks for Selective Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 9904–9910 (2019).
27. Ning, H. *et al.* Cubic Cu₂O on nitrogen-doped carbon shell for electrocatalytic CO₂ reduction to C₂H₄. *Carbon N. Y.* **146**, 218–223 (2019).
28. Ovcharov, M. L., Mishura, A. M., Shcherban, N. D., Filonenko, S. M. & Granchak, V. M. Photocatalytic reduction of CO₂ using nanostructured Cu₂O with foam-like structure. *Sol. Energy* **139**, 452–457 (2016).
29. Chang, X. *et al.* Stable Aqueous Photoelectrochemical CO₂ Reduction by a Cu₂O Dark Cathode with Improved Selectivity for Carbonaceous Products. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 8840–8845 (2016).
30. Akl, A. A., Mahmoud, S. A., AL-Shomar, S. M. & Hassanien, A. S. Improving microstructural properties and minimizing crystal imperfections of nanocrystalline Cu₂O thin films of different solution molarities for solar cell applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **74**, 183–192 (2018).
31. Dolai, S., Das, S., Hussain, S., Bhar, R. & Pal, A. K. Cuprous oxide (Cu₂O) thin films prepared by reactive d.c. sputtering technique. *Vacuum* **141**, 296–306 (2017).
32. Aranda-Aguirre, A. *et al.* Photoelectrodes of Cu₂O with interfacial structure of topological insulator Bi₂Se₃ contributes to selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ towards methanol. *J. CO₂ Util.* **39**, 101154 (2020).
33. Cortes, M. A. L. R. M. *et al.* Photoelectrochemical reduction of CO₂ with TiNT. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **108**, 104900 (2020).
34. Wang, J. *et al.* In situ grown heterojunction of Bi₂WO₆/BiOCl for efficient photoelectrocatalytic CO₂ reduction. *J. Catal.* **377**, 209–217 (2019).
35. de Brito, J. F. *et al.* CO₂ Reduction of Hybrid Cu₂O–Cu/Gas Diffusion Layer

- Electrodes and their Integration in a Cu-based Photoelectrocatalytic Cell. *ChemSusChem* **12**, 4274–4284 (2019).
36. Yang, Z. *et al.* One dimensional SnO₂ NRs/Fe₂O₃ NTs with dual synergistic effects for photoelectrocatalytic reduction CO₂ into methanol. *J. Colloid Interface Sci.* **486**, 232–240 (2017).
 37. Jiang, X. X. *et al.* Tailoring the properties of g-C₃N₄ with CuO for enhanced photoelectrocatalytic CO₂ reduction to methanol. *J. CO₂ Util.* **40**, 101222 (2020).
 38. Han, E. *et al.* Worm-like FeS₂/TiO₂ Nanotubes for Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol under Visible Light. *Energy and Fuels* **32**, 4357–4363 (2018).
 39. Liu, S.-S. *et al.* Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants Using BiOBr Anode Coupled with Simultaneous CO₂ Reduction to Liquid Fuels via CuO Cathode. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 1250–1259 (2019).
 40. Xu, Y. *et al.* Highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO₂ on the Ti₃C₂/g-C₃N₄ heterojunction with rich Ti³⁺ and pyri-N species. *J. Mater. Chem. A* **6**, 15213–15220 (2018).
 41. Rezaul Karim, K. M. *et al.* Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol on p-type CuFe₂O₄ under visible light irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 18185–18193 (2018).
 42. Zhou, J. *et al.* Facile in situ fabrication of Cu₂O@Cu metal-semiconductor heterostructured nanorods for efficient visible-light driven CO₂ reduction. *Chem. Eng. J.* **385**, 123940 (2020).
 43. Tarek, M. *et al.* Hetero-structure CdS–CuFe₂O₄ as an efficient visible light active photocatalyst for photoelectrochemical reduction of CO₂ to methanol. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 26271–26284 (2019).
 44. Dong, Y. *et al.* Photoelectrocatalytic CO₂ reduction based on metalloporphyrin-modified TiO₂ photocathode. *Chinese J. Catal.* **40**, 1222–1230 (2019).
 45. Wang, L. *et al.* Ni-foam-supported and amine-functionalized TiO₂ photocathode improved photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol. *J. Catal.* **349**, 1–7 (2017).
 46. Brito, J. F. de & Zanoni, M. V. B. On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction. *Chem. Eng. J.* **318**, 264–271 (2017).
 47. Zheng, J. *et al.* Interaction between InP and SnO₂ on TiO₂ nanotubes for

- photoelectrocatalytic reduction of CO₂. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **575**, 329–335 (2019).
48. Xu, N. *et al.* N,Cu-Codoped Carbon Nanosheet/Au/CuBi₂O₄ Photocathodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 7257–7264 (2018).
 49. Pulipaka, S., Boni, N., Ummethala, G. & Meduri, P. CuO/CuBi₂O₄ heterojunction photocathode: High stability and current densities for solar water splitting. *J. Catal.* **387**, 17–27 (2020).
 50. Kang, D., Hill, J. C., Park, Y. & Choi, K. S. Photoelectrochemical Properties and Photostabilities of High Surface Area CuBi₂O₄ and Ag-Doped CuBi₂O₄ Photocathodes. *Chem. Mater.* **28**, 4331–4340 (2016).
 51. Aref, A. A. *et al.* Preparation and electrochemical capacitance of MnO₂ thin films doped by CuBi₂O₄. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **29**, 262–271 (2015).
 52. Monny, S. A. *et al.* Fabricating highly efficient heterostructured CuBi₂O₄ photocathodes for unbiased water splitting. *J. Mater. Chem. A* **8**, 2498–2504 (2020).
 53. Wang, F., Yang, H. & Zhang, Y. Enhanced photocatalytic performance of CuBi₂O₄ particles decorated with Ag nanowires. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **73**, 58–66 (2018).
 54. Song, A. *et al.* Assessment of a W:BiVO₄–CuBi₂O₄ Tandem Photoelectrochemical Cell for Overall Solar Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 13959–13970 (2020).
 55. Rajeshwar, K. *et al.* Review—Copper Oxide-Based Ternary and Quaternary Oxides: Where Solid-State Chemistry Meets Photoelectrochemistry. *J. Electrochem. Soc.* **165**, H3192–H3206 (2018).
 56. Giménez, S. & Bisquert, J. *Photoelectrochemical Solar Fuel Production. Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices* (2016). doi:10.1007/978-3-319-29641-8.
 57. Hahn, N. T., Holmberg, V. C., Korgel, B. A. & Mullins, C. B. Electrochemical Synthesis and Characterization of p-CuBi₂O₄ Thin Film Photocathodes. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6459–6466 (2012).
 58. Abdulkarem, A. M. *et al.* CuBi₂O₄ single crystal nanorods prepared by hydrothermal method: Growth mechanism and optical properties. *Mater. Res. Bull.* **46**, 1443–1450 (2011).

59. Choi, Y.-H., Yang, K. D., Kim, D.-H., Nam, K. T. & Hong, S.-H. p-Type CuBi₂O₄ thin films prepared by flux-mediated one-pot solution process with improved structural and photoelectrochemical characteristics. *Mater. Lett.* **188**, 192–196 (2017).
60. Zhou, B., Qu, J., Zhao, X. & Liu, H. Fabrication and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline monoclinic BiVO₄ thin-film electrode. *J. Environ. Sci.* **23**, 151–159 (2011).
61. Nagabhushana, G. P., Tavakoli, A. H. & Navrotsky, A. Energetics of bismuth vanadate. *J. Solid State Chem.* **225**, 187–192 (2015).
62. Dubal, D. P., Jayaramulu, K., Zboril, R., Fischer, R. A. & Gomez-Romero, P. Unveiling BiVO₄ nanorods as a novel anode material for high performance lithium ion capacitors: Beyond intercalation strategies. *J. Mater. Chem. A* **6**, 6096–6106 (2018).
63. Kweon, K. E. & Hwang, G. S. Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 1–6 (2013).
64. Baral, B., Reddy, K. H. & Parida, K. M. Construction of M-BiVO₄/T-BiVO₄ isotype heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of Norfloxacin and Oxygen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **554**, 278–295 (2019).
65. Lai, C. *et al.* Fabrication of CuS/BiVO₄ (0 4 0) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight. *Chem. Eng. J.* **358**, 891–902 (2019).
66. Wang, Q. *et al.* Synthesis of MFe₂O₄ (M = Ni, Co)/BiVO₄ film for photoelectrochemical hydrogen production activity. *Appl. Catal. B Environ.* **214**, 158–167 (2017).
67. Kim, J. H. & Lee, J. S. Elaborately Modified BiVO₄ Photoanodes for Solar Water Splitting. *Adv. Mater.* **31**, 1–35 (2019).
68. Wang, S. *et al.* New BiVO₄ Dual Photoanodes with Enriched Oxygen Vacancies for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Adv. Mater.* **30**, 1–7 (2018).
69. Lee, J. M. *et al.* A Zn:BiVO₄/Mo:BiVO₄ homojunction as an efficient photoanode for photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Chem. A* **7**, 9019–9024 (2019).
70. Zhang, K. *et al.* Black phosphorene as a hole extraction layer boosting solar water splitting of oxygen evolution catalysts. *Nat. Commun.* **10**, 1–10 (2019).

71. Zhang, S. *et al.* Different Photostability of BiVO₄ in Near-pH-Neutral Electrolytes. *ACS Appl. Energy Mater.* acsaem.0c01904 (2020) doi:10.1021/acsaem.0c01904.
72. Bai, S. *et al.* Two-step electrodeposition to fabricate the p–n heterojunction of a Cu₂O/BiVO₄ photoanode for the enhancement of photoelectrochemical water splitting. *Dalt. Trans.* **47**, 6763–6771 (2018).
73. Tan, H. L. *et al.* Interfacing BiVO₄ with Reduced Graphene Oxide for Enhanced Photoactivity: A Tale of Facet Dependence of Electron Shuttling. *Small* 5295–5302 (2016) doi:10.1002/sml.201601536.
74. Kiama, N. & Ponchio, C. Improvement the bivo₄ photoanode fabricated for water oxidation by electrodeposition technique. *Int. J. GEOMATE* **14**, 76–81 (2018).
75. Lee, D., Kvit, A. & Choi, K. S. Enabling Solar Water Oxidation by BiVO₄ Photoanodes in Basic Media. *Chem. Mater.* **30**, 4704–4712 (2018).
76. Kang, J. S. *et al.* Iron Oxide Photoelectrode with Multidimensional Architecture for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 6583–6588 (2017).
77. Wang, S. *et al.* New Iron-Cobalt Oxide Catalysts Promoting BiVO₄ Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–10 (2018).
78. Pan, R. *et al.* Electronic doping-enabled transition from n- To p-type conductivity over Au@CdS core-shell nanocrystals toward unassisted photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Chem. A* **7**, 23038–23045 (2019).
79. Chen, W. *et al.* Cobalt–Nickel Layered Double Hydroxides Modified on TiO₂ Nanotube Arrays for Highly Efficient and Stable PEC Water Splitting. *Small* **13**, 1–8 (2017).
80. Feng, X., Chen, Y., Qin, Z., Wang, M. & Guo, L. Facile Fabrication of Sandwich Structured WO₃ Nanoplate Arrays for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 18089–18096 (2016).
81. Li, L. *et al.* Nanotube Array-Like WO₃ Photoanode with Dual-Layer Oxygen-Evolution Cocatalysts for Photoelectrocatalytic Overall Water Splitting. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 6871–6880 (2018).
82. Kim, M. *et al.* Oxygen-Vacancy-Introduced BaSnO₃– δ Photoanodes with Tunable Band Structures for Efficient Solar-Driven Water Splitting. *Adv. Mater.* **31**, 1–9 (2019).
83. Huang, Y. *et al.* Promoting charge carrier utilization by integrating layered double

- hydroxide nanosheet arrays with porous BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Sci. China Mater.* **60**, 193–207 (2017).
84. Dong, G., Hu, H., Huang, X., Zhang, Y. & Bi, Y. Rapid activation of Co₃O₄ cocatalysts with oxygen vacancies on TiO₂ photoanodes for efficient water splitting. *J. Mater. Chem. A* **6**, 21003–21009 (2018).
 85. Kim, J. H., Han, S., Jo, Y. H., Bak, Y. & Lee, J. S. A precious metal-free solar water splitting cell with a bifunctional cobalt phosphide electrocatalyst and doubly promoted bismuth vanadate photoanode. *J. Mater. Chem. A* **6**, 1266–1274 (2018).
 86. Wang, C. *et al.* Synthesis of Nanostructured BaTaO₂N Thin Films as Photoanodes for Solar Water Splitting. *J. Phys. Chem. C* **120**, 15758–15764 (2016).
 87. Fang, M., Dong, G., Wei, R. & Ho, J. C. Hierarchical Nanostructures: Design for Sustainable Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700559 (2017).
 88. Li, W. & Gao, X. Recent Advances in Electrocatalytic Water Splitting Chapter 10 Recent Advances in Electrocatalytic Water Splitting. in *Nanoscience: Nanomaterial Nanotechnology Applications* (eds. Liu, C., Jiang, Q., Guo, Z., Lu, N. (Luna) & Mortazavi, M.) (Engineered Science, 2019).
 89. Huggins, R. A. Potentials. in *Energy Storage* 209–260 (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-21239-5_13.
 90. She, H. *et al.* Metal (Ni²⁺/Co²⁺) sulfides modified BiVO₄ for effective improvement in photoelectrochemical water splitting. *J. Colloid Interface Sci.* **549**, 80–88 (2019).
 91. Kim, J. H. & Lee, J. S. BiVO₄-Based Heterostructured Photocatalysts for Solar Water Splitting: A Review. *Energy Environ. Focus* **3**, 339–353 (2014).
 92. Fajrina, N. & Tahir, M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 540–577 (2019).
 93. Joy, J., Mathew, J. & George, S. C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 4804–4817 (2018).
 94. Piqué, O., Illas, F. & Calle-Vallejo, F. Designing water splitting catalysts using rules of thumb: Advantages, dangers and alternatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 6797–6803 (2020).
 95. Yang, Y. *et al.* Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for

- Photoelectrochemical Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700555 (2017).
96. Jafari, T. *et al.* Photocatalytic water splitting - The untamed dream: A review of recent advances. *Molecules* **21**, (2016).
 97. Zong, X. & Li, C. Photocatalytic water splitting on metal oxide-based semiconductor photocatalysts. in *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis* 355–399 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811631-9.00007-7.
 98. Zhong, D. K., Cornuz, M., Sivula, K., Grätzel, M. & Gamelin, D. R. Photo-assisted electrodeposition of cobalt–phosphate (Co–Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1759 (2011).
 99. Yang, Y. *et al.* Acid Treatment Enables Suppression of Electron-Hole Recombination in Hematite for Photoelectrochemical Water Splitting. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 3403–3407 (2016).
 100. Wang, G. *et al.* An electrochemical method to enhance the performance of metal oxides for photoelectrochemical water oxidation. *J. Mater. Chem. A* **4**, 2849–2855 (2016).
 101. Bharath, G. *et al.* Synthesis of TiO₂/RGO with plasmonic Ag nanoparticles for highly efficient photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol toward the removal of an organic pollutant from the atmosphere. *Environ. Pollut.* **281**, 116990 (2021).
 102. Chang, X., Wang, T., Yang, P., Zhang, G. & Gong, J. The Development of Cocatalysts for Photoelectrochemical CO₂ Reduction. *Adv. Mater.* **31**, 1804710 (2019).
 103. Low, J., Cheng, B. & Yu, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 658–686 (2017).
 104. Liu, L., Zhang, Y. & Huang, H. Junction Engineering for Photocatalytic and Photoelectrocatalytic CO₂ Reduction. *Sol. RRL* (2020) doi:10.1002/solr.202000430.
 105. Bagger, A., Ju, W., Varela, A. S., Strasser, P. & Rossmeisl, J. Electrochemical CO₂ Reduction: A Classification Problem. *ChemPhysChem* **18**, 3266–3273 (2017).
 106. Wang, P., Wang, S., Wang, H., Wu, Z. & Wang, L. Recent Progress on Photo-Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Part. Part. Syst. Charact.* **35**, 1–25 (2018).
 107. Shi, R., Waterhouse, G. I. N. & Zhang, T. Recent Progress in Photocatalytic CO₂ Reduction Over Perovskite Oxides. *Sol. RRL* **1**, 1–17 (2017).

108. Lee, J., Lim, J., Roh, C. W., Whang, H. S. & Lee, H. Electrochemical CO₂ reduction using alkaline membrane electrode assembly on various metal electrodes. *J. CO₂ Util.* **31**, 244–250 (2019).
109. Zhao, G., Huang, X., Wang, X. & Wang, X. Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: A critical review. *J. Mater. Chem. A* **5**, 21625–21649 (2017).
110. Hori, Y. Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes. in *Modern Aspects of Electrochemistry* vol. 42 89–189 (2008).
111. Rajeshwar, K., De Tacconi, N. R., Ghadimkhani, G., Chanmanee, W. & Janáky, C. Tailoring copper oxide semiconductor nanorod arrays for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol. *ChemPhysChem* **14**, 2251–2259 (2013).
112. Brito, J. F. de, Irikura, K., Terzi, C. M., Nakagaki, S. & Zaroni, M. V. B. The great performance of TiO₂ nanotubes electrodes modified by copper(II)porphyrin in the reduction of carbon dioxide to alcohol. *J. CO₂ Util.* **41**, 101261 (2020).
113. Ministerio de Energía y Minas del Perú. Producción minera. *Anu. Min.* 2009 18–31 (2009).
114. Perú, M. de E. y M. del. Anuario Minero. (2019).
115. Dawidowski, L., Sánchez, O. & Alarcón, N. Estimación de emisiones vehiculares en Lima Metropolitana. (2014).
116. Kirner, J. T. & Finke, R. G. Water-oxidation photoanodes using organic light-harvesting materials: A review. *J. Mater. Chem. A* **5**, 19560–19592 (2017).
117. Walsh, A., Yan, Y., Huda, M. N., Al-Jassim, M. M. & Wei, S. H. Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chem. Mater.* **21**, 547–551 (2009).
118. Balık, M., Bulut, V. & Erdogan, I. Y. Optical, structural and phase transition properties of Cu₂O, CuO and Cu₂O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 18744–18755 (2019).
119. Lu, H. *et al.* A high-performance Bi₂O₃/Bi₂SiO₅ p-n heterojunction photocatalyst induced by phase transition of Bi₂O₃. *Appl. Catal. B Environ.* **237**, 59–67 (2018).
120. Li, J., Li, H., Zhan, G. & Zhang, L. Solar Water Splitting and Nitrogen Fixation with Layered Bismuth Oxyhalides. *Acc. Chem. Res.* **50**, 112–121 (2017).
121. Cho, S., Jang, J. W., Lee, K. H. & Lee, J. S. Research update: Strategies for efficient photoelectrochemical water splitting using metal oxide photoanodes. *APL Mater.* **2**,

- (2014).
122. Wang, C. C., Yu, Z., Wang, X. T. & Lin, B. Enhanced electrocatalytic performance of NiOx@MnOx@graphene for oxygen reduction and evolution reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 18992–19001 (2018).
 123. Guo, L., Wang, Y. & He, T. Photocatalytic Reduction of CO₂ over Heterostructure Semiconductors into Value-Added Chemicals. *Chem. Rec.* **16**, 1918–1933 (2016).
 124. Wang, Y., Zhang, J., Balogun, M.-S., Tong, Y. & Huang, Y. Oxygen vacancy-based metal oxides photoanodes in photoelectrochemical water splitting. *Mater. Today Sustain.* **18**, 100118 (2022).
 125. Mo, R., Liu, Q., Li, H., Yang, S. & Zhong, J. Photoelectrochemical water oxidation in α -Fe₂O₃ thin films enhanced by a controllable wet-chemical Ti-doping strategy and Co–Pi co-catalyst modification. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30**, 21444–21453 (2019).
 126. Ramakrishnan, K., Ajitha, B. & Ashok Kumar Reddy, Y. Review on metal sulfide-based nanostructures for photodetectors: From ultraviolet to infrared regions. *Sensors Actuators A Phys.* **349**, 114051 (2023).
 127. Di, J. *et al.* Atomically-thin Bi₂MoO₆ nanosheets with vacancy pairs for improved photocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy* **61**, 54–59 (2019).
 128. Aranda-Aguirre, A. *et al.* Photoelectrodes of Cu₂O with interfacial structure of topological insulator Bi₂Se₃ contributes to selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ towards methanol. *J. CO₂ Util.* **39**, 101154 (2020).
 129. Brito, J. F., Araujo, A. R., Rajeshwar, K. & Zanoni, M. V. B. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu / Cu₂O films : Product distribution and pH effects. *Chem. Eng. J.* **264**, 302–309 (2015).
 130. Kuang, Y. *et al.* A Front-Illuminated Nanostructured Transparent BiVO₄ Photoanode for >2% Efficient Water Splitting. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501645 (2016).
 131. Liu, S., Zhou, J., Lu, Y. & Su, J. Pulsed laser/ electrodeposited CuBi₂O₄/BiVO₄ p-n heterojunction for solar water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **180**, 123–129 (2018).
 132. Lee, M. *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. (CRC Press, 2016). doi:10.1557/mrs.2017.22.
 133. Berglund, S. P. *et al.* Comprehensive Evaluation of CuBi₂O₄ as a Photocathode

- Material for Photoelectrochemical Water Splitting. *Chem. Mater.* **28**, 4231–4242 (2016).
134. Orimolade, B. O. & Arotiba, O. A. Towards visible light driven photoelectrocatalysis for water treatment: Application of a FTO/BiVO₄/Ag₂S heterojunction anode for the removal of emerging pharmaceutical pollutants. *Sci. Rep.* **10**, 1–13 (2020).
 135. Shah, A. K. *et al.* Reduced graphene oxide modified CuBi₂O₄ as an efficient and noble metal free photocathode for superior photoelectrochemical hydrogen production. *Sustain. Energy Fuels* **3**, 1554–1561 (2019).
 136. Brack, P. *et al.* Aerosol-assisted CVD of bismuth vanadate thin films and their photoelectrochemical properties. *Chem. Vap. Depos.* **21**, 41–45 (2015).
 137. Le, M. T. *et al.* Pulsed laser deposition and dip-coating techniques in the fabrication of bismuth molybdate gas sensors. *Thin Solid Films* **497**, 284–291 (2006).
 138. Ranjan, M., Singh, P. K. & Srivastav, A. L. A review of bismuth-based sorptive materials for the removal of major contaminants from drinking water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **27**, 17492–17504 (2020).
 139. Liu, Y. *et al.* Bismuth–iron-based precursor: preparation, phase composition, and two methods of thermal treatment. *RSC Adv.* **10**, 20713–20723 (2020).
 140. Wang, Y. *et al.* High-efficiency visible-light AgI/Ag/Bi₂MoO₆ as a Z-scheme photocatalyst for environmental applications. *RSC Adv.* **6**, 10221–10228 (2016).
 141. Landa-Cánovas, Á. R., Vila, E., Hernández-Velasco, J., Galy, J. & Castro, A. Structural elucidation of the Bi₂(n + 2)Mo_nO₆(n + 1) (n = 3, 4, 5 and 6) family of fluorite superstructures by transmission electron microscopy. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **65**, 458–466 (2009).
 142. Vannier, R. N., Mairesse, G., Abraham, F. & Nowogrocki, G. Bi₂₆Mo₁₀O₈Solid Solution Type in the Bi₂O₃–MoO₃–V₂O₅Ternary Diagram. *J. Solid State Chem.* **122**, 394–406 (1996).
 143. Shi, E. *et al.* The incorporation of bismuth(III) into metal-organic frameworks for electrochemical detection of trace cadmium(II) and lead(II). *Microchim. Acta* **186**, 451 (2019).
 144. Bartoli, M., Jagdale, P. & Tagliaferro, A. A Short Review on Biomedical Applications of Nanostructured Bismuth Oxide and Related Nanomaterials. *Materials (Basel)*. **13**, 5234 (2020).

145. Chen, R., Dou, X., Xia, J., Chen, Y. & Shi, H. Boosting peroxymonosulfate activation over Bi₂MoO₆/CuWO₄ to rapidly degrade tetracycline: Intermediates and mechanism. *Sep. Purif. Technol.* **296**, 121345 (2022).
146. Zhao, J., Lu, Q., Wei, M. & Wang, C. Synthesis of one-dimensional α -Fe₂O₃/Bi₂MoO₆ heterostructures by electrospinning process with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **646**, 417–424 (2015).
147. Xie, W. *et al.* Insights into the atomic structure of oxygen vacancy on Bi₂MoO₆/MXene heterojunction and its role for boosting photocatalytic NO oxidation. *Appl. Surf. Sci.* **638**, 158104 (2023).
148. Xu, X. *et al.* Engineering Interfaces to Steer Hole Dynamics of BiVO₄ Photoanodes for Solar Water Oxidation. *Sol. RRL* **3**, 1–9 (2019).
149. Chen, Y., Wu, X., Chen, T. & Yang, G. Hot Carriers and Photothermal Effects of Monolayer MoO_x for Promoting Sulfite Oxidase Mimetic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 19357–19368 (2020).
150. Zhou, T. *et al.* Dramatically enhanced solar-driven water splitting of BiVO₄ photoanode via strengthening hole transfer and light harvesting by co-modification of CQDs and ultrathin β -FeOOH layers. *Chem. Eng. J.* **403**, 126350 (2021).
151. Huang, L. W., Vo, T. G. & Chiang, C. Y. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO₄ photoelectrochemical cell. *Electrochim. Acta* **322**, 134725 (2019).
152. Din, S. U. *et al.* A novel ethanol gas sensor based on α -Bi₂Mo₃O₁₂/Co₃O₄ nanotube-decorated particles. *RSC Adv.* **10**, 21940–21953 (2020).
153. Phuruangrat, A. *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₂MoO₆ nanoplates and their photocatalytic activities. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
154. Bereciartua, P. J. *et al.* Structure refinement and superspace description of the system Bi₂(n+2)Mo_nO₆(n+1) (n = 3, 4, 5 and 6). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **68**, 323–340 (2012).
155. Zheng, Z., He, J., Dong, C. & Lo, I. M. C. Photoelectrochemical sewage treatment by sulfite activation over an optimized BiVO₄ photoanode to simultaneously promote PPCPs degradation, H₂ evolution and E. coli disinfection. *Chem. Eng. J.* **419**, 129418 (2021).
156. Zargazi, M. & Entezari, M. H. Surface engineering of Bi₂MoO₆ as an efficient photoanode in tandem water splitting system by pulsed sonoelectrodeposition. *J.*

- Photochem. Photobiol. A Chem.* **441**, 114692 (2023).
157. Fu, Y. *et al.* Heterogeneous electrocatalysis in porous cathodes of solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta* **159**, 71–80 (2015).
 158. Khatun, S. & Roy, P. Bismuth iron molybdenum oxide solid solution: A novel and durable electrocatalyst for overall water splitting. *Chem. Commun.* **56**, 7293–7296 (2020).
 159. Žužić, A., Ressler, A. & Macan, J. Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review. *Ceram. Int.* **48**, 27240–27261 (2022).
 160. Timmaji, H. K., Chanmanee, W., De Tacconi, N. R. & Rajeshwar, K. Solution combustion synthesis of BiVO₄ nanoparticles: Effect of combustion precursors on the photocatalytic activity. *J. Adv. Oxid. Technol.* **14**, 93–105 (2011).
 161. Sena, M. S., De Santana E Silva, M. M., Dos Santos, A. G., Lopes-Moriyama, A. L. & De Souza, C. P. Synthesis and characterization of cerium molybdate semiconductor nanoparticles. *Mater. Res.* **20**, 492–505 (2017).
 162. Camargo, L. P. *et al.* Copper pyrovanadate electrodes prepared by combustion synthesis: evaluation of photoelectroactivity. *J. Solid State Electrochem.* **24**, 1935–1950 (2020).
 163. Zhao, J., Liu, Z. & Lu, Q. Electrospun 1D SiO₂ doped Bi₂MoO₆ microbelts for highly efficient photocatalytic applications. *Dye. Pigment.* **134**, 553–561 (2016).
 164. Yang, M. *et al.* Inhibition effect of ammonium dihydrogen phosphate on the thermal decomposition characteristics and thermal sensitivity of ammonium nitrate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **134**, 195–201 (2018).
 165. Collu, D. A., Carucci, C., Piludu, M., Parsons, D. F. & Salis, A. Aurivillius Oxides Nanosheets-Based Photocatalysts for Efficient Oxidation of Malachite Green Dye. *Int. J. Mol. Sci.* **23**, (2022).
 166. Peng, Y., Zhang, Y., Tian, F., Zhang, J. & Yu, J. Structure Tuning of Bi₂MoO₆ and Their Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **42**, 347–372 (2017).
 167. Li, Y. *et al.* Fabrication of core-shell BiVO₄@Fe₂O₃ heterojunctions for realizing photocatalytic hydrogen evolution via conduction band elevation. *Mater. Des.* **187**, 108379 (2020).
 168. Kong, D. *et al.* Ni-Doped BiVO₄ with V⁴⁺ Species and Oxygen Vacancies for

- Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Trans. Tianjin Univ.* **25**, 340–347 (2019).
169. Pelissari, M. R. da S., Azevedo Neto, N. F., Camargo, L. P. & Dall’Antonia, L. H. Characterization and Photo-Induced Electrocatalytic Evaluation for BiVO₄ Films Obtained by the SILAR Process. *Electrocatalysis* **12**, 211–224 (2021).
 170. Zhang, W. *et al.* Formation of n-n type heterojunction-based tin organic-inorganic hybrid perovskite composites and their functions in the photocatalytic field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6980–6989 (2018).
 171. Li, Z. *et al.* In-situ mechanochemical fabrication of p-n Bi₂MoO₆/CuBi₂O₄ heterojunctions with efficient visible light photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **882**, 160681 (2021).
 172. Du, B. D. *et al.* Synthesis and in vitro antifungal efficiency of alginate-stabilized Cu₂O-Cu nanoparticles against *Neoscytalidium dimidiatum* causing brown spot disease on dragon fruit plants (*Hylocereus undatus*) . *Vietnam J. Chem.* **57**, 318–323 (2019).
 173. Feng, L. *et al.* In situ XRD observation of CuO anode phase conversion in lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci.* **54**, 1520–1528 (2019).
 174. Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Grätzel, M. & Thimsen, E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat. Mater.* **10**, 456–461 (2011).
 175. Bijani, S., Martínez, L., Gabás, M., Dalchiele, E. A. & Ramos-Barrado, J. R. Low-temperature electrodeposition of Cu₂O thin films: Modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath pH. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19482–19487 (2009).
 176. Gao, H. *et al.* Photocatalytic activity tuning in a novel Ag₂S/CQDs/CuBi₂O₄ composite: Synthesis and photocatalytic mechanism. *Mater. Res. Bull.* **115**, 140–149 (2019).
 177. Tran, T. H. *et al.* Facile fabrication of sensitive surface enhanced Raman scattering substrate based on CuO/Ag core/shell nanowires. *Appl. Surf. Sci.* **509**, 145325 (2020).
 178. Shaji, M., Markose, K. K., Saji, K. J. & Jayaraj, M. K. Investigation on the improved electrical and optical properties of trivalent boron-doped Cu₂O thin film and fabrication of Cu₂O:B/c-Si heterojunction diode. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*

- 31**, 10724–10730 (2020).
179. Lu, C. *et al.* In situ oxidation of Cu₂O crystal for electrochemical detection of glucose. *Sensors (Switzerland)* **19**, 1–12 (2019).
 180. Wang, J. C. *et al.* Natural-sunlight-driven synchronous degradation of 4-nitrophenol and rhodamine B over S-scheme heterojunction of α -Fe₂O₃ nanoparticles decorated CuBi₂O₄ rods. *J. Environ. Chem. Eng.* **10**, 108565 (2022).
 181. Ghobadifard, M., Radovanovic, P. V. & Mohebbi, S. Novel CoFe₂O₄/CuBi₂O₄ heterojunction p–n semiconductor as visible-light-driven nanophotocatalyst for C (OH)–H bond activation. *Appl. Organomet. Chem.* **36**, 1–13 (2022).
 182. Brundle, C. R. & Crist, B. V. X-ray photoelectron spectroscopy: A perspective on quantitation accuracy for composition analysis of homogeneous materials. *J. Vac. Sci. Technol. A* **38**, (2020).
 183. Hossain, M. A. *et al.* Controlled growth of Cu₂O thin films by electrodeposition approach. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **63**, 203–211 (2017).
 184. Park, J. Y., Lee, S., Kim, Y. & Ryu, Y. B. Antimicrobial Activity of Morphology-Controlled Cu₂O Nanoparticles: Oxidation Stability under Humid and Thermal Conditions. *Materials (Basel)*. **17**, 261 (2024).
 185. Wang, X. *et al.* Mutual effects of fluorine dopant and oxygen vacancies on structural and luminescence characteristics of F doped SnO₂ nanoparticles. *Materials (Basel)*. **10**, (2017).
 186. Sowers, K. L. & Fillinger, A. Crystal Face Dependence of p-Cu₂O Stability as Photocathode. *J. Electrochem. Soc.* **156**, F80 (2009).
 187. Duan, Y. *et al.* Cu₂O–Au nanowire field-effect phototransistor for hot carrier transfer enhanced photodetection. *Nanotechnology* **30**, 245202 (2019).
 188. Wang, Z., Zhou, W., Rudenko, A. N. & Yuan, S. Lattice dynamics and topological surface phonon states in cuprous oxide Cu_2O . *Phys. Rev. B* **103**, 195137 (2021).
 189. Sharma, V., Okram, G. S., Verma, D., Lalla, N. P. & Kuo, Y. K. Ultralow Thermal Conductivity and Large Figure of Merit in Low-Cost and Nontoxic Core-Shell Cu@Cu₂O Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 54742–54751 (2020).
 190. Liu, Y. *et al.* Efficient enhancement of hydrogen production by Ag/Cu₂O/ZnO tandem triple-junction photoelectrochemical cell. *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015).

191. Wu, H. W., Lee, S. Y., Lu, W. C. & Chang, K. S. Piezoresistive effects enhanced the photocatalytic properties of Cu₂O/CuO nanorods. *Appl. Surf. Sci.* **344**, 236–241 (2015).
192. Toe, C. Y. *et al.* Photocorrosion of Cuprous Oxide in Hydrogen Production: Rationalising Self-Oxidation or Self-Reduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 13613–13617 (2018).