

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación de la producción de hidrógeno en una celda PEC, utilizando urea como sustrato y óxidos de metales como semiconductores

Santiago Cartagena Ocampo

Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2018

Evaluación de la producción de hidrógeno en una celda PEC, utilizando urea como sustrato y óxidos de metales como semiconductores

Santiago Cartagena Ocampo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería Química

Director:

Ing. Carlos Ignacio Sánchez Sáenz

Línea de Investigación:

Electroquímica

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Ingeniería Electroquímica GRIEQUI

Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia

2018

A mi familia

Resumen

Evaluación de la producción de hidrógeno en una celda PEC, utilizando urea como sustrato y óxidos de metales como semiconductores

El uso de combustibles fósiles genera problemas ambientales y de salud, por lo que se hace necesario desarrollar fuentes renovables de energía, entre otras, solar y eólica; sin embargo, estas presentan el problema de variabilidad, siendo necesario almacenarlas para utilizarlas en periodos de baja o nula producción. Para la solar, una forma de hacerlo es como energía química en los enlaces de hidrógeno, obtenido mediante la reacción catódica en una celda PEC (celda fotoelectroquímica) en la que se usa urea como sustrato para la reacción anódica, lo que permite simultáneamente el tratamiento de aguas que la contengan, por ejemplo la orina.

La síntesis de los fotoánodos se realiza por electrodeposición anódica sobre FTO y calcinación posterior, igual la electrodeposición del catalizador formando varias capas de acuerdo con cada objeto particular de estudio. Luego se evalúa el fotoánodo de $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ que absorbe la energía solar en el visible y NiOOH como catalizador, para lo cual se compara capa por capa, es decir, $BiVO_4$, $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, $BiVO_4/NiOOH$, $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ y $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), esta última por ser estable en el medio.

Finalmente, se evalúa el fotoelectrodo y la producción de hidrógeno, usando urea como sustrato anódico y Pt como cátodo; se caracterizan mediante las pruebas electroquímicas EIS y voltametría de barrido lineal, con lo que se encuentra actividad para la oxidación de urea por un aumento en la corriente pero no en todos los electrodos, sin embargo la orina presenta excelentes resultados disminuyendo la recombinación de los electrones y aumentando la corriente; el catalizador presenta resultados adversos

porque aumenta la recombinación en los fotogenerados, se debe investigar a fondo la orina y los métodos de fabricación del electrodo.

Palabras clave: Hidrógeno, PEC, energía solar, urea, orina.

Abstract

Evaluation of the hydrogen production in a PEC cell, using urea as substrate and metal oxides as semiconductors

The use of fossil fuels generates ambient and health problems, for that is necessary the use of renewable sources of energy like solar and wind, however, this has problems of variability, being necessary to store the energy. For the solar energy, one way to do so is in the form of chemical energy in the bonds of hydrogen, obtained in the cathodic reaction in a PEC cell (photoelectrochemistry) in which urea is use in the anodic reaction, this enable the treatment of water that contains it, for example the urine.

The synthesis of photoanodes is performed using anodic electrodeposition over FTO and annealing, the same electrodeposition for the catalyst forming several layers in agreement whit the particular object of study. Then it is evaluate the photoanode of $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ that absorb light in the visible region, also a catalyst of NiOOH. For that is compare layer by layer that means a $BiVO_4$, $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, $BiVO_4/NiOOH$, $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ and $\alpha - Fe_2O_3$ (hematite), the latter because is totally stable in the medium.

Finally, it is going to be evaluated the photoelectrode and the hydrogen production in a media with urea and a cathode of Pt. it is characterized by electrochemical proof EIS, linear sweep voltammetry. With this we found that the urea increases the current but not in all electrodes, however the urine decreases the recombination at the electrodes and increase the current, the catalyst shows adverse results because increase the recombination of the photogenerated charge carriers. It is necessary a deep investigation of the urine and the way the electrode is produced.

Keywords: Hydrogen, PEC, solar energy, urea, urine.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	VII
Lista de figuras	XII
Lista de tablas.....	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVI
Introducción	1
1. Aspectos Teóricos.....	5
1.1 Energía solar.....	5
1.1.1 El sol.....	5
1.1.2 Cuerpo negro.....	6
1.1.3 Espectro solar	7
1.2 Fundamentos teóricos de las celdas PEC	11
1.2.1 Sobrepotenciales	12
1.2.2 Clasificación de los materiales.....	13
1.2.3 Estabilidad	15
1.2.4 Criterios para la selección de un fotoelectrodo.....	17
1.2.5 Configuraciones de una celda PEC.....	18
1.2.6 Equilibrio en la oscuridad entre el semiconductor y el medio.....	19
1.2.7 Región prohibida y ejes de banda.....	22
1.2.8 Movilidad de los transportadores y penetración en el semiconductor	28
1.2.9 Transferencia electrónica interfacial.....	30
1.2.10 Iluminación	31
1.2.11 Electrodo nanoestructurado	34
1.2.12 Reacción de urea.....	35
1.3 Pruebas de caracterización	36
1.3.1 Determinación de constantes de reacción de fotocorrientes transitorias.....	36
1.3.2 Circuito abierto.....	38
1.3.3 Determinación de la recombinación superficial	40
1.3.4 EIS.....	42
1.3.5 Mott-Schottky	46
1.3.6 Voltametría.....	51
1.3.7 Tafel	52
2. Estado del arte	55
2.1 Estudio experimental.....	55
2.2 Estudios teóricos.....	61
2.3 Pruebas.....	63

2.4	Síntesis.....	65
3.	Parte experimental	71
3.1	Equipos	71
3.2	Electrodos, celda de trabajo e iluminación.....	71
3.3	Reactivos y procedimientos experimentales	73
3.3.1	Preparación del electrodo de trabajo	73
3.3.2	Pruebas	76
4.	Resultados.....	79
4.1	Voltametría cíclica	¡Error! Marcador no definido.
4.2	Tafel	79
4.3	Dirección de la iluminación	81
4.4	Voltametría lineal y constante	82
4.4.1	NaOH.....	82
4.4.2	Urea.....	85
4.4.3	Orina	88
4.4.4	H₂O₂	90
4.4.5	Semiconductores en diferentes medios	91
4.4.6	Eficiencia de la transferencia de carga.....	93
4.4.7	Estabilidad	94
4.5	Circuito abierto.....	96
4.6	Mott-Schottky.....	97
4.7	EIS.....	98
5.	Conclusiones y recomendaciones.....	101
5.1	Conclusiones	101
5.2	Recomendaciones.....	102
A.	Anexo: Resultados experimentales de la revisión bibliográfica.....	103
B.	Anexo: Urea e hidrógeno	115
B.1	Urea.....	115
B.1.1	Propiedades físicas y químicas	115
B.1.2	Producción de la urea.....	116
B.1.3	Aplicaciones de la urea	117
B.1.4	Peligros de la urea	118
B.1.5	Descomposición.....	118
B.2	Hidrógeno	119
B.2.1	Propiedades	119
B.2.2	Seguridad	121
B.2.3	Producción de hidrógeno.....	123
B.2.4	Almacenamiento.....	129
B.2.5	Usos.....	130
	Bibliografía	135

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Distribución espectral en el espacio y cuerpo negro a 6000 K. Modificado de [18].	7
Figura 1-2. Distribución espectral en el espacio, y en la tierra a AM 1.5 tanto para la global, directa y difusa. Modificado de [18].	8
Figura 1-3. Promedio anual de la irradiación solar global en $W m^{-2}$ [22].	10
Figura 1-4. Espectro electromagnético en términos de energía y longitud de onda. Modificado de [20].	10
Figura 1-5. Formas de usar la luz del sol para reacciones químicas. Modificado de [24].	11
Figura 1-6. Nivel de Fermi, posiciones de banda de conducción, banda de valencia, y densidad de estados en metales, semimetales, semiconductor (tipo p, intrínseco, tipo n) y aislantes. Modificado de [24].	14
Figura 1-7. Transición óptica en los semiconductores a) banda prohibida directa, b) banda prohibida indirecta. Modificado de [24].	15
Figura 1-8. Potenciales de descomposición para algunos semiconductores, a pH 0. Modificado de [33].	16
Figura 1-9. Diferentes configuraciones de una celda PEC. Modificado de [10].	19
Figura 1-10. Curvatura de la banda de un semiconductor tipo n en contacto con el electrolito [25].	21
Figura 1-11. Diferentes zonas de carga espacial en un semiconductor tipo n y p. Modificado de [25].	22
Figura 1-12. Región prohibida y ejes de banda para el rutilo TiO_2 tanto para una vista de orbital molecular (a), como una vista desde la densidad de estados (b). Modificado de [25].	23
Figura 1-13. Diagrama de energía de una celda PEC basada en un semiconductor tipo n y un electrodo metálico. Modificado de [25].	24
Figura 1-14. Tipos de heterojunturas. Modificado de [41].	25
Figura 1-15. Efecto del voltaje de polarización aplicado a un semiconductor tipo n, donde se muestra que VH permanece constante sin importar el voltaje aplicado. Modificado de [25].	26
Figura 1-16. Esquema de la interfase semiconductor/electrolito. Modificado de [25].	28
Figura 1-17. Diagrama de energía para una celda PEC con un voltaje de polarización externo en iluminación. Modificado de [38].	32
Figura 1-18. Arreglo de nanocables a la izquierda y una estructura huésped-anfitrión a la derecha. Modificado de [25].	35
Figura 1-19. Fotocorrientes transitorias normalizadas. Modificado de [38].	38
Figura 1-20. Experimento de impedancia: voltaje senoidal de entrada V en una sola frecuencia f y respuesta de corriente. Modificado de [62].	43

Figura 1-21.	Circuitos equivalentes de una PEC. A) circuito completo, se tiene en cuenta las contribuciones con el contacto trasero ($R_{contact}$, $C_{contact}$), la resistencia del semiconductor (R_{bulk}), la región de carga espacial (R_{SC} , C_{SC}), los estados superficiales (R_{ss} , C_{ss}), la capa de Helmholtz (RH , CH) y la resistencia del electrolito (R_{sol}). b) circuito mas simplificado posible donde solo la capacitancia del estado de carga y la resistencia total están presentes. c) circuito que es regularmente encontrado en la práctica [50]. ...	47
Figura 1-22.	Grafica Mott-Schottky para electrodos GaAs tipo n y p en $AlCl_3/n$ -butylpyridinium chloride molten-salt electrolito. Modificado de [29].	50
Figura 1-23.	Vista completa de un experimento de voltametría cíclica. Modificado de [66].	51
Figura 3-1.	Referencia de Ag/AgCl 3M y doble juntura.	72
Figura 3-2.	Celda usada para las pruebas con iluminación.	72
Figura 3-3.	Sensor de irradiación.	72
Figura 3-4.	Electrodo de trabajo.	74
Figura 4-1.	Voltametría ciclica en NaOH, urea, orina a 50 mV/s en a) NiOOH y b) Pt.	80
Figura 4-2.	Diagrama de Tafel para el Pt y el NiOOH en NaOH, urea y orina a 0.04 mV/s.	81
Figura 4-3.	Iluminación trasera y delantera, línea punteada es la corriente en la oscuridad a) $BiVO_4$, b) $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, c) $\alpha - Fe_2O_3$.	82
Figura 4-4.	Voltametría lineal en 0.1 M NaOH a 5 mV/s a) corrientes en la luz(línea solida) y en la oscuridad (línea punteada) en los diferentes semiconductores. b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.	84
Figura 4-5.	J-t a 500 mV en 0.1 M NaOH en los diferentes semiconductores.	85
Figura 4-6.	Voltametría lineal en 0.1 M NaOH + 0.33M urea a 5 mV/s a) corrientes en la luz(línea solida) y en la oscuridad (línea punteada) en los diferentes semiconductores. b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.	86
Figura 4-7.	J-t a 500 mV en 0.1 M NaOH + 0.33 M urea en los diferentes semiconductores.	87
Figura 4-8.	Corriente del $BiVO_4/NiOOH$ a un potencial de 500 y 650 mV.	88
Figura 4-9.	Voltametría lineal en 0.1 M NaOH + orina a 5 mV/s a) corrientes en la luz(línea solida) y en la oscuridad (línea punteada) en los diferentes semiconductores. b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.	89
Figura 4-10.	J-t a 500 mV en 0.1 M NaOH + orina en los diferentes semiconductores.	89
Figura 4-11.	Voltametría lineal en 0.1 M NaOH + 0.5 M H_2O_2 a 5 mV/s a) corrientes en la luz(línea solida) y en la oscuridad (línea punteada) en los diferentes semiconductores. b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.	90
Figura 4-12.	Semiconductores antes (izquierda) y después (derecha) a) $BiVO_4$, b) $BiVO_4/NiOOH$ c) $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, d) $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$, e) $\alpha - Fe_2O_3$	91
Figura 4-13.	J-t a 500 mV con $\alpha - Fe_2O_3$ en diferentes medios.	94
Figura 4-14.	Pruebas de estabilidad a 500 mV durante 300 s en NaOH, urea y orina, a) $BiVO_4$, b) $BiVO_4/NiOOH$, c) $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, d) $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$, e) $\alpha - Fe_2O_3$.	95

Figura 4-15. Circuito abierto de los diferentes semiconductores apagando y prendiendo la luz en buffer fosfatos 0.5 M pH 7 a) vista completa, b) acercamiento a la Hematita.	97
Figura 4-16. Mott-Schottky para los diferentes semiconductores a 10000 Hz.....	98
Figura 4-17. Diagrama de Nyquist de los diferentes semiconductores a 0.4 V a) en la oscuridad b) en iluminación.....	99
Figura B-1. Técnicas de producciones de hidrógeno. Modificado de [15].	124

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Reservas de energía renovable [3].	2
Tabla 1-1. Diferentes tipos de días [23].	9
Tabla 1-2. Elementos de circuito equivalente usados en los modelos [64].	45
Tabla 4-1. Constantes cinéticas para los electrodos.....	80
Tabla A-1. Resultados experimentales de fotoánodos o fotocátodos.	103
Tabla A-2. Resultados experimentales para celdas PEC completas.	113
Tabla B-1. Propiedades físicas y químicas de la urea [257].	115
Tabla B-2. Propiedades del hidrógeno a 20 °C y 1 atm.....	120
Tabla B-3. Comparación de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles basado en LHV y 1 atm y 25 °C para los gases [262].	121
Tabla B-4. Propiedades combustibles del hidrógeno a 1 atm y 20°C [262].	122
Tabla B-5. Costo estimado de producción, transporte y distribución de hidrógeno (2004) [15].	128
Tabla B-6. Consumo del hidrógeno mundial y en estados unidos [15].	131
Tabla B-7. Diferentes tipos de celdas de combustibles [15].	132

Lista de Símbolos y abreviaturas

Abreviaturas

Abreviatura Término

PEC	Fotoelectroquímica
PV	Fotovoltaico
EC	Electroquímica
LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía
HOMO	Orbital molecular ocupado de más energía
TCO	Óxido conductor transparente
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
ITO	Óxido de indio y estaño
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
UV-vis	Fotoespectroscopia ultravioleta-visible
IPCE	Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente
TW _y /y	Terawatt-año/año
STH	Solar a Hidrógeno
OER	Reacción de evolución de oxígeno
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reducido
NWAs	Arreglo de nanocables
TNTA	Arreglo de nanotubos de titanio

Abreviatura Término

NTAs	Arreglo de nanotubos
NTs	Nanotubos
NRs	Nanobarras
NRAs	Arreglo de nanobarras
NWs	Nanocables
NPs	Nanopartículas
NSs	Nanohojas
QDs	Puntos cuánticos
SILAR	Successive ionic layer adsorption and reaction
AC	Corriente alterna
DC	Corriente directa
LSV	Voltametría de barrido lineal
CV	Voltametría cíclica
LHV	Poder calorífico inferior
VCA	Voltaje de circuito abierto
DSSC	Celda solar sensibilizada por colorante
DFT	Teoría de funcional de densidad
ALD	Deposición de capa atómica
CB	Banda de conducción
VB	Banda de valencia

Introducción

Existe una fuerte demanda creciente de energía en el mundo y los combustibles fósiles no son una solución a largo plazo, al no ser renovables las reservas se acabarán, existiendo además el problema de ser contaminantes para el ambiente por la generación de gases que ocasionan problemas como el efecto invernadero, la acidificación de los océanos, problemas para la salud, etc. [1], [2]. Por esto los combustibles renovables o fuentes de energía renovable ofrecen una nueva perspectiva, al ser limpios y utilizables en el largo plazo.

Sin embargo algunas las fuentes de energía renovable no tienen la capacidad para suplir la demanda energética [3], la cual se estima en el 2015 en aproximadamente 18.5 TWy/y, en la Tabla 1 se observan diferentes fuentes de energía renovable con su potencial energético. Entre las más prometedoras están la solar y eólica al tener grandes potenciales energéticos, pero su producción es variable dependiendo de la hora del día, de la locación y la condición climática, lo que causa problemas para el abastecimiento, generando picos, lo que hace necesario tener plantas fósiles alternas. [4]–[6].

Una solución a este problema es el almacenamiento, que puede ser hidroeléctrico bombeado, por aire comprimido, baterías, baterías de flujo, capacitores, supercapacitores, combustibles solares, térmicos, entre otros. Algunos sirven para aplicaciones donde se necesita almacenamiento por horas o días, otros para almacenamiento por estaciones como son hidroeléctrico, aire comprimido, combustibles solares y celdas de combustible, los dos últimos se basan en el almacenamiento de energía en los enlaces químicos principalmente en hidrógeno [7].

Aquí nos concentraremos en el hidrógeno como una forma de almacenar energía en los enlaces químicos, una forma de obtención de hidrógeno de forma renovable es el uso de un electrolizador conectado a una fuente de energía renovable como puede ser un panel

solar o una turbina eólica [8], [9], también se puede realizar utilizando un solo equipo, una celda PEC la cual utiliza la energía del sol para llevar a cabo la reacción de electrólisis de agua. La celda PEC tiene el potencial de reducir los costos en comparación con el sistema fuente renovable-electrolizador [9].

Tabla 1. Reservas de energía renovable [3].

Fuente	TW _y /y
Solar	23000
Eólica	75-130
Biomasa	2-6
hidroelectricidad	3-4
Olas	0.2-2
Mareas	0.3
geotérmica	0.2-3

La celda PEC, como cualquier otra, tiene un ánodo y un cátodo pudiendo ser ambos absorbedores de luz; la absorción de luz se da por el uso de un semiconductor el cual puede ser el mismo que se usa en las celda PV o uno diferente para afrontar problemas de estabilidad y poder catalítico para la reacción de interés [9].

El semiconductor debe presentar una serie de características que permitan realizar el proceso de forma eficiente, estas son: posición adecuada de las bandas de conducción y de valencia, esto quiere decir que los potenciales de reducción y oxidación de las sustancias asociadas deben estar dentro de la región prohibida del semiconductor, si no es así la reacción no se puede llevar a cabo sin una fuente externa de energía; la región prohibida debe ser lo más reducida posible de tal manera que permita absorber la mayor cantidad de luz aumentando la eficiencia del proceso, teniendo en cuenta el potencial necesario para que se pueda llevar a cabo la reacción, debe presentar actividad catalítica para la reacción de interés lo que disminuye el sobrepotencial de la reacción, estabilidad en el medio y baja cantidad de centros de recombinación lo que implica un aumento en la energía utilizable [9], [10].

Una celda PEC puede llevar a cabo cualquier par de semi-reacciones, con la condición que la posición de las bandas del semiconductor sean las adecuadas; las semi-reacciones típicas son las de electrólisis de agua; sin embargo se suele plantear el cambio de la semi-reacción de producción de oxígeno al ser ésta la etapa limitante por

presentar altos sobrepotenciales, pudiéndose acoplar a la reacción de hidrógeno otras reacciones de oxidación, por ejemplo de sustancias orgánicas, iones cloro, etc. que son mucho más rápidas [11], [12]. El uso de otras reacciones de oxidación, por ejemplo de sustancias orgánicas permite, además de la producción de hidrógeno, el doble objetivo de tratar agua contaminada con estas sustancias.

Se propone utilizar urea como sustancia a oxidar por presentar un potencial de oxidación de 0.37 V, mucho menor que 1.23 V de la oxidación de agua, además es el mayor componente de la orina, considerada como agua contaminada que puede aumentar problemas ambientales como la contaminación de aguas subterráneas con nitratos [13]; de esta forma se produciría hidrógeno, que puede ser almacenado, y se protegerían las fuentes hídricas. Además, la urea es producida a partir de amoníaco que a su vez es producido usando hidrógeno por lo que la urea industrial no es viable [14], [15].

Dada la dificultad que un solo fotoelectrodo cumpla con todas las condiciones requeridas, se hace necesario el uso de una celda en tándem, sin embargo, por el alcance de este trabajo sólo se implementa el ánodo, para el cual se propone una heterojuntura de $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ que presenta una región prohibida de aproximadamente 2.4 [16] y 2.0 eV respectivamente [17] lo cual permite absorber en el visible y presenta una alineación tipo II que disminuye la recombinación, como co-catalizador (NiOOH). Para identificar mejor el efecto de cada una de las capas se realizan las pruebas a $BiVO_4$, $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, $BiVO_4/NiOOH$, $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ y $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita), esta última como comparación debido a que es completamente estable en el medio. Los fotoánodos se caracterizan con pruebas de EIS, voltametría de barrido lineal, etc.

El objetivo de esta investigación es evaluar la producción catódica de hidrógeno en una celda PEC, con semiconductores adecuados que permitan absorber en el visible para la reacción anódica y tengan una alineación que permita reducir la recombinación, usando la urea como sustancia a oxidar, también se evalúa la necesidad de usar co-catalizadores. Como objetivos secundarios se caracterizarán los electrodos y las sustancias a oxidar, con lo cual se podrá estar más cerca de tener una tecnología viable y entender los procesos que suceden en el electrodo que servirá para optimizarlo posteriormente.

1. Aspectos Teóricos

Para tener una visión completa, se presentan los temas básicos asociados a este trabajo, la energía solar, los fundamentos teóricos de las celdas PEC y los métodos de evaluación de los fotoelectrodos. Información sobre la urea y el hidrógeno se pondrá en el anexo 2 por si el lector se encuentra interesado.

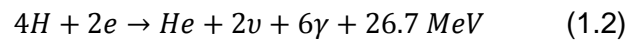
1.1 Energía solar

1.1.1 El sol

El sol presenta un radio de 6.95508×10^7 km y un área superficial de 6.087×10^{22} cm² [18], el sol contribuye con el 99.68% de la masa total del sistema solar, produce energía principalmente por su composición (92 % H₂ y 7,8 % He) y debido a las condiciones de presión y temperatura de su centro que permiten llevar a cabo la fusión nuclear, en ésta cuatro protones reaccionan para producir 1 núcleo de helio, (dos protones y dos neutrones), 2 positrones, 2 neutrinos y radiación electromagnética, el núcleo de helio es 0.635% menor que el de los cuatro protones al inicio por lo que el resto de esa masa es convertido en energía siguiendo la ecuación de Einstein [19]:

$$E = mc_0^2 \quad (1.1)$$

La reacción que se lleva a cabo es [20]:



La potencia total es de 3.8×10^{26} W por lo que aproximadamente cada segundo 4 millones de toneladas de materia es convertida en energía, sin embargo, dado el gran tamaño del sol, se estima teóricamente que la densidad de energía es 275 W/m³ que, comparada con la de un ser humano 1650W/m³, es mucho menor. El núcleo del sol es tan denso que la radiación no puede viajar libremente, es constantemente absorbida y reemitida, de tal forma que le toma entre 10000 y 170000 años para llegar a la superficie, la cual tiene una temperatura de 6000 K y se comporta de forma muy aproximada a un cuerpo negro [19].

La energía de fusión proveída por el sol ha soportado la vida en la tierra por millones de años, la tierra recibe aproximadamente 1.5×10^{18} kWh por año, lo cual es 3×10^4 veces más de las necesidades globales [20].

La luz o, mejor dicho, los fotones se pueden representar por los modelos de la mecánica cuántica y presentan la dualidad partícula onda [21].

La radiación solar que llega a la atmosfera de la tierra es de 1361 Wm^{-2} [19]. La tierra, por tener inclinado su eje de rotación y al ser elíptica, no todo el año recibe la misma radiación variando 3.39%. El sol irradia en longitudes de onda que van desde los rayos X hasta las microondas, pero su mayor radiación está entre el ultravioleta 250 nm y el infrarrojo cercano 4000 nm [18].

1.1.2 Cuerpo negro

Una aproximación de la radiación del sol está dada por la teoría de radiación de cuerpo negro de Planck, la teoría de cuerpo negro está basada en un radiador perfecto con una composición uniforme, y dice que la distribución de energía en el espectro es una fuerte función de la longitud de onda y es proporcional a la temperatura, y es definida como [18], [19].

$$M(\lambda) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)} \quad (1.3)$$

Donde λ es la longitud de onda en metros, h es la constante de Planck en $J.s$, c es la velocidad de la luz en el vacío $\left(\frac{m}{s}\right)$, k es la constante de Boltzmann en $\left(\frac{J}{K}\right)$ y T es la temperatura en (K) [18]

La radiación total emitida por el cuerpo negro es la integral sobre todas las longitudes de onda además en todos los ángulos dando como resultado [19], [21].

$$M_e^{BB}(T) = \sigma T^4 \quad (1.4)$$

Sin embargo, el sol no es uniforme presentando 92% de hidrógeno, 7.8% helio, y el resto 0.2% es de otros 60 elementos, principalmente metales como el hierro, magnesio, y

romo, también está presente carbón, silicio y otros, lo que ocasiona que el espectro solar tenga diferencias con la predicha utilizando la teoría cuerpo negro [18], en la Figura 1-1 se puede observar la comparación entre el espectro de un cuerpo negro a 6000 K y el que llega al exterior de la atmosfera.

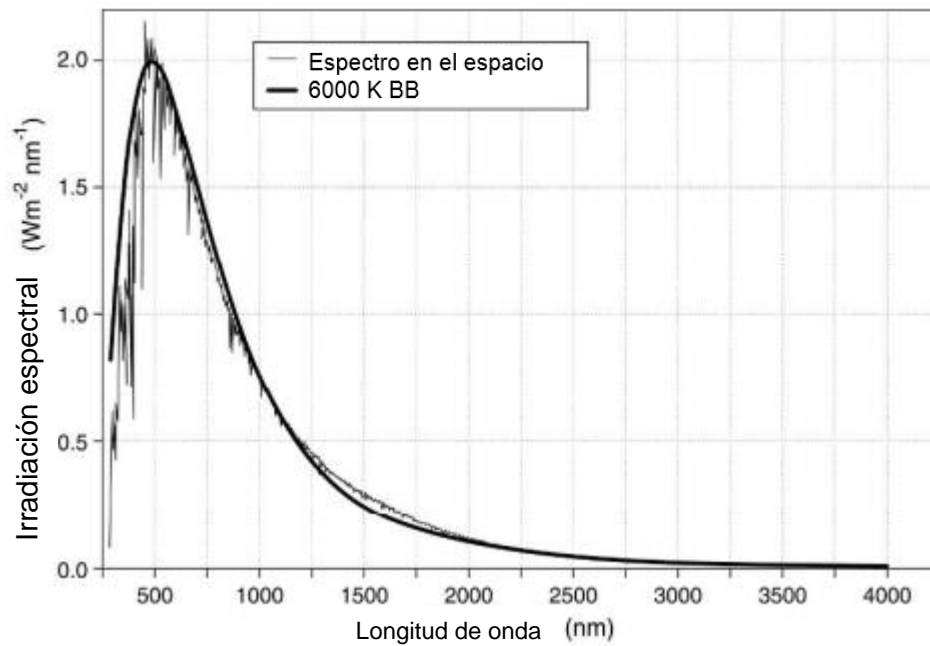


Figura 1-1. Distribución espectral en el espacio y cuerpo negro a 6000 K. Modificado de [18].

1.1.3 Espectro solar

Este espectro solar es obtenido fuera de la atmosfera, cuando la luz entra a la atmosfera los diferentes componentes de esta actúan como un filtro absorbiendo diferentes partes del espectro, estos componentes son 78% nitrógeno, 21% oxígeno y 1% de argón, 0.3 ppm ozono y otros gases nobles. Además se tienen componentes variables en la atmosfera como el vapor de agua que varía entre el 0 y el 2%, otros gases que se liberan a la atmosfera, tanto de forma natural como por el hombre, son dióxido de carbono, metano, y óxidos nitrosos [18].

La longitud de onda absorbida en la atmosfera dependerá de cada componente de forma individual, así el ozono atenúa la radiación UV con longitudes de onda menores a 280 nm, el oxígeno y el nitrógeno absorben en la misma parte del espectro, el agua absorbe

mayormente en el infrarrojo, contribuyendo al calentamiento de la atmosfera, al igual que el dióxido de carbono y el metano, el incremento de la concentración de estos ha afectado el clima de la tierra [18], [19], [22]. También las partículas suspendidas como aerosoles, polvo y esmog modifican los recursos solares que viajan por la atmosfera [18], [19]. Se tiene dos tipos de radiación, directa y difusa, al tener en cuenta ambas se obtiene la radiación global [18], como se ve en la Figura 1-2. Cuando los fotones viajan por la atmosfera mediante radiación directa son absorbidos y dispersados, esto es lo que hace que el cielo sea azul; por otra parte, al interactuar con las nubes les da el color blanco.

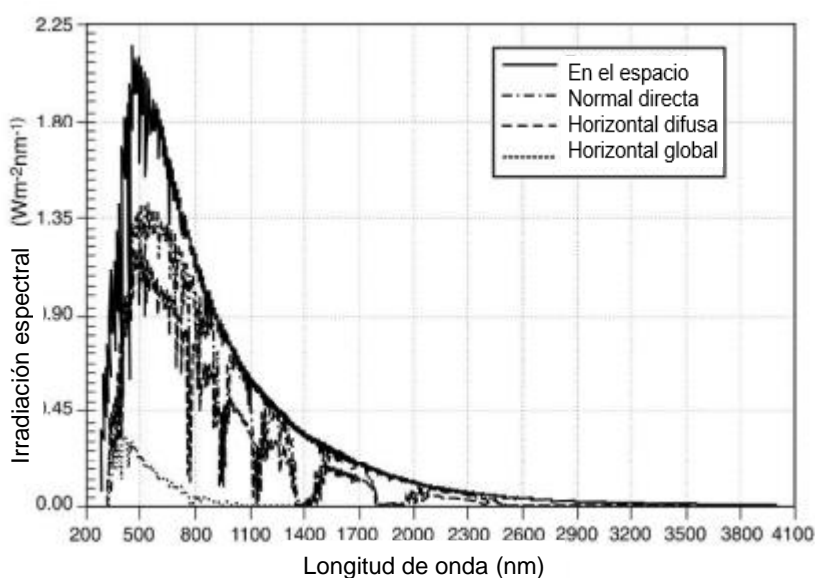


Figura 1-2. Distribución espectral en el espacio, y en la tierra a AM 1.5 tanto para la global, directa y difusa. Modificado de [18].

Cuando el cielo está despejado el parámetro más importante que determina la irradiación solar es la distancia que viaja la luz solar en la atmosfera, la distancia más corta corresponde al zenit, es decir, sobre nuestras cabezas [19].

Además se tiene una serie de convenciones para tener en cuenta el recorrido de la luz, se tiene que AM (air mass) define el camino que siguió la radiación para llegar al suelo, los más comunes son AM 0, AM 1, AM 1.5 en este se tiene que el 0 se refiere a la radiación afuera de la atmosfera, AM 1 en la superficie de la tierra impactado de forma directa es decir formando un Angulo de 90° entre la horizontal y la elevación solar

(Angulo de zenit (z)), en AM 1.5 forma un Angulo de 48. Este número se obtiene de la siguiente manera [18], [20], [21], [22] :

$$M = \frac{1}{\cos(z)} \quad (1.5)$$

Los días del año pueden ser divididos en 4 tipos, cielo claro o azul, brumoso, nublado, totalmente nublado, esto se da por la relación entre la radiación difusa y la global y el número de horas de sol, esto se muestra en la Tabla 1-1 [23].

Tabla 1-1. Diferentes tipos de días [23].

Tipo de día	Relación entre la radiación difusa y la global (R)	Número de horas de sol (N)
Cielo claro	$R \leq 0.25$	$N \geq 9$
Brumoso	$0.25 < R \leq 0.5$	$7 \leq N < 9$
Nublado	$0.5 < R \leq 0.75$	$5 \leq N < 7$
Totalmente nublado	$0.75 < R \leq 1$	$N < 5$

El número de horas de sol se define como el número de horas en el cual la radiación solar es igual o mayor a 120 Wm^{-2} . La utilidad de la energía solar puede ser vista en términos de una mayor cantidad de radiación solar, una relación menor entre la radiación difusa y global, un día largo o un gran número de horas de sol [23].

La radiación global promedio varia de 100 Wm^{-2} a altas altitudes y más de 300 Wm^{-2} para lugares soleados (este es un promedio incluyendo periodos en oscuridad), Figura 1-3 [22].

La energía de los fotones está asociada a una longitud de onda, de acuerdo con la siguiente relación [19], [21]:

$$E = hv \quad (1.6)$$

Como v se puede expresar como $v = \frac{c}{\lambda}$ queda entonces $E = \frac{hc}{\lambda}$ donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda [19], [20], [21]. Esta relación se puede apreciar en la Figura 1-4.

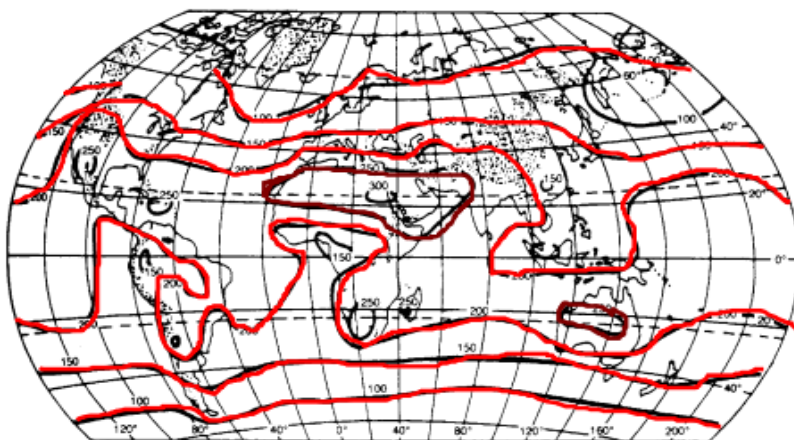


Figura 1-3. Promedio anual de la irradiación solar global en W m^{-2} [22].

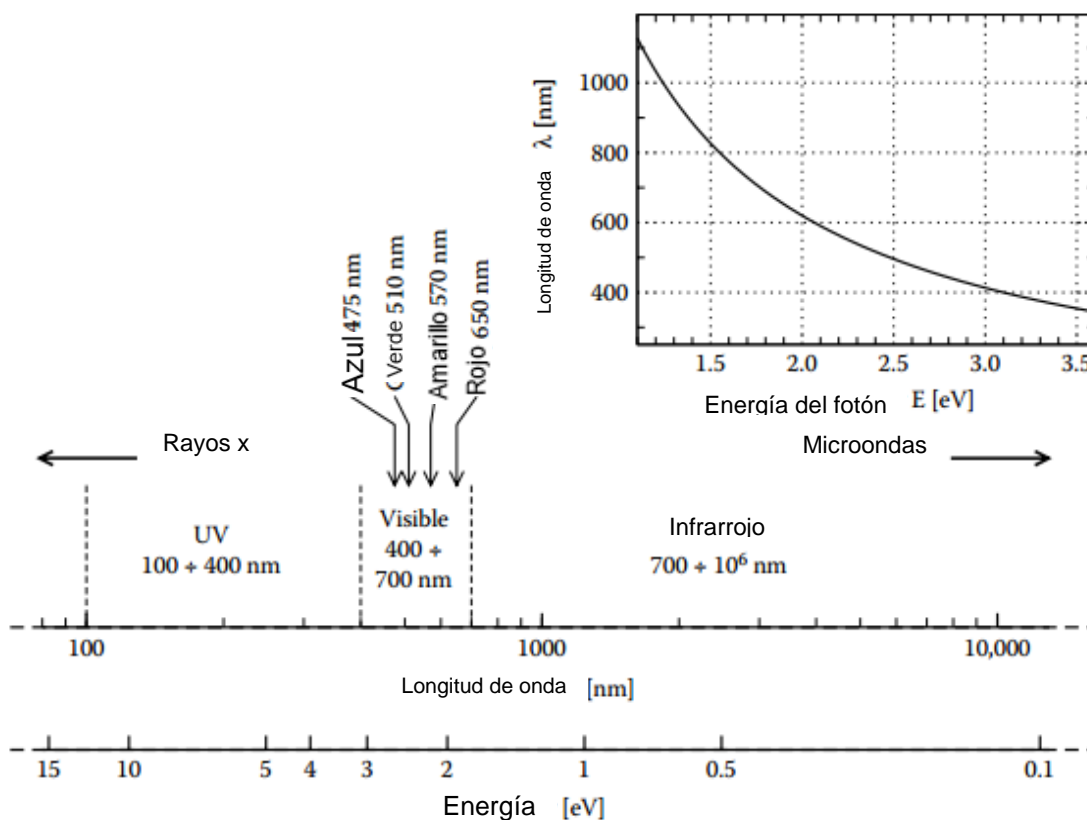


Figura 1-4. Espectro electromagnético en términos de energía y longitud de onda. Modificado de [20].

Para el espectro solar existen diversas magnitudes importantes como son irradiación y flux de fotones, este último se define como la cantidad de fotones por unidad de área y están relacionados como

$$I_{e\lambda} = \frac{\Phi_{ph,\lambda}hc}{\lambda}, \quad (1.7)$$

donde $\Phi_{ph,\lambda}$ es el flux de fotones a una longitud de onda específica, $I_{e\lambda}$ es la irradiación a la longitud de onda [19].

1.2 Fundamentos teóricos de las celdas PEC

Como se dijo antes, el sol es una excelente fuente de energía, con este trabajo se espera usar esta fuente para la producción de hidrógeno, para lo cual se hace necesario el uso de semiconductores [24].

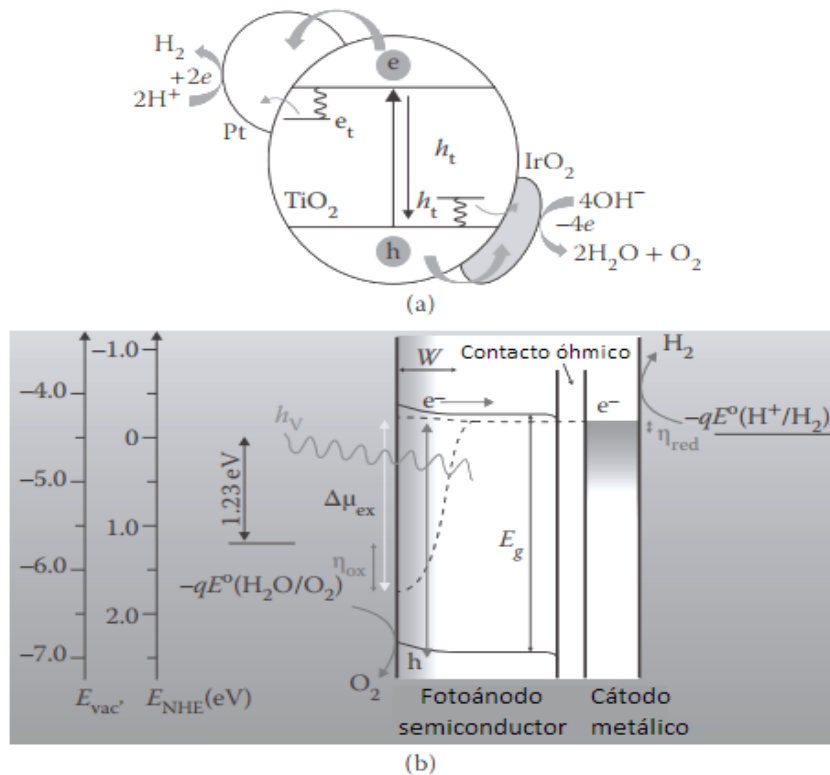
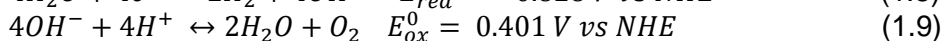
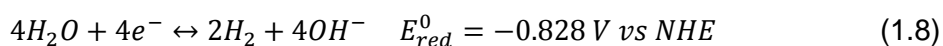


Figura 1-5. Formas de usar la luz del sol para reacciones químicas. Modificado de [24].

La obtención de hidrógeno usando luz solar con semiconductores puede hacerse usando diferentes configuraciones; por ejemplo: Fotocatálisis, en la cual las reacciones se dan sobre partículas de semiconductor que están en el medio, en estas partículas se dan tanto reducción como oxidación, Figura 1-5.a); Fotoelectroquímica (PEC por sus siglas en inglés), las reacciones se dan en electrodos sólidos, puede ser en un fotoánodo o un fotocátodo, o ambos; los electrodos están conectados mediante un circuito eléctrico externo, como en cualquier celda electroquímica, entonces las reacciones de oxidación y reducción se dan en sitios diferentes, como se muestra en la Figura 1-5 b [24], la cual presenta un diagrama simplificado de un fotoánodo conectado a un cátodo de metal. El semiconductor es el componente principal que convierte los fotones incidentes en pares electrón-hoyo, estos electrones y hoyos son separados unos de otros por la presencia de un campo eléctrico dentro del semiconductor (capa de agotamiento), los electrones son sacados cerca del contacto en la parte posterior del fotoánodo y son transportados al cátodo por medio de un cable, esto para un semiconductor tipo n, para el tipo p el proceso es al revés. En el metal los electrones son usados para reducir, por ejemplo agua, y así producir hidrógeno. Los hoyos son sacados cerca de la interfase semiconductor/electrolito donde ocurrirá una oxidación, por ejemplo urea, o agua para formar oxígeno. Como se va a trabajar en soluciones básicas se tienen las siguientes reacción para el caso del agua [25]:



1.2.1 Sobrepotenciales

Las reacciones presentan un potencial teórico dado por la ecuación de Nernst (potencial de equilibrio) en este potencial la velocidad de reacción en una dirección es igual a la velocidad en la dirección contraria; en realidad se requieren mayores potenciales debido a las diferentes pérdidas presentes en el proceso electroquímico [24], [26], el exceso de potencial es llamado sobrepotencial (η) este es característico de cada sistema particular electrodo-electrolito. En el caso de la generación de hidrógeno a partir de agua se intercambian dos electrones por molécula por lo que el sobrepotencial es menor que para el oxígeno en el cual se intercambian 4 electrones; el sobrepotencial puede ser reducido usando un catalizador con el cual la reacción se lleva a cabo de manera más fácil [24].

Usualmente la reacción del electrodo es identificada por la densidad de corriente en función del potencial dada por la ecuación de Tafel la cual se limita a una zonas de altos sobrepotenciales en la zona de transferencia de carga [24], [27], [28],.

$$\eta = a + b \log j = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log j_0 - \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log j \quad (1.10)$$

Donde j es la densidad de corriente, b es la pendiente de Tafel, j_0 es la densidad de corriente de intercambio, R la constante de gases ideales, α es el coeficiente de transferencia de carga, n es el número de electrones intercambiados durante la reacción en el electrodo, F es la constante de Faraday.

1.2.2 Clasificación de los materiales

Los materiales se clasifican por su estructura electrónica, pudiendo ser ésta continua o tener regiones prohibidas, estos son metales, semimetales, aislantes y semiconductores, este último puede ser a su vez clasificado en tipo n, tipo p e intrínseco; en la Figura 1-6 se muestra un diagrama de energía para estos materiales. Los metales presentan bandas continuas por lo que poseen una banda de conducción parcialmente llena, es por esto que tienen una buena conductividad eléctrica, en la figura se puede observar el metal, que presenta estados continuos o una gran cantidad de estados alrededor del nivel de Fermi teniendo una región prohibida de 0; los semimetales, como los metales, no tienen una banda prohibida pero no existe un solapamiento como en el caso de los metales por lo que presentan menor cantidad de transportadores de carga que en el caso de los metales [24]. Los semiconductores y los aislantes presentan una región prohibida donde no existen electrones con esta energía, ahora en el caso de un semiconductor dependiendo de si el nivel de Fermi se ubica cerca de la banda de valencia, de la de conducción o en la mitad de ambas será llamado tipo p, tipo n o intrínseco, respectivamente, estos nombres hacen referencia a los transportadores mayoritarios o los que están en exceso, dependiendo del dopado o de las impurezas en el semiconductor [24], [29]; un semiconductor al tener tan baja concentración de transportadores, la adición de partes por billón puede tener un gran efecto eléctrico [29], en algunos casos el material en sí mismo presenta un exceso de cargas como puede ser Fe_2O_3 que presenta un exceso de electrones y por esto es un tipo n. las bandas presentan diferentes anchos dependiendo del grado de superposición entre los orbitales

atómicos de donde surgen. La diferencia entre semiconductores y aislantes no está bien precisada, sin embargo, se define que si la banda prohibida es mayor a 5 eV es un aislante y si es menor entonces es un semiconductor; ejemplos de la clasificación anterior: son metales (Na, Al, Au, Ag, etc), semimetales (arsénico, bismuto, antimonio, etc), semiconductores (Ge, Si, Fe_2O_3 , $BiVO_4$, etc), aislantes (vidrio, teflón, papel, etc) [24].

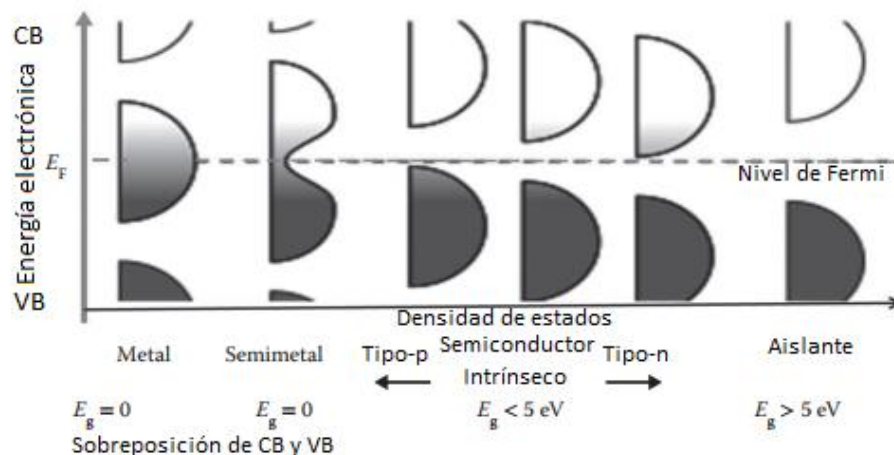


Figura 1-6. Nivel de Fermi, posiciones de banda de conducción, banda de valencia, y densidad de estados en metales, semimetales, semiconductor (tipo p, intrínseco, tipo n) y aislantes. Modificado de [24]

Un semiconductor puede ser clasificado, dependiendo de la naturaleza de la transición óptica, en banda prohibida directo e indirecto, para el directo el punto más alto de la banda de valencia y el punto más bajo en la banda de conducción (energía) presentan el mismo momento espacial (k) como se ve en la Figura 1-7 a), para una banda prohibida indirecta estos puntos no están en el mismo momento espacial Figura 1-7 b), por lo que requiere un cambio en el momento del cristal, como los fotones no tienen mucho momento, se hace necesario el intercambio de un fonón que no es probable que ocurra, esto es la consecuencia de que el coeficiente de absorción de un semiconductor indirecto sea mucho menor que uno directo, necesitándose mayores espesores para absorber la misma cantidad de luz [24], [25], [30].

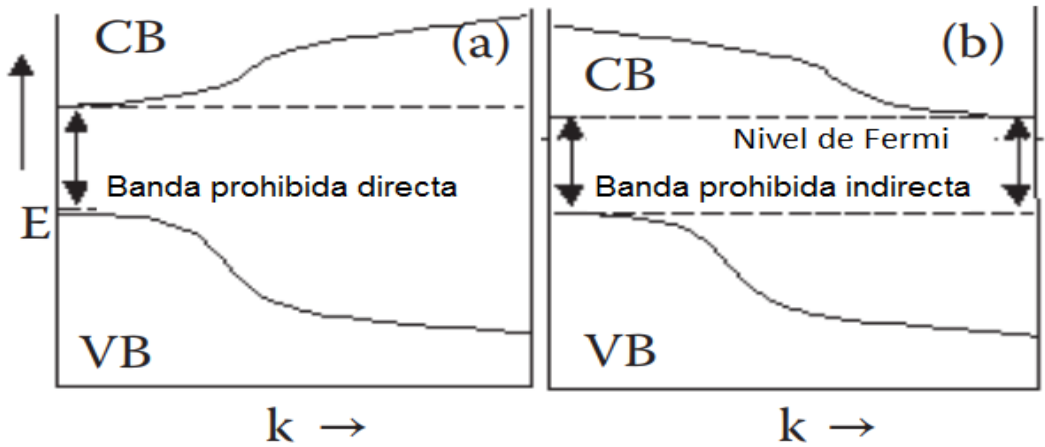
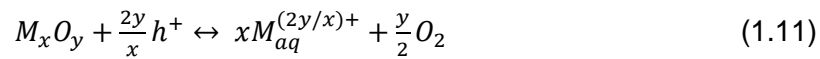


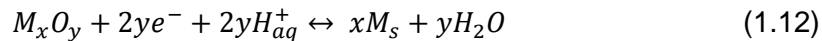
Figura 1-7. Transición óptica en los semiconductores a) banda prohibida directa, b) banda prohibida indirecta. Modificado de [24].

1.2.3 Estabilidad

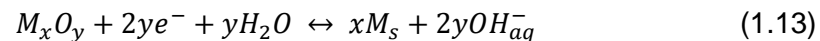
La fotocorrosión ocurre cuando los hoyos fotogenerados no oxidan alguna especie externa y, en su lugar, atacan al semiconductor mismo, la forma general de la reacción de la descomposición anódica puede ser escrita como [25], [31], [32].



Un óxido que sufre fotocorrosión severa en un ambiente acuoso es el ZnO. Para un óxido tipo p, fotocorrosión catódica puede llevar a la formación de depósitos metálicos [25], [31], [32].



En ambientes alcalinos puede ser escrita como [25].



Que ocurran o no estas reacciones no deseadas depende de los potenciales de equilibrio, que están relacionados con la energía libre de Gibbs de las reacciones, si la energía para la descomposición anódica, $E_{p,decomp}$, está por debajo del máximo de la banda de valencia, no ocurrirá descomposición anódica. Lo mismo ocurrirá con la

fotocorrosión catódica, si es mayor al mínimo de la banda de conducción no ocurrirá fotocorrosión. En la Figura 1-8 se muestran potenciales para algunos semiconductores [25], [31], este potencial de descomposición depende de la concentración de las especies, por la ecuación de Nernst, y depende del pH de la solución, para muchos óxidos semiconductores el potencial de fotocorrosión catódica no está dentro de la banda prohibida, pero el anódico sí, sin embargo su efecto es despreciable por la baja velocidad que tiene la reacción en los óxidos semiconductores [25].

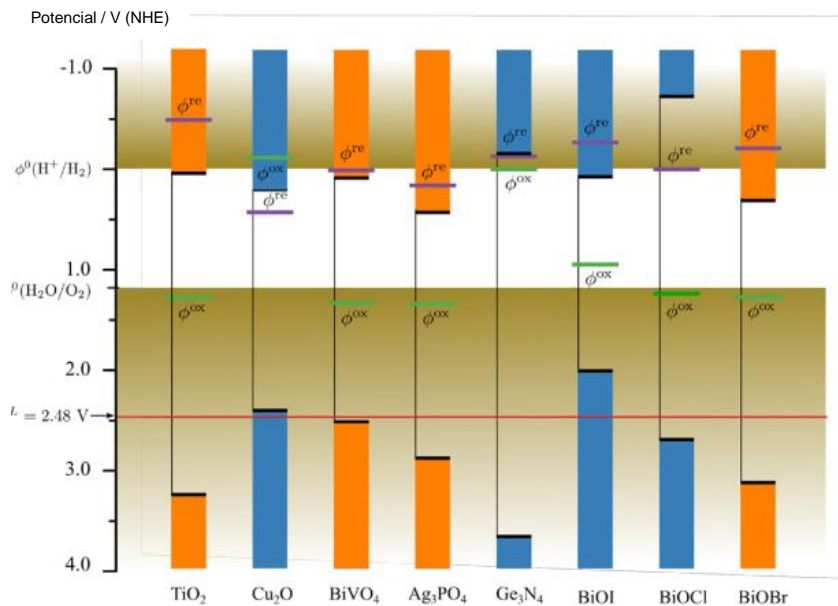


Figura 1-8. Potenciales de descomposición para algunos semiconductores, a pH 0. Modificado de [33].

Como se dijo antes, se tienen problemas de estabilidad si el potencial de oxidación o reducción del semiconductor queda dentro del intervalo en el cual pueden ocurrir las reacciones, es decir dentro del intervalo de la región prohibida, cuando esto sucede pueden darse dos soluciones: volverlo estable, ya sea en forma cinética o termodinámica, la primera es hacer que la reacción de interés sea tan rápida que no dé tiempo para la reacción de corrosión del electrodo, lo cual se puede lograr con co-catalizadores, la segunda es utilizando una capa de pasivación para que el semiconductor no esté en contacto directo con el electrolito [10], [31], [37].

1.2.4 Criterios para la selección de un fotoelectrodo

Existe una serie de criterios que deberían cumplir los semiconductores para su utilización a gran escala, estos son:

Buena absorción en el visible, para que pueda absorber la mayor cantidad de energía y además se pueda dar la reacción; para la reacción del agua, teniendo en cuenta los sobrepotenciales asociados, la banda prohibida debe ser al menos de 1.9 eV [9], [10], [24], [25], [35].

Alta estabilidad química en la oscuridad y en iluminación [9], [10], [24], [25], [35], al compararlas con las celdas solares comerciales debería ser estable por 20 años [24]. Los óxidos semiconductores son los más estables [25], sin embargo los semiconductores no óxidos presentan inconvenientes al disolverse o formar una capa de óxido que afecta la reacción.

La posición de los ejes de las bandas deber ser tal que la reacción se lleve a cabo, esto significa que los potenciales de oxidación y reducción de interés deben ser menores que los niveles cuasi-Fermi [9], [10], [24], [25], [35], si esto no ocurre se hace necesario el uso de energía externa [9], [10], [24], en el caso de los óxidos semiconductores la banda de valencia está muy abajo, por lo que generalmente la reacción de hidrógeno no se puede llevar a cabo de forma espontánea [25].

Transporte eficiente de cargas, esto nos indica que debe tener baja recombinación, las cargas se deben mover en el caso de los hoyos a la superficie y de los electrones al cátodo en el caso de un tipo n, esto depende de la difusividad del fotogenerado y el tiempo de vida, además de la curvatura de banda [25], [35].

Bajo sobrepotencial para la reacción de interés, esto implica que la transferencia de hoyos a través de la interfaz semiconductor/electrolito debe ser suficientemente rápida para competir con la reacción anódica. Generalmente, la transferencia de carga interfacial debe ser suficientemente rápida para evitar la acumulación de transportadores en la superficie, porque esto lleva a una disminución en el campo eléctrico y un aumento

en la recombinación electrón-hoyo. Para mejorar la cinética de la transferencia de carga, especies catalíticamente activas se añaden a la superficie [25].

Debe ser abundante para que disminuyan los costos y permita llevar la tecnología a gran escala [24], [35].

No tóxico, debe ser fácil de manejar, para que no incurra en daños a la salud y se pueda disponer al final [24].

1.2.5 Configuraciones de una celda PEC

Pueden existir diferentes configuraciones para las celdas PEC, se puede usar un solo fotoelectrodo ya sea un fotoánodo o un fotocátodo y el electrodo donde se lleva a cabo la otra reacción, como se muestra en la Figura 1-9 a. El problema con esta forma es que el semiconductor debe ser tal que pueda llevar a cabo ambas reacciones si esto no sucede se debe usar un voltaje de polarización externo. Para solucionarlo se puede utilizar la celda en tándem teniendo ambos fotoánodo y fotocátodo donde cada una llevará a cabo su reacción y los transportadores mayoritarios se recombinarán por lo que en este caso se necesita el doble de fotones para que se lleve a cabo la reacción, pero se puede tener más eficiencia porque los materiales pueden absorber en longitudes de onda diferentes, esto se muestra en la Figura 1-9 b. Cuando se usa una celda tándem la luz debe pasar a través de los electrodos por lo que se usan como contacto del fotoelectrodo óxidos conductores transparentes, los cuales pueden ser costosos. Como la luz debe pasar de un electrodo a otro, las bandas prohibidas deben ser adecuadas, es decir el electrodo con mayor banda prohibida debe estar al frente. Se puede predecir la corriente de operación mediante un diagrama voltaje corriente de cada fotoelectrodo o fotoelectrodo celda solar por separado y determinar el punto de cruce [9]. Además de esto se puede conectar a una celda PV la cual entregará el voltaje de polarización necesario para que se dé la reacción como se muestra en la Figura 1-9 c y d, en esta se pueden tener dos casos con un electrodo metálico conectado o una capa sobre la celda PV que actuará como catalizador de la reacción inversa y protegerá a la celda de entrar en contacto con el medio [10], [25].

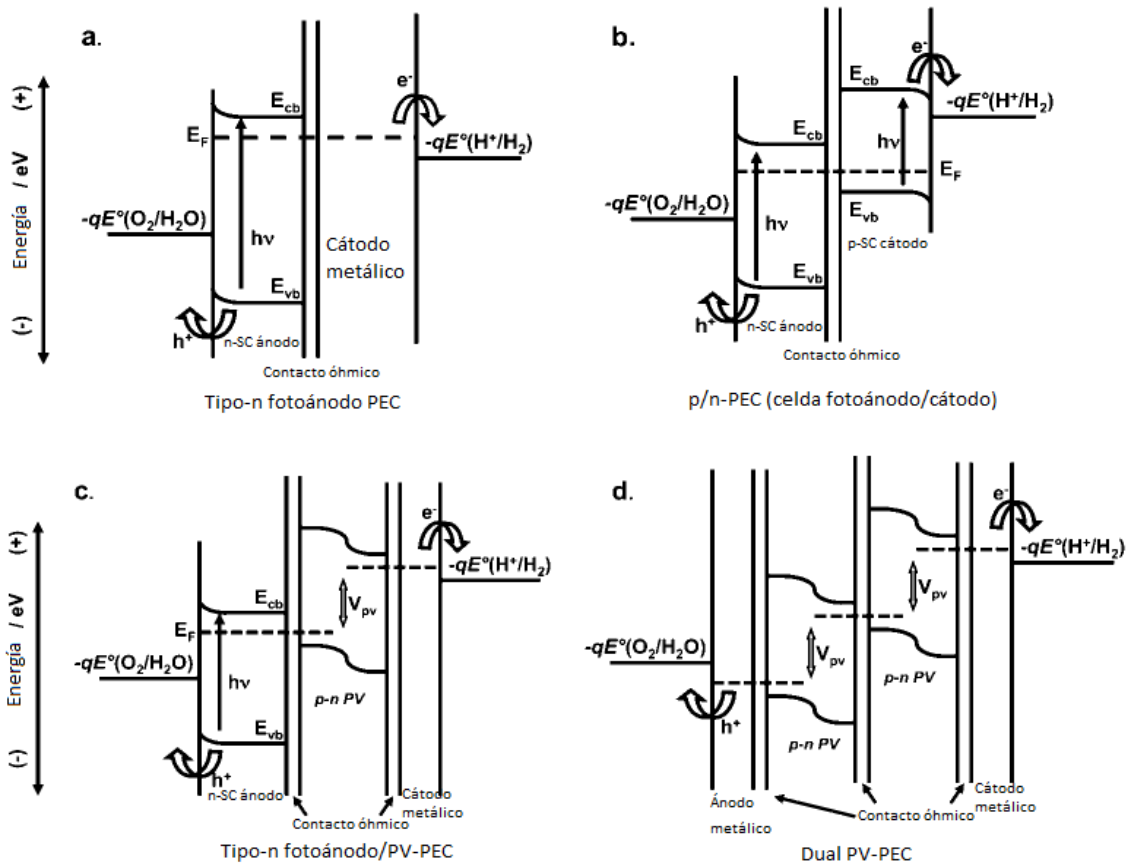


Figura 1-9. Diferentes configuraciones de una celda PEC. Modificado de [10].

1.2.6 Equilibrio en la oscuridad entre el semiconductor y el medio

Cuando se pone un semiconductor en contacto con el electrolito, se comienza un equilibrio, en este caso las energías de Fermi se igualan en los diferentes medios, lo que ocasiona que las bandas de conducción y valencia se desplacen cerca de la superficie por el movimiento de las cargas, lo que genera zonas de agotamiento o enriquecimiento, este comportamiento depende del tipo de semiconductor (tipo n o tipo p respectivamente), esto crea una diferencia de potencial lo que facilita el movimiento de los transportadores de energía [10], [32], [36].

Más claramente, cuando un semiconductor se pone en contacto con el electrolito en el caso de un semiconductor tipo n, con el nivel de Fermi más cercano a la banda de conducción, se crea una región de agotamiento por la carga positiva del dopante o los

transportadores mayoritarios. El nivel de Fermi del semiconductor deslaza hacia abajo debido a que el nivel de Fermi de la solución se encuentra más abajo, el nivel de Fermi del semiconductor se mueve hasta que tengan la misma posición tanto en el semiconductor como en el electrolito [24], [25], [37]. El nivel de Fermi para la solución es el producto del potencial de Nernst, E , por la carga del electrón (q), $-qE$. Las parejas redox de interés para un tipo p son H^+/H_2 , o para el caso de un tipo n es la de O_2/H_2O (o la de urea). El nivel de Fermi se mueve por el movimiento de electrones entre el semiconductor y el electrolito, para un semiconductor tipo n termina con un exceso de cargas positivas en la superficie y en la solución con un exceso de cargas negativas que se espacian por la capa de Helmholtz [10]. En la vecindad de la heterojuntura se produce la curvatura de banda lo cual puede ser hacia arriba o hacia abajo dependiendo del semiconductor [24], [25], [37]. Esta curvatura dentro del material permite mover de forma más eficiente a los fotogenerados y por tanto previene la recombinación, por la forma de la curvatura un semiconductor tipo n es usado tradicionalmente como fotoánodo porque el campo eléctrico que es desarrollado en el equilibrio con la pareja redox dirige a los transportadores de carga minoritarios a la solución (donde ocurre la reacción) [10]. Inclusive en materiales como los óxidos semiconductores este fenómeno puede aparecer sin estar en contacto con el electrolito, pudiéndose formar en el aire por la absorción disociativa en la superficie formando $-OH$ en la superficie, estas moléculas forman estados superficiales debajo de la CB y conlleva la transferencia de carga y por ende la formación de la curvatura de banda [25].

La distribución del potencial y el amplio de la zona de agotamiento depende de la cantidad de cargas transferidas a la superficie y de la densidad de donadores superficiales en el material (N_D). La expresión se deriva de la ley de Poisson que describe el potencial a la cantidad neta de carga. Esto finalmente nos lleva a que la longitud de la zona de agotamiento está dada por [25], [29], [38].

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D} \left(\phi_{SC} - \frac{KT}{e} \right)} \quad (1.14)$$

En esta zona los transportadores se pueden separar de forma efectiva, afuera de esta área el principal mecanismo es difusión recombinándose más fácilmente como se muestra en la Figura 1-10 [25].

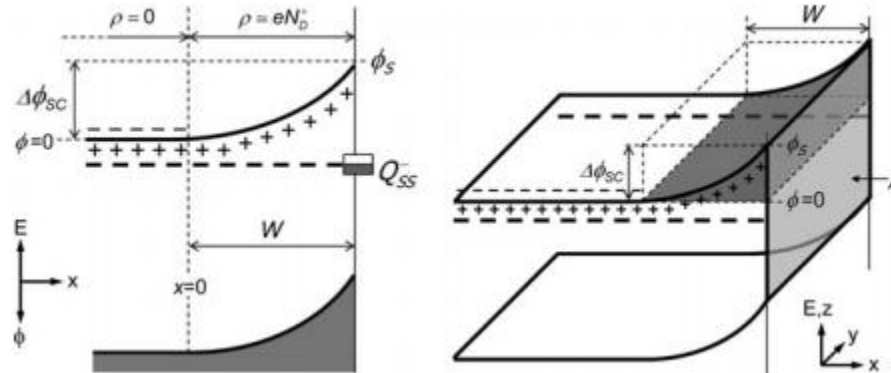


Figura 1-10. Curvatura de la banda de un semiconductor tipo n en contacto con el electrolito [25].

Además de la zona de agotamiento existen otros tipos de zonas de carga espacial que pueden ser formados como son el agotamiento profundo, inversión, y capa de acumulación, como se presenta en la Figura 1-11. Si el número de cargas superficiales negativas aumenta más de cierto nivel para un tipo n, el nivel de Fermi atraviesa la mitad de la banda y la región superficial se convierte en un tipo p, esta es llamada una capa de inversión, la formación de esta capa no es siempre posible, si la carga dominante de los transportadores en la capa de inversión es aniquilada más rápido que lo que es formado por procesos térmicos, no se presenta carga libre y la superficie permanece aislada. Un agotamiento profundo es común en un fotoelectrodo que presenta una región prohibida grande (>2 eV), porque la generación de transportadores minoritarios es difícil en estos materiales, ellos pueden también formarse en la presencia de especies absorbidas en la superficie que consumen los transportadores minoritarios a través de reacciones rápidas de oxidación o reducción. Una capa de acumulación puede ser formada por un exceso de cargas positivas absorbidas en la superficie de un tipo n. para compensar esto, los transportadores mayoritarios libres se acumulan cerca de la superficie formando una capa de acumulación [25].

1.2.7 Región prohibida y ejes de banda

En los óxidos semiconductores, como el oxígeno es mucho más electronegativo que cualquier metal, los electrones de valencia son transferidos total o parcialmente del oxígeno al ion metálico. Los enlaces en los óxidos semiconductores son altamente polares e incluso iónicos. Una forma de ver la banda es construyendo un diagrama de orbital molecular desde los niveles de energía atómica individuales. Se muestra como ejemplo al Rutilo TiO_2 , en éste, la banda de valencia está compuesta principalmente de orbitales O-2p mientras que la banda de conducción es principalmente Ti-3d, esto se observa en la Figura 1-12, se podría pensar en la banda de valencia siendo ocupada con los electrones que originalmente se encontraban en los átomos del titanio, antes de ser transferidos al oxígeno durante la formación del enlace [25], [39], este modelo no es aplicable para materiales con enlaces covalentes como es el caso del Si [25].

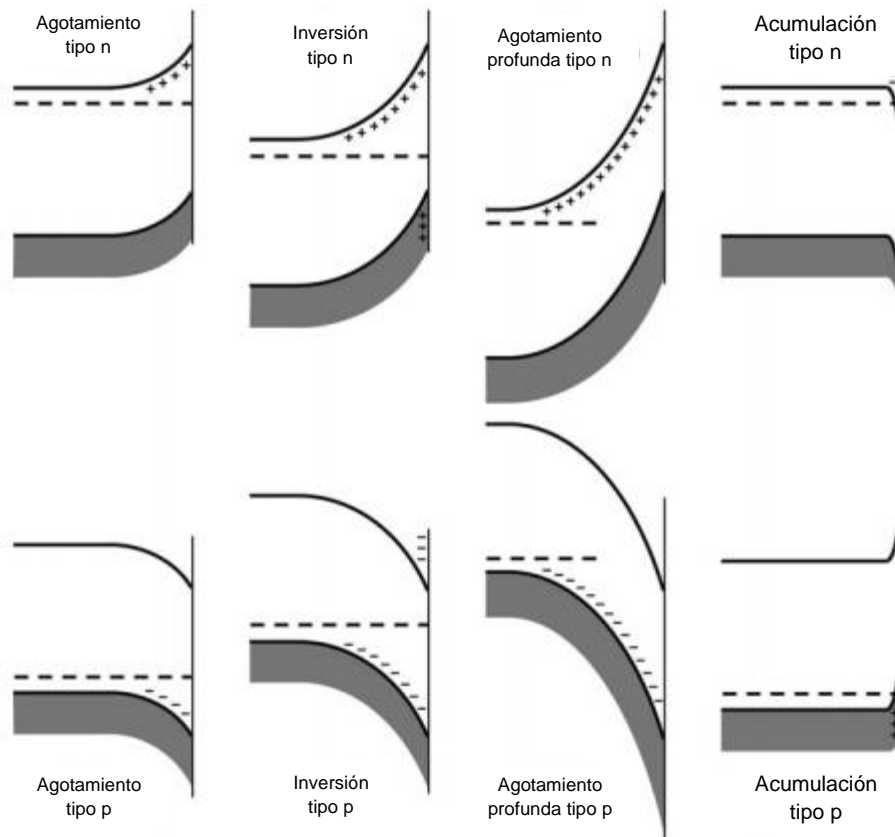


Figura 1-11. Diferentes zonas de carga espacial en un semiconductor tipo n y p. Modificado de [25].

- Dopado

El dopado mejora ciertas características del semiconductor, por ejemplo la conductividad; ciertos dopantes mejoran la absorción óptica con una banda prohibida amplia, incrementan la longitud de difusión del transportador minoritario, mejoran la actividad catalítica en la superficie del semiconductor; otros dopantes pueden empeorar estas propiedades como inducir espacio medio de energía o estados superficiales que actúan como centros de recombinación. Además, el material tiene defectos de punto, como pueden ser vacancias intersticiales o sustituyentes, estos pueden formarse por reacciones químicas intrínsecas defectuosas o por un cambio en la estequiometría de la red cristalina por el intercambio, como puede ser oxígeno con la fase gas [25], [40]. Estos defectos pueden tener influencia similar en las propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas del semiconductor, de igual manera que lo hacen los dopantes.

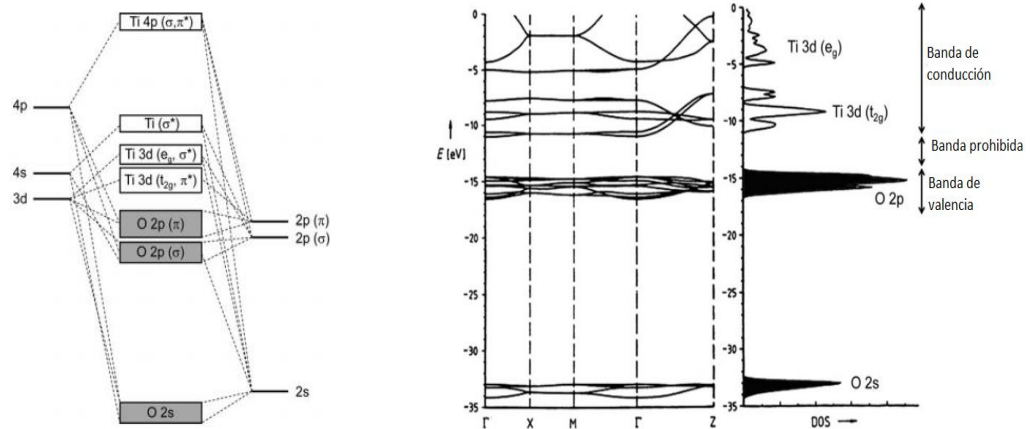


Figura 1-12. Región prohibida y ejes de banda para el rutilo TiO_2 tanto para una vista de orbital molecular (a), como una vista desde la densidad de estados (b). Modificado de [25].

- Diagrama de banda

En la Figura 1-13 se muestra un ejemplo de una celda compuesta por un semiconductor tipo n, con un electrodo de metal. El eje y representa la energía de un electrón a cierto punto x en la celda, la energía de un electrón en el vacío a una distancia infinita se escoge como referencia (muy usada con sólidos, en electroquímica la referencia es habitualmente la correspondiente al potencial del hidrógeno). Es importante notar que el

nivel de vacío se curva en la presencia de un campo eléctrico, es decir sigue el gradiente de potencial que está presente en una celda PEC, esto es consecuencia de la convención de que el potencial electroquímico (energía de Fermi) de los electrones se representa con un valor constante cuando se está en equilibrio [25].

En la fase del electrolito, la energía de la pareja redox con respecto al nivel de vacío no es conocida con precisión. De la teoría y experimentos se estima que la energía redox estándar de H_2/H^+ esta entre 4.3 y 4.85 eV debajo la energía del vacío. Usualmente se toma un valor de 4.5 eV. El nivel de vacío se representa por una línea recta en el electrolito debido a que no se supone ningún campo eléctrico en esta fase. Esto es porque normalmente se usan electrolitos con altas concentraciones mejorando la conductividad del medio, si esto no es verdad se formará la capa Gouy que se extiende dentro del semiconductor [25].

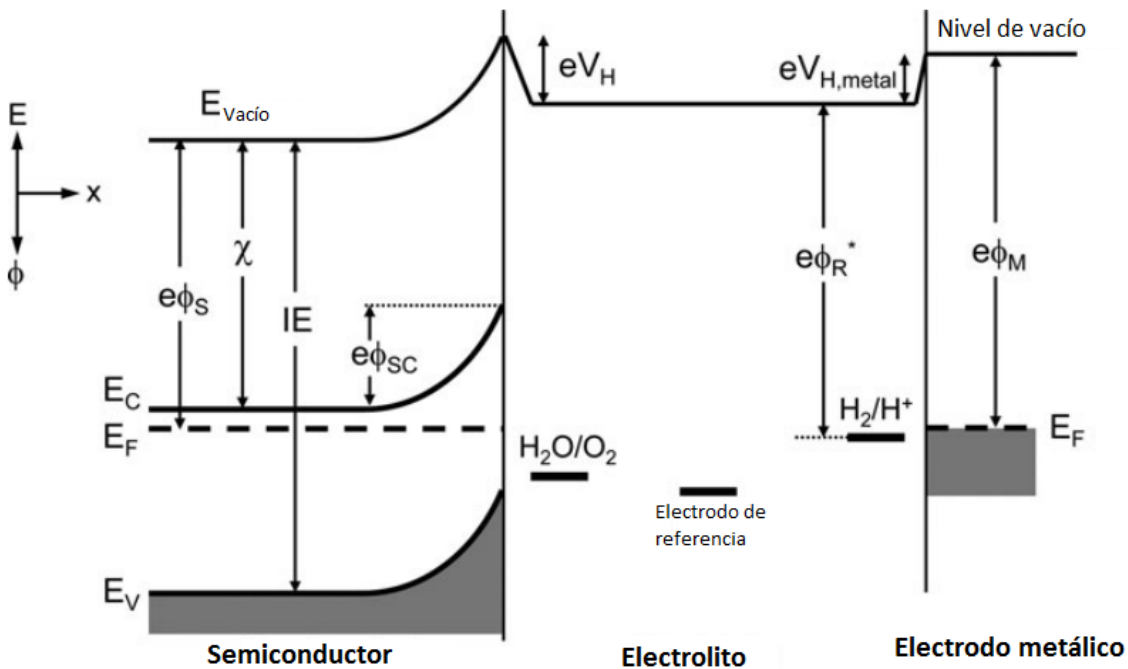


Figura 1-13. Diagrama de energía de una celda PEC basada en un semiconductor tipo n y un electrodo metálico. Modificado de [25].

Los parámetros clave para las posiciones de la banda en un semiconductor son la cantidad de curvatura de la banda y la diferencia entre E_c (energía de la banda de

conducción) y E_F (energía del nivel de Fermi). El último depende de la concentración de electrones libres en el bulto, el diagrama muestra si son posibles, desde la termodinámica, las reacciones redox. En esta figura, los hoyos fotogenerados son capaces de oxidar el agua, la energía redox del agua está arriba de la cima de la banda de valencia, similarmente solo electrones con una energía mayor a la energía redox pueden reducir las especies correspondientes en el electrolito. Al medir el potencial del semiconductor (nivel de Fermi) con respecto al electrodo de referencia se puede determinar el poder de reducción y oxidación [25], [32]. La ventaja de usar el electrodo de referencia es que la medida de la diferencia de potencial no depende de la cantidad de corriente que fluye en la celda. En contraste el potencial entre el semiconductor y el electrodo metálico depende de V_H en este electrodo, que depende de la corriente [25].

Además, es importante notar que no toda la potencia de reducción de los electrones en el fotoánodo es posible usarla, es siempre menor a la que muestra la banda de conducción porque se pierde cierta cantidad de energía en el viaje. Esta pérdida es típicamente entre 0.1-0.5 eV [25].

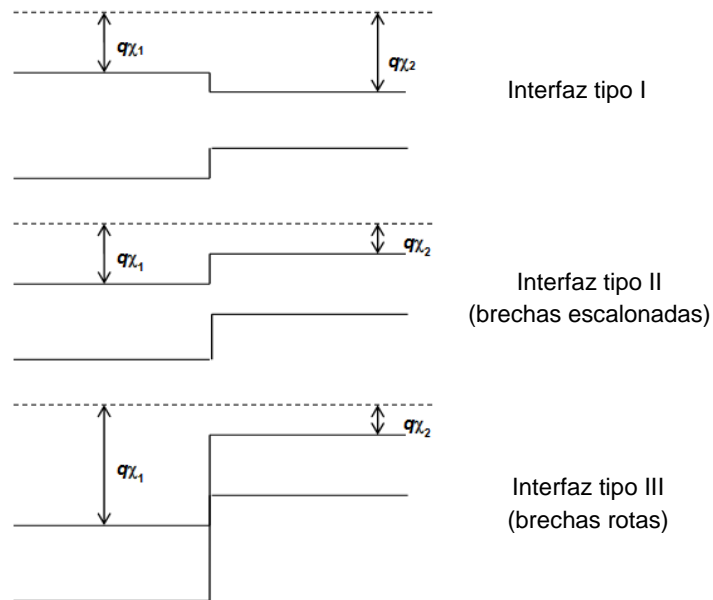


Figura 1-14. Tipos de heterojunturas. Modificado de [41].

Cuando se tienen en contacto dos semiconductores semejantes puede haber 3 tipos de heterojunturas (I, II y III) dependiendo de las posiciones de los ejes de la banda, como se muestra en la Figura 1-14. En el tipo I, una banda prohibida está totalmente dentro de la

otra, en este caso estas posiciones permitirán el paso de electrones u hoyos, por ejemplo cuando se tiene semiconductores tipo n los hoyos pueden fluir de un semiconductor al otro pero no así los electrones. Para el tipo II, las bandas están movidas, esta es la más ventajosa en nuestro caso porque permite el movimiento de los electrones y hoyos disminuyendo la recombinación interna por el potencial creado en la juntura. Para el tipo III, no se tienen las bandas prohibidas conectadas [41], [42], [43].

- Voltaje de polarización aplicado

La operación de la celda PEC puede ser influida por el potencial externo aplicado al semiconductor. Cuando el voltaje de polarización es aplicado con respecto a un electrodo de referencia, la diferencia de potencial será distribuida entre la zona de carga espacial y la capa de Helmholtz, estas capas actúan como un capacitor en serie [25], [44].

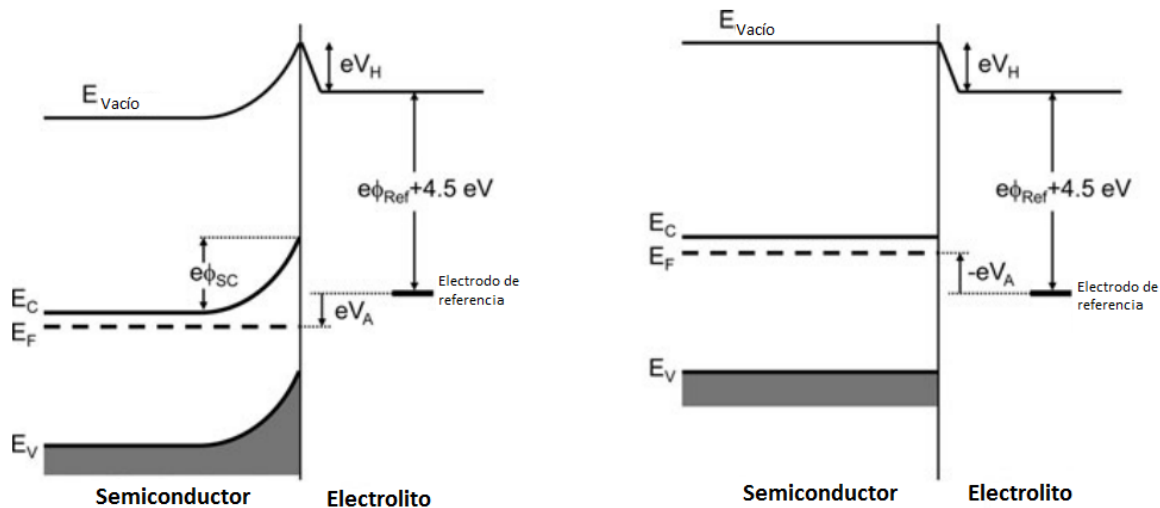


Figura 1-15. Efecto del voltaje de polarización aplicado a un semiconductor tipo n, donde se muestra que V_H permanece constante sin importar el voltaje aplicado. Modificado de [25].

Ambas capas tienen la misma Q asociada con ellas (esta es la carga que está en la parte interna del plano de Helmholtz), como $C=Q/V$ la distribución de potencial está dada por [25].

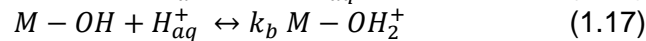
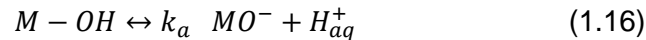
$$\frac{\Delta V_{SC}}{\Delta V_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (1.15)$$

Como C_H es mucho mayor que C_{SC} cualquier cambio en el voltaje aplicado caerá a través de la capa de agotamiento del semiconductor, como se muestra en la Figura 1-15. Pudiéndose cambiar la zona de agotamiento con el voltaje aplicado [25], [44].

- Cambios de la posición de los ejes de banda con el pH

En el caso de los óxidos semiconductores, dependiendo del pH, ocurrirá una adsorción específica de protones y/o especies hidróxido, esto afecta la distribución en la interfase semiconductor/electrolito, y por lo tanto su distribución de potencial [10], [25].

Aunque el V_H no es afectado por el voltaje aplicado si lo es con el pH, esto es por la hidroxilación de la superficie, cuando el semiconductor está sumergido en una solución acuosa iones H^+ y OH^- se adsorben y desorben continuamente de la superficie como se muestra en la Figura 1-16. Un equilibrio dinámico es establecido, que se describe por las siguientes reacción [25].



Este equilibrio dependerá del pH de la solución y de la acidez Bronsted de la superficie.

Después de unas derivaciones considerando la capa de Helmholtz, la solvatación en el electrolito, dada por el gran momento dipolar del agua, y las reacciones antes mencionadas se llega el potencial en la capa de Helmholtz, este cambia con el pH de acuerdo con la siguiente ecuación [25], en la cual PZC es el punto de cero carga del semiconductor.

$$V_H = \frac{2.3KT}{e}(PZC - PH) \quad (1.18)$$

Teniendo entonces -59mV por unidad de pH. Esto nos indica que podemos mover las posiciones de los ejes al cambiar el pH pudiendo llevar a cabo reacciones que no eran posibles, sin embargo, esto no es útil para las reacciones de electrolisis de agua puesto que cambian con el pH en la misma cantidad [10], [25].

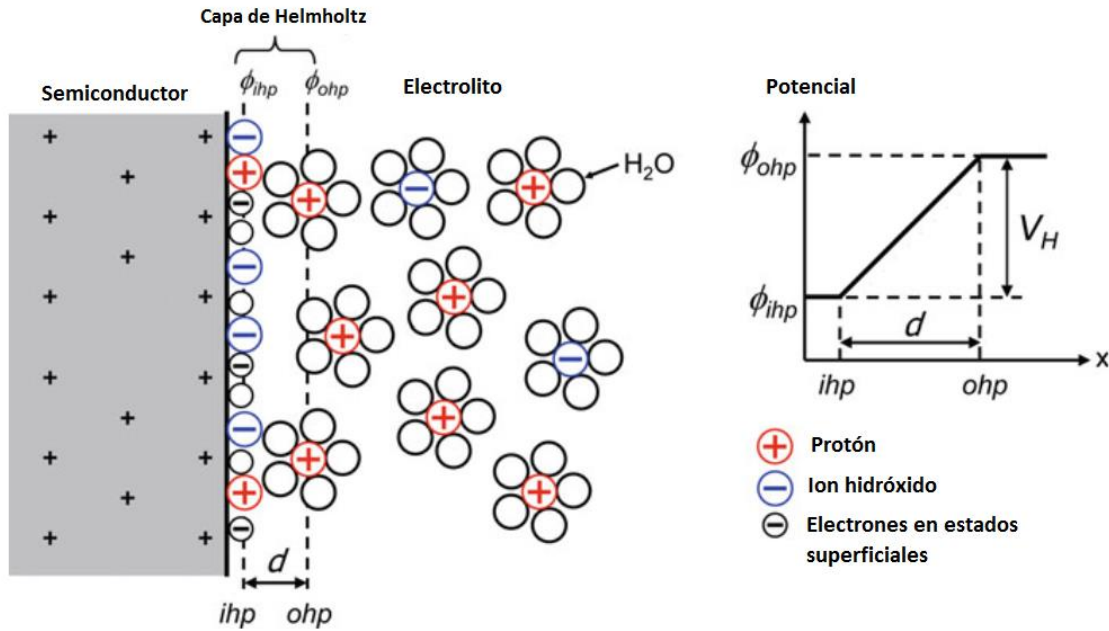


Figura 1-16. Esquema de la interfase semiconductor/electrolito. Modificado de [25].

- Potencial de banda plana

El potencial de banda plana es aquel en el cual la banda no tiene curvatura, nos da una medida del nivel de Fermi del material con respecto a la referencia, está ligeramente debajo de la banda de conducción en el caso de un tipo n; refleja la habilidad del semiconductor para reducir agua [25], [32], [45]. Puede ser determinado por el potencial de inicio, el cual no es muy confiable debido a procesos de recombinación; también por electroreflectancia electrolítica que da mejores resultados; sin embargo, el método más usado es el Mott-Schottky obtenido mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS [25].

1.2.8 Movilidad de los transportadores y penetración en el semiconductor

- Longitud difusional

El movimiento del transportador puede ser causado por un campo eléctrico debido a un voltaje aplicado externamente, puesto que los transportadores son partículas cargadas. Esta forma de mecanismo se llama migración. Con un campo eléctrico aplicado los

transportadores se pueden mover fácilmente a través del semiconductor, el transporte de transportadores libres bajo un campo eléctrico aplicado puede ser medido en términos de la movilidad eléctrica, que es función del material dopante o el nivel de impurezas y la temperatura, la movilidad es más alta en electrones que en hoyos por la masa efectiva. Movilidades más altas conllevan mejor comportamiento. La velocidad de migración está dada por [24].

$$v_d = \mu E \quad (1.19)$$

Cualquier movimiento de transportadores en un semiconductor es una corriente; en sólidos a condiciones ambientales, los transportadores se mueven en forma aleatoria en la ausencia de un campo eléctrico aplicado, lo que resulta en cero movimiento neto. Por otra parte, los transportadores también se pueden mover de regiones de alta densidad a otras de baja densidad, este se llama difusión. Cuando se genera un exceso de transportadores en el semiconductor, los transportadores minoritarios se difunden una distancia, que es una longitud característica, antes de recombinarse con transportadores mayoritarios, esta es la longitud de difusión (L). En general la longitud de difusión de los electrones es mucho mayor que la de los hoyos, L es la distancia promedio que se puede mover un transportador de carga antes de recombinarse. El tiempo de vida de un transportador minoritario y la longitud de difusión dependen fuertemente del tipo y magnitud del proceso de recombinación; el método usado para la fabricación del semiconductor y el procesamiento tienen un impacto grande en estos parámetros. Semiconductores altamente dopados presentan una mayor recombinación y en consecuencia tienen longitudes de difusión más cortas. Altas longitudes de difusión son indicativos de materiales con tiempos de vida largos. La tasa de recombinación depende del número de defectos presentes en el material, entonces el incremento del nivel de dopado incrementa el número de defectos, incrementando la recombinación [24]. La longitud de difusión puede hallarse relacionando el tiempo de vida con la constante de difusión por medio de la ecuación 1.32, el coeficiente de difusión es mayor en el caso de los electrones [24], [25], [46].

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (1.20)$$

La difusividad de los transportadores libres, D , está relacionada con la movilidad, μ , por la ecuación de Nernst-Einstein [25], [46].

$$D = \frac{kT\mu}{e} \quad (1.21)$$

- Conductividad eléctrica y movilidad

La conductividad eléctrica está dada por el aporte tanto de los hoyos como de los electrones, esto dependerá de la concentración de cada uno de ellos como se muestra [24], [32].

$$\sigma = q(n\mu_e + p\mu_h) \quad (1.22)$$

1.2.9 Transferencia electrónica interfacial

En un semiconductor el proceso de transferencia de carga tiene lugar ya sea por el fondo de la banda de conducción o la cima de la de valencia, en algunos casos puede darse a través de estados superficiales, la probabilidad de que un electrón se transfiera en realidad decrece si la E_{red} (potencial de reducción de interes) está muy lejos de la energía de la banda de valencia, esto es muy diferente a lo que presentan los electrodos metálicos [25].

Se puede deducir las expresiones para la corriente total de las bandas de valencia y conducción en función del sobrepotencial en una especie redox:

$$j_v = j_v^0 \left(\exp\left(-\frac{e\eta}{KT}\right) - 1 \right) \quad (1.23)$$

$$j_c = -j_c^0 \left(\exp\left(-\frac{e\eta}{KT}\right) - 1 \right) \quad (1.24)$$

Cuando se compara con metales presentan diferencias marcadas en la pendiente de Tafel debido a que en el metal la caída de potencial ocurre través de la capa de Helmholtz mientras que en el semiconductor se da en la región de carga espacial; además la corriente de intercambio en el semiconductor es mucho más pequeña que en el metal. Esto es consecuencia de la gran densidad de estados en el metal cerca del nivel de Fermi, que puede ser entre 3-4 órdenes de magnitud mayor que N_c y N_v en un semiconductor [25].

A continuación se describen de forma más detallada los pasos que se llevan a cabo en el semiconductor:

Absorción de un fotón, el semiconductor absorbe fotones y genera electrones y hoyos en la superficie, cuando la energía de un fotón iguala o supera la energía de la banda prohibida del semiconductor, un electrón pasa de la VB a la CB dejando un hoyo en la VB [24].

Relajación cuando la energía de la luz es mayor a la banda prohibida tanto el electrón como el hoyo están en posiciones más alejadas de los ejes de la banda prohibida por lo que se relaja y el electrón queda en lo mínimo del CB y el hoyo en el máximo del VB liberándose calor. [19], [24].

Recombinación, los estados excitados, electrones en el CB y hoyos en el VB pueden recombinarse y disipar la energía de entrada como calor, quedar atrapado en estados metaestables en la superficie o con la Capa Eléctrica Doble que lo rodea. En ausencia de fuerzas que separen los electrones y hoyos, la energía guardada es disipada en unos pocos nanosegundos en el proceso de recombinación [24].

Trasporte de carga, los electrones y los hoyos excitados podrán moverse al cátodo (electrones en el caso de un semiconductor tipo n) esto se da por dos mecanismos migración y difusión, la primera es la más efectiva [24].

1.2.10 Iluminación

Se supone que la pareja redox H_2O/O_2 es la especie más activa y por tanto domina el potencial electroquímico de la solución en la oscuridad. El nivel de Fermi del semiconductor y del metal, que están conectadas eléctricamente se ajustan a un valor cerca del potencial de oxidación del agua, con iluminación los pares electrón-hoyo son creados y el nivel de Fermi incrementa, este incremento es el fotovoltaje interno. Como el sistema ya no está en equilibrio, particularmente en la región de carga espacial donde los electrones y hoyos son generados, el uso de un solo nivel de Fermi ya no es apropiado, en cambio el concepto de niveles cuasi-Fermi es más útil [25], [40], [44], el nivel cuasi-Fermi es simplemente una descripción del potencial electroquímico de un transportador, el prefijo cuasi hace referencia al hecho que la termalización de los transportadores excitados es un proceso rápido, dejando la colección de hoyos en cuasi equilibrio térmico durante iluminación en estado estacionario [10], los niveles cuasi-Fermi son una medida

directa de la concentración de los electrones y hoyos a cierto punto x en el semiconductor y puede ser definido como [25].

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-(E_C - E_{F,n}^*)/kT} \quad (1.25)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-(E_{F,p}^* - E_V)/kT} \quad (1.26)$$

Donde n_0 y p_0 son las concentraciones de los transportadores en el equilibrio en la oscuridad, y Δn y Δp son los transportadores adicionales creados por iluminación. Para el semiconductor tipo n, $n = n_0 + \Delta n \sim n_0$ y $p = p_0 + \Delta p \sim \Delta p$, esto es porque la concentración de electrones (n) es mucho mayor que la generada por la luz al ser el transportador mayoritario, pero con los hoyos (p) la cantidad generada por la luz es mucho mayor por lo que el nivel de cuasi-Fermi se desplaza cerca de la banda de valencia [36], [38]. Entonces el $E_{F,n}^*$ se mantiene horizontal mientras $E_{F,p}^*$ se separa del nivel de Fermi del bulto en la región activa como se muestra en la Figura 1-17 [25].

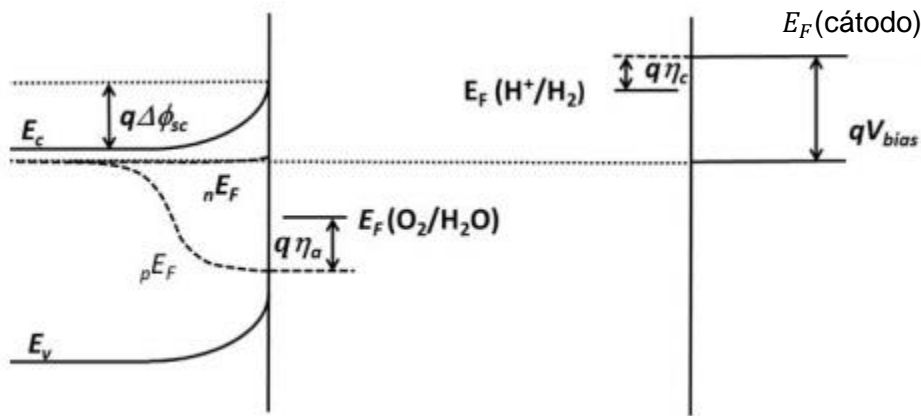


Figura 1-17. Diagrama de energía para una celda PEC con un voltaje de polarización externo en iluminación. Modificado de [38].

La fuerza impulsora para la oxidación de agua es determinada por la diferencia de energía libre entre el nivel de cuasi-Fermi de los hoyos en la superficie y el nivel Fermi de equilibrio redox para la pareja O_2/H_2O . como se muestra en la Figura 1-17, para el caso de un tipo n en el cual se usa un voltaje de polarización para que esté dentro del agotamiento y donde la cinética lenta de transferencia de electrones conduce a la

formación de hoyos en la interfase, la condición es entonces que pE_F este debajo de $E_F(O_2/H_2O)$ [38].

La diferencia entre la energía libre ΔE_F , la cual es interpretada como la fuerza impulsora, define el sobrepotencial $\eta_a = \Delta E_F/q$. También en la figura se muestra la energía en el cátodo, donde la aplicación de un voltaje de polarización incrementado el nivel de Fermi del cátodo metálico suficientemente lejos del nivel de Fermi de equilibrio de la pareja H^+ / H_2 para generar hidrógeno [38].

Se debe notar que el concepto de sobrepotencial es diferente en los dos electrodos en fotoelectrólisis mostrados en la Figura 1-17., siempre que el fotoánodo no está altamente dopado y se comporta idealmente, los cambios en la energía libre de los hoyos (cuasi-Fermi) están asociados con la parte entrópica (concentración) de ella, la distribución de energía interna permanece constante, siempre que el potencial a través de la capa de Helmholtz no cambie. En contraste el cambio en energía libre de electrones en el metal es asociado con el cambio en la caída de potencial a través de la capa de Helmholtz, que afecta la energía interna del sistema [38].

Si la transferencia de los hoyos en la superficie es lenta se tiene que la recombinación allí consume todos los hoyos fotogenerados, el potencial aplicado se puede incrementar hasta un cierto valor que permita que la transferencia de hoyos compita de forma eficiente, este valor es el potencial de inicio de la fotocorriente [38]. El grado de separación entre el nivel cuasi-Fermi de los electrones y hoyos mientras no fluye corriente es denominado voltaje de circuito abierto [10].

Cuando se tiene iluminación, la cinética en el caso más general en el que no se tiene recombinación en la superficie se puede expresar como [38]

$$j = nqk_{et}p^aR^b \quad (1.27)$$

Esta es para un semiconductor tipo n, j es la densidad de corriente, n es el número de electrones transferidos, k_{et} es la constante de velocidad para electrones en el proceso de transferencia, p es la densidad de hoyos en la superficie del electrodo y R es la concentración de especies donadoras de electrones en la solución, a y b son los órdenes de la reacción con respecto a hoyos y especies donadoras de electrones. K_{et} se supone

usualmente independiente del potencial aplicado si el semiconductor no está altamente dopado y no tiene alta densidad de estados superficiales. La razón de esto es que la mayoría de cualquier cambio del potencial del electrodo se da en el semiconductor y no en la capa de Helmholtz esto porque la capacitancia en el semiconductor es mucho menor que la de Helmholtz, sin embargo si está altamente dopado donde C_{sc} es comparable con C_H o la carga en los estados superficiales cause cambios en la caída de potencial en la capa de Helmholtz, en este caso cambios en el potencial no solo influyen la concentración de transportadores minoritarios sino también la energía de activación para la transferencia de electrones [38].

1.2.11 Electroodos nanoestructurados

Los electrodos nanoestructurados pueden usarse para solucionar algunas de las limitaciones intrínsecas de los materiales y algunos de los problemas que normalmente se encuentran, la ventaja más obvia es que las nanoestructuras incrementan el área superficial lo que incrementa el número de sitios superficiales incrementando la velocidad total en la interfaz semiconductor electrolito [25], [47].

La segunda ventaja es que posee un camino más corto de difusión para los transportadores de carga fotogenerados [25], [47] como se ve en la Figura 1-18, donde los transportadores minoritarios solo tienen que viajar la mitad del diámetro del nano cable en orden de alcanzar la interfaz semiconductor/electrolito. Si el transportador de cargas mayoritario es también un problema, se puede emplear un arreglo de cable conductores que es cubierto por el semiconductor, beneficiándose ambos transportadores de las distancias menores y se denomina estructura huésped-anfitrión en donde la luz es absorbida por el huésped y es atado a la nanoestructura del anfitrión (Figura 1-18), estas estructuras no están limitadas a estructuras regulares siendo posible tener estructuras más aleatorias [25].

Una tercera ventaja es que usando materiales en nanoescala es posible tener efectos de tamaño cuántico, lo que incrementa el tamaño del región prohibida, pudiendo cambiar la posición de la banda de conducción lo que permite disminuir el voltaje de polarización necesario [25], [47], sin embargo, los tamaños y el movimiento de las bandas

dependerán de cada material, en muchos óxidos semiconductores se necesitan tamaños menores a 3 nm para ver estos efectos. Además, al ser tan pequeño no existe curvamiento de banda y separación de cargas y la cinética de la recombinación son determinados por la transferencia de carga en la interfase semiconductor/electrolito [25].

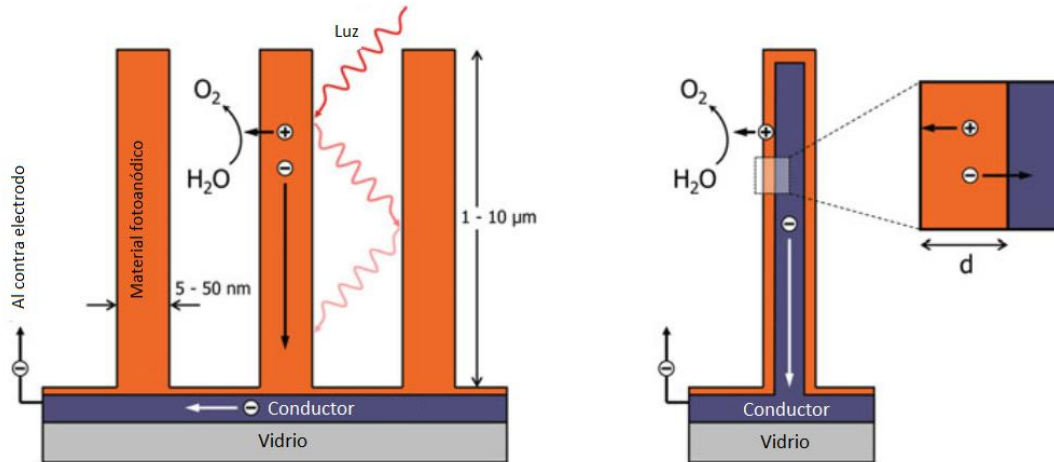
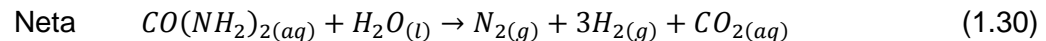
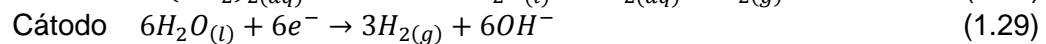
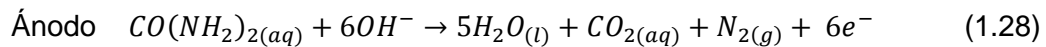


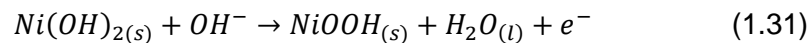
Figura 1-18. Arreglo de nanocables a la izquierda y una estructura huésped-anfitrión a la derecha. Modificado de [25].

1.2.12 Reacción de urea

Las reacciones de la celda en medio básico son la oxidación de urea y la reducción del agua:

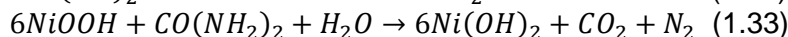
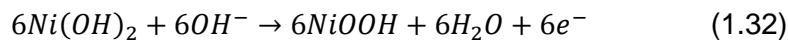


Las reacciones para formar el catalizador son:



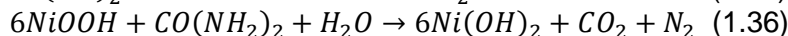
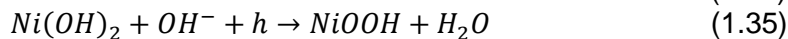
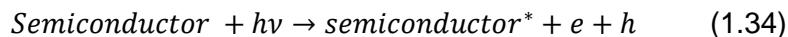
La reacción se da sobre el NiOOH y es pasado a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y es restaurado por los OH^- de la solución [48].

También se ha propuesto para el ánodo [49]



Para el caso del uso de un semiconductor con iluminación se tiene [13]:

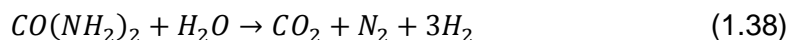
Ánodo



Cátodo



Neta



Estas son reacciones totales, en la referencia [48], se muestra el un mecanismo para reacción sin iluminación sobre el $NiOOH$, usando teoría de funcional de densidad.

1.3 Pruebas de caracterización

1.3.1 Determinación de constantes de reacción de fotocorrientes transitorias

Los transitorios de corriente durante apagado y prendido de la luz pueden deberse a la acumulación de hoyos en la superficie, también puede ser por la acumulación de electrones en el bulbo, esto se da cuando se tiene un transporte de electrones lento o por electrones u hoyos atrapados en estados superficiales; si se tiene picos de igual magnitud tanto cuando se enciende como cuando se apaga la luz se trata de acumulación de hoyos en la superficie, si este comportamiento se observa a diferentes condiciones de luz puede ser por estados superficiales debido a que estos solo dependen del potencial aplicado. Las propiedades de transporte de electrones se pueden verificar con iluminación frontal y trasera, si da mejores resultados de forma trasera es un indicativo de que se tiene bajas propiedades de transporte de los electrones [50].

El efecto de recombinación superficial (acumulación de hoyos) es evidente en la respuesta de fotocorriente en iluminación encendido/apagado, la respuesta de fotocorriente muestra un decaimiento característico de una punta a un estado estacionario durante el periodo de iluminación, seguido por un pico y luego vuelve a cero durante la parte en la oscuridad, Figura 1-19 [38]. La explicación de los picos es la siguiente, cuando la luz es encendida, los pares fotogenerados, electrón-hoyo, se separan rápidamente, cargando la región de carga espacial, sin embargo, el correspondiente desplazamiento instantáneo o corriente de carga no es una medida de la transferencia de carga a través de la interfase. En condiciones de iluminación continua, la concentración de los hoyos en la superficie aumenta hacia un valor estacionario, el cual es alcanzado cuando la velocidad de llegada de hoyos es balanceada por el efecto combinado de transferencia en la interfase y recombinación. A medida que la concentración de hoyos aumenta, un número creciente de electrones comienza a fluir a la superficie donde la recombinación tiene lugar, este flujo de electrones corresponde a la corriente de signo contrario a la corriente de hoyos. En estado estacionario, la medida de la fotocorriente es la suma de la corriente de hoyos y electrones. Cuando la luz es apagada, la corriente de desplazamiento de los hoyos cae a cero de forma abrupta, y la corriente del circuito externo cambia de signo a medida que los electrones se mueven cerca de la superficie para recombinarse con los hoyos restantes. Dado que la corriente de recombinación es proporcional a la concentración de hoyos en la superficie, el pico de corriente catódico refleja la caída de la concentración de hoyos en la superficie por recombinación y transferencia interfacial [38] este fenómeno se puede caracterizar por las ecuaciones [38], [46]

$$\frac{j(t)-j(\infty)}{j(0)-j(\infty)} = e^{-t/\tau} \quad (1.39)$$

$$\tau = (k_{tr} + k_{rec})^{-1} \quad (1.40)$$

$$\frac{j(\infty)}{j(0)} = \frac{k_{tr}}{k_{tr}+k_{rec}} \quad (1.41)$$

Donde $j(0)$ es la corriente en el pico, $j(\infty)$ es la corriente en el estacionario, k_{tr} es la constante de reacción para la transferencia de carga y k_{rec} es la constante de reacción para la recombinación.

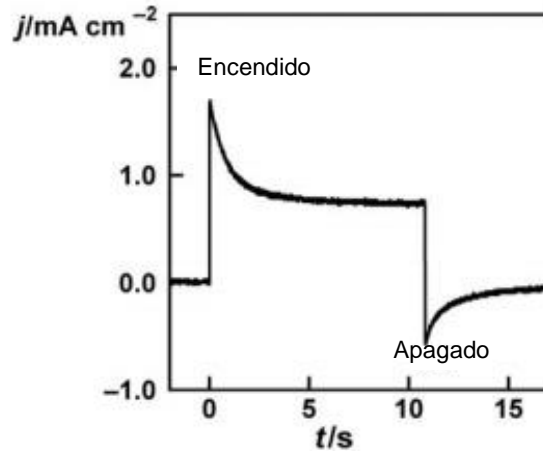


Figura 1-19. Fotocorrientes transitorias normalizadas. Modificado de [38].

1.3.2 Circuito abierto

El circuito abierto en un semiconductor iluminado está dado por la ecuación de diodo ideal solucionada para la situación de cero corriente [10]:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{\gamma J_s} \right) \quad (1.42)$$

Donde n es el factor ideal del diodo (que es como se representa el semiconductor), J_{ph} es la densidad de fotocorriente, J_s es la densidad de corriente de saturación, γ es el factor de rugosidad. J_s da cuenta de las velocidades de recombinación, por lo tanto entre menor sean las velocidades de recombinación mejor será el voltaje usable por el fotoelectrodo para llevar a cabo la reacción [10].

El voltaje de circuito abierto (VCA), tanto en la oscuridad como en iluminación, permite caracterizar al electrodo y la recombinación que se tiene. Se debe recordar que cuando se está en la oscuridad se logra el equilibrio verdadero, como se había mencionado anteriormente y cuando la luz incide se llega a un estado de cuasi-equilibrio. Cuando hablamos de voltaje de circuito abierto estos cambios en la forma de la banda van a estar relacionados con los valores obtenidos. Para los semiconductores tipo n , durante la iluminación se observa valores más negativos de potencial (más catódicos) debido a que la banda de energía se aplanan por los transportadores fotogenerados [51], [52]: el consumo de hoyos en la superficie y la subsecuente acumulación de electrones en el

electrodo, un nuevo equilibrio VCA será alcanzado cuando los eventos de acumulación compitan con varios procesos de drenaje de electrones como puede ser recombinación con hoyos atrapados o captura por O_2 disuelto, etc [53], [54].

En la oscuridad los valores de potencial son más positivos debido al curvamiento de la banda hacia arriba [52], [55]. El grado de curvamiento será determinado por el potencial creado en la juntura electrodo/electrolito, la acumulación de transportadores minoritarios y la recombinación de carga. Una curvatura de banda mayor en la interfase electrodo/electrolito representa una mejor separación electrón-hoyo. Como en estos procesos no se tiene transferencia de carga al exterior el efecto de la cinética o el efecto catalítico debe ser descartado [52].

Durante la iluminación el voltaje de circuito abierto es determinado mayoritariamente por el movimiento del nivel de Fermi del material a valores más negativos, valores más positivos del voltaje de circuito abierto en la oscuridad pueden sugerir una pasivación efectiva del material base cuando se utilizan diferentes recubrimientos, con lo que se reducen los efectos de la fijación del nivel de Fermi superficial, cuando se tiene burbujeo de un inerte no se tiene oxígeno disuelto por lo que estos cambios no son por adsorción de O_2 en la superficie [52].

Cuando se tiene poca amplitud en el voltaje de circuito abierto nos indica que solo se está generando una pequeña cantidad de pares fotogenerados electrón-hoyo [56].

El circuito abierto permite medir el tiempo de vida de los electrones, el tiempo de vida de los electrones ofrece una evolución de todas las rutas de disipación de los electrones [53], [57]. Esto se hace cuando se pasa de una condición de iluminación a una de oscuridad, se da un transitorio entre el cuasi-equilibrio, en la luz, de la banda de energía más plana al equilibrio, en la oscuridad, con la mayor curvatura en la condición de circuito abierto; la recombinación es mayoritariamente determinada por las cargas espaciales formadas en la juntura fotoánodo/líquido. El aumento en la curvatura de la banda permite el incremento en la cantidad de cargas espaciales en la región de agotamiento y entonces la recombinación de carga es incrementada en el transitorio cuando la iluminación se detiene [52].

El tiempo de vida está definido por el recíproco de la velocidad de decaimiento del voltaje de circuito abierto por la siguiente ecuación [52], [53], [54], [57].

$$\tau = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{CA}}{dt} \right)^{-1} \quad (1.43)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y e es la carga del electrón. En palabras simples, a menor velocidad de recombinación mayor tiempo de decaimiento del voltaje de circuito abierto y por ende mayor tiempo de vida [57].

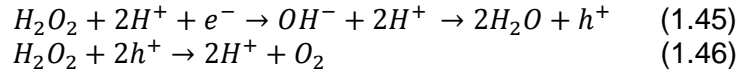
Se puede encontrar además la concentración de fotogenerados si se supone que el VCA durante iluminación es igual al nivel cuasi-Fermi de los electrones, la concentración de los fotogenerados electrón-hoyo puede ser estimada con [56]:

$$E_{VCA-transient} = \frac{KT}{e} \ln \left(\frac{(N_n + \Delta N_n)}{N_n} \right) \quad (1.44)$$

Donde e es la carga de un electrón $E_{VCA-transient}$ es la amplitud de VCA durante la iluminación transitoria, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, N_n es la concentración de electrones en la oscuridad (se puede encontrar con Mott-Schottky) y ΔN_n es la concentración de electrones fotogenerados, aumentos en la VCA después de varios ciclos de prendido apagado puede indicar una acumulación de los transportadores mayoritarios y un mayor tiempo de vida, lo que indica una menor recombinación, puede ser por una separación eficiente de los fotogenerados que previene la recombinación [56].

1.3.3 Determinación de la recombinación superficial

El H_2O_2 es un recolector efectivo de hoyos que llegan a la interfase electrodo/electrolito, esto provee la habilidad de distinguir y cuantificar el proceso recombinación en el bulto y en la superficie [58]. El H_2O_2 es transparente a la luz visible y ultravioleta, no corroe la hematita y aunque es usado en otros materiales no es explícita la viabilidad de su uso [59], [60], [61]. Presenta un constante de oxidación entre 10 y 100 veces mayor que la del agua, posee un potencial de reducción negativo 0.68 V vs. RHE para la pareja O_2/H_2O_2 comparado con O_2/H_2O que es de 1.23 V RHE las reacciones son [58]:



La reacción produce una corriente catódica en la oscuridad y puede causar doble corriente con algunos semiconductores, pero no se ha observado con hematita [58].

Se puede estudiar prendiendo y apagando la luz cuando se observan transitorios en la corriente cuando no se tiene peróxido, cuando se tiene transitorios de corriente positiva después de prender la luz representa acumulación de hoyos en la interfase electrodo electrolito sin que entre al electrolito. Cuando se tiene transitorios de corriente negativa después de apagar la luz representa una reacción reversa de electrones desde la banda de conducción con los hoyos acumulados, normalmente se encuentra este comportamiento a bajos sobrepotenciales (acumulación de cargas), esto caracteriza a sistemas electrodo/electrolito con altas barreras de inyección; a altos sobrepotenciales una corriente estacionaria fue observada después de los transitorios, esta fotocorriente estacionaria representa una corriente faradaica, que significa que los hoyos fotogenerados son inyectados al electrolito, dándose la reacción. Los transitorios de fotocorriente decrecen al incrementar el potencial hasta que desaparecen [58].

La desaparición de los transitorios de corriente a altos potenciales indica que la barrera de inyección ya no impide la transferencia de hoyos del electrodo al electrolito y casi todos los hoyos pueden participar en la reacción, o lo que es lo mismo la recombinación superficial es suprimida y la fotocorriente se ve limitada por la transferencia de hoyos desde el bulto del electrodo a la interfase electrodo electrolito; al rango de alto potencial como régimen de alta inyección se le conoce como meseta de fotocorriente [58].

Cuando se agrega H_2O_2 al electrolito las corrientes transitorias desaparecen y fotocorrientes puramente faradaicas son observadas en todo el rango de potencial. La ausencia de transitorios de corriente positivos después de iluminación indica que todos los hoyos que llegan a la interfase electrodo/electrolito contribuyen a la reacción, la ausencia del transitorio de corriente negativa después de apagar la luz indica que no se lleva a cabo recombinación entre los electrones y las especies fotooxidadas en la superficie [58].

Si a altos sobrepotenciales la corriente, tanto con H_2O_2 como con NaOH, coincide o tiende al mismo valor indica que no se da la doble corriente. Se encontró que, al no tener corrientes dobles, así como tener el potencial de banda plana en el mismo lugar con y sin el H_2O_2 , se puede decir que el H_2O_2 remueve las barreras, pero no afecta la separación de cargas en la región de carga espacial del electrodo. Con la recombinación superficial eliminada y el mismo curvamiento de banda se puede decir que se puede separar las contribuciones de los procesos de recombinación en el bulto y superficial [58].

La fotocorriente es el producto de los fotones de absorbidos expresado como $J_{absorbido}$, la eficiencia de separación de cargas y la eficiencia de inyección de cargas [49], [59]:

$$J_{fotocorriente} = J_{absorbido} * P_{separacion\ de\ cargas} * P_{inyeccion\ de\ cargas} \quad (1.47)$$

La separación de cargas se refiere a la fracción de hoyos que no se recombina con electrones en el bulto, $P_{inyección\ de\ cargas}$ es la relación entre la cantidad que llega al electrolito y los que se inyectan, no se recombinan con electrones en las superficies trampa. Cuando se tiene H_2O_2 la expresión es entonces [58], [59]:

$$J_{fotocorriente} = J_{bsorbido} * P_{separacion\ de\ cargas} \quad (1.48)$$

Por lo que la eficiencia de la inyección de cargas se encuentra al dividir estas dos ecuaciones [60], [61].

1.3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Impedancia es un concepto general que toma en cuenta la diferencia de fase entre el voltaje de entrada y la corriente de salida, como la resistencia se define como la relación entre voltaje y corriente, demostrando la habilidad de un circuito a resistir el flujo de corriente eléctrica, representado como el termino de impedancia real pero también refleja la habilidad de un circuito de almacenar energía eléctrica, reflejado en el término de impedancia imaginaria. La impedancia es definida como una resistencia compleja que se encuentra cuando un circuito está compuesto de diferentes elementos, resistencias, capacitores e inductores y es aplicada tanto a corriente alterna como a continua [62].

En la parte experimental, la impedancia es medida usando la excitación de un voltaje AC, con una pequeña amplitud V_A y una frecuencia aplicada f , el voltaje en función del tiempo está dado por [62].

$$V(t) = V_A \text{sen}(2\pi ft) = V_A \text{sen}(\omega t) \quad (1.49)$$

En un sistema lineal o pseudolineal, la corriente responde al voltaje senoidal de entrada de forma senoidal a la misma frecuencia pero con la fase desplazada, esto es determinado por la relación de componentes capacitivos y resistivos en la corriente de salida, esto se puede ver en la Figura 1-20 [62].

$$I(t) = I_A \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (1.50)$$

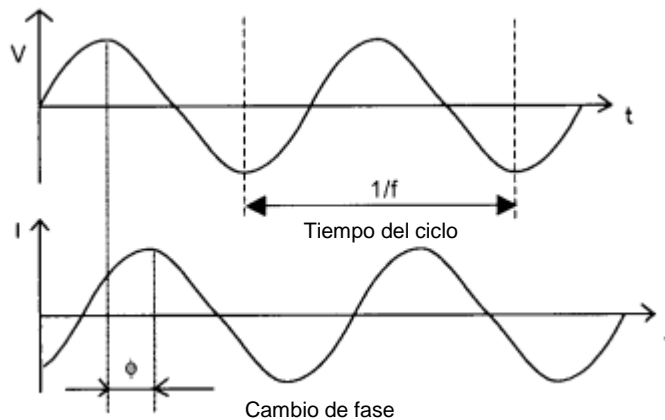


Figura 1-20. Experimento de impedancia: voltaje senoidal de entrada V en una sola frecuencia f y respuesta de corriente. Modificado de [62].

La ley de ohm se puede usar para encontrar la impedancia [42], [62].

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \text{sen}(\omega t)}{I_A \text{sen}(\omega t + \phi)} = \frac{Z_A \sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (1.51)$$

La impedancia al usar la relación de Euler se puede expresar en funciones complejas

$$V(t) = V_A e^{j\omega t} \quad (1.52)$$

$$I(t) = I_A e^{j\omega t - j\phi} \quad (1.53)$$

$$Z = Z_{real} + jZ_{im} \quad (1.54)$$

En adición a ese voltaje AC también se utiliza un voltaje DC que es importante para el estudio de los procesos electroquímicos [62].

- Representación Nyquist y Bode

En la gráfica de Nyquist se representa la impedancia imaginaria contra la real, la impedancia cambia con la frecuencia dependiendo de los elementos determinantes del circuito, ya sean capacitores o inductores [63]. Pero la gráfica de Nyquist no es completa se debe poner la frecuencia que corresponde a cada punto para una presentación detallada. Además, la gráfica de Nyquist hace difícil la determinación de valores de baja impedancia.

La gráfica de Bode ha probado ser muy útil en la estimación de parámetros de la impedancia. El espectro de impedancia normalmente aparece como uno o múltiples arcos en el plano complejo, la gráfica de Nyquist es muy popular por que la forma de la gráfica da pistas de los posibles mecanismos de conducción o cinéticos asociados al fenómeno, por ejemplo, si la gráfica muestra un semicírculo perfecto, la impedancia corresponde a un solo proceso controlado por energía de activación; un semicírculo deprimido, indica que se requiere un modelo más detallado, y múltiples ciclos indica que más de una constante de tiempo es requerida para describir el proceso, normalmente solo una porción de uno o más semicírculos se ve en el rango de la frecuencia de análisis [63].

Otra forma de la presentación de datos es la gráfica de Bode, comúnmente es mostrada como una gráfica de ángulo de fase y el logaritmo de la magnitud de la impedancia como función del logaritmo de la frecuencia. A diferencia de la de Nyquist, esta muestra directamente la información de la frecuencia, la pendiente entre las asíntotas de la transición entre baja y alta impedancia puede proveer información útil sobre la naturaleza de la respuesta de impedancia si las constantes de tiempo características están bien separadas [63].

Los datos de impedancia son comúnmente analizados, ajustando a circuitos eléctricos equivalentes, los circuitos equivalentes siempre deben ser seccionados en lo básico con

un entendimiento del sistema electroquímico, deben ser basados en propiedades físicas y químicas del sistema. La mayoría de los elementos del circuito son elementos eléctricos comunes como resistencias, capacitores e inductores, la impedancia de la resistencia solo tiene componente en la parte real de la impedancia. La impedancia de un inductor incrementa al incrementar la frecuencia, el inductor solo presenta parte imaginaria por lo que siempre la fase de corriente es +90 con respecto al voltaje, el del capacitor es opuesto al del inductor y la fase es -90 con respecto a la del voltaje, en la Tabla 1-2 se muestra estos componentes con su respectiva impedancia en función de la frecuencia [64].

Elemento de fase constante se deriva del hecho que el ángulo de fase de la porción del circuito representa por este elemento es independiente de la frecuencia AC, presentando en la Tabla 1-2. En este tiene dos condiciones límite cuando $\alpha = 1$ se comporta como un capacitor ideal y cuando es igual a cero a una resistencia o si es $\frac{1}{2}$ describe la impedancia semi-infinita [64].

Tabla 1-2. Elementos de circuito equivalente usados en los modelos [64].

Componente	Elemento equivalente	Corriente vs voltaje	Impedancia
Resistor	R [ohm]	$V = IR$	R
Capacitor	C [F, o $ohm^{-1}s$]	$I = CdV/dt$	$1/j\omega C$
Inductor	L [H, o ohm s]	$V = Ldi/dt$	$j\omega L$
Difusión infinita	Z_w [ohm]		$R_w/\sqrt{j\omega}$
Difusión finita	Z_0 [ohm]		$R_D \tanh(\sqrt{j\omega L_D^2/D} / \sqrt{j\omega L_D^2/D})$ $R_D \coth(\sqrt{j\omega L_D^2/D} / \sqrt{j\omega L_D^2/D})$
Elemento de fase constante CPE	Q [$ohm^{-1} s^n$]		$\frac{1}{Q(j\omega)^n}$

En el diagrama de Nyquist un circuito compuesto con un solo CPE produce una línea recta con un ángulo $-\alpha * 90$ con el eje x, un circuito compuesto con una resistencia en paralelo con una CPE produce un arco semi-deprimido con un ángulo $(\alpha - 1) * 90$ [64].

Los siguientes procesos pueden ser responsables de la desviación de la idealidad de un capacitor o una resistencia

-Rugosidad en la superficie o no homogeneidad en el electrodo

- Porosidad en el electrodo
- Variación en el espesor y conductividad en recubrimientos en la superficie
- Fronteras de grano o fases cristalinas en electrodos policristalinos.

Normalmente se necesita más de un elemento en el circuito para describirlo, pudiendo existir combinaciones tanto en paralelo como en serie. La impedancia total se encuentra usando las mismas reglas que en electrónica, esto es, en serie se suma y en paralelo es la suma de los inversos [64].

1.3.5 Mott-Schottky

La densidad de donadores de un semiconductor puede ser determinada midiendo la capacitancia del espacio de carga como una función del potencial aplicado, utilizando la ecuación de Mott-Schottky [29], [36], [50]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D A^2} \left(\phi_A - \phi_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1.55)$$

Donde C_{sc} es la capacitancia de la zona de carga espacial, ϵ_r es la permitividad del semiconductor, N_D la densidad de transportadores de carga, e la carga de un electrón, A el área superficial, ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϕ_{FB} es el potencial de banda plana, ϕ_A es el potencial aplicado, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura el último término de la ecuación se suele ignorar por su pequeño valor.

De aquí se puede sacar la densidad de donadores de la pendiente y del intercepto el potencial de banda plana [45], [50]. Normalmente se mide la capacitancia en un electrolito inerte con un pH controlado [36].

El reto es distinguir la C_{sc} del resto de las demás contribuciones en la celda fotoelectroquímica, esto puede ser de naturaleza ya sea resistiva o capacitiva, otros elementos capacitivos son la capacitancia de la capa de Helmholtz y capacitancia de estados superficiales, ejemplos de los elementos resistivos son el bulto del semiconductor, el electrolito, contactos, resistencias de transferencia de carga. Todos ellos contribuyen a un circuito equivalente. Un circuito equivalente que describe muchas

de las contribuciones en un óxido semiconductor se muestra en la Figura 1-21 a), aunque es difícil extraer esta capacitancia de la transferencia de carga [50], el circuito equivalente se puede simplificar considerablemente llegando a que solo sea un circuito en serie RC (Figura 1-21. b), esto cuando no tiene estados de trampa o estados superficiales y la especie redox en el electrolito es suficientemente concentrada para que la caída en la capa de difusión del electrolito desaparezca, esto no siempre es posible [29], [50], pero la más común es cuando se tiene un RC en paralelo (Figura 1-21. c) que da cuenta de la transferencia de carga.

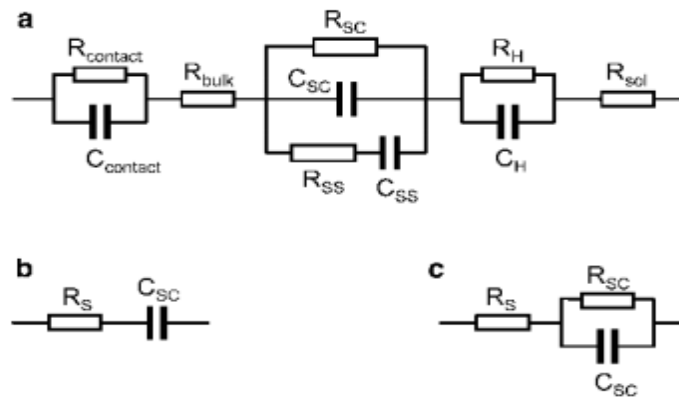


Figura 1-21. Circuitos equivalentes de una PEC. A) circuito completo, se tiene en cuenta las contribuciones con el contacto trasero ($R_{contact}$, $C_{contact}$), la resistencia del semiconductor (R_{bulk}), la región de carga espacial (R_{sc} , C_{sc}), los estados superficiales (R_{ss} , C_{ss}), la capa de Helmholtz (R_H , C_H) y la resistencia del electrolito (R_{sol}). b) circuito mas simplificado posible donde solo la capacitancia del estado de carga y la resistencia total están presentes. c) circuito que es regularmente encontrado en la práctica [50].

Cuando se tiene un semiconductor tipo n la anchura de la capa de agotamiento se incrementa cuando el potencial se hace más positivo, la gráfica de Mott-Schottky puede presentar una meseta de capacitancia, esto se da cuando la capa de agotamiento excede el espesor del semiconductor y se extiende hasta el material sobre el que está. Esto solo se observa cuando se tienen bajas densidades de donadores o cuando el semiconductor es muy delgado [50].

Para medir la gráfica de Mott-Schottky se usa un barrido de potencial a velocidad constante mientras se mide continuamente la parte imaginaria de la impedancia a una frecuencia modulada fija, el potencial en el cual se inicia es un potencial en el que una gran capa de agotamiento está presente, el escaneo luego procede en dirección del potencial de banda plana y es revertido o detenido antes del potencial de banda plana. Cuando se aproxima al potencial de banda plana se debe ser cuidadoso que la corriente no suba muy alto y dañe la muestra. La velocidad de escaneo típicamente está entre 1 y 20 mV/s. la amplitud de la perturbación no debe ser mayor 10 mV para evitar no linealidades, 5 mV generalmente da muy buenos resultados. Además se puede presentar limitaciones con el equipo a altos valores de frecuencia que se pueden solucionar disminuyendo el área de la muestra lo que disminuye la capacitancia de forma cuadrática [50]

Si el circuito equivalente no es tan simple como el que se habló antes, se necesitaran elementos de circuito adicionales que introducen términos cruzados en la expresión de la parte imaginaria y real, ya no se podrá medir la capacitancia de la zona de carga espacial midiendo simplemente Z imaginario y o Z real en una sola frecuencia. En su lugar se debe medir una serie de espectros de impedancia a varios potenciales aplicados para identificar un solo circuito equivalente que describa adecuadamente todos estos espectros. Los valores de todos los elementos en el circuito pueden ser determinados como función del potencial aplicado desde un ajuste no lineal de mínimos cuadrados en cada espectro de impedancia.

El paso final es construir el grafico Mott-Schottky de los valores ajustados $1/C_{sc}^2$ vs. el potencial. Algunas de las razones para que no se ajuste al circuito que se mencionó al principio son [50]:

- Resistencia paralela. La capa del semiconductor contiene un gran número de defectos huecos que exponen contactos trasero subyacente al electrolito, esto es acompañado con una corriente de fondo alta en el estado estacionario. Esto puede ser modelado por una resistencia en paralelo con la capacitancia de la zona de carga espacial, la presencia de R_{sc} afecta principalmente a la parte real de la impedancia en bajas frecuencias,

mientras no parece influir la impedancia de la parte imaginaria, puede evitarse evitando bajas frecuencias y mejorando la calidad de la muestra [50].

- Estados superficiales. La presencia de estados superficiales introduce uno o más elementos RC en serie en el circuito equivalente, si el nivel de energía en los estados superficiales está lejos de los ejes de banda, la carga de los estados superficiales será lenta e ignorada si se escogen frecuencias de modulación suficientemente grandes, aunque el origen químico y físico de los estados superficiales es frecuentemente difícil de determinar y pobremente entendido, su contribución a la impedancia de los fotoelectrodos está bien establecida. Especialmente la presencia de los estados superficiales causa dispersión de frecuencia en el gráfico Mott-Schottky cuando se considera solamente la carga espacial y la capacitancia de los estados superficiales y resistencia. La influencia de la capacitancia de los estados superficiales en la capacitancia global de la muestra puede ser estimada con [50]:

$$C_{eff} = C_{sc} + \frac{C_{ss}}{1+(\omega R_{ss}C_{ss})^2} \quad (1.56)$$

La densidad de estados superficiales en el nivel de Fermi, $N_{ss(E_F)}$, pueden ser determinados midiendo la impedancia del espectro y extrayendo los valores de C_{ss} , que está dada por $C_{ss}=eAN_{ss(E_F)}$. Haciendo esto por un intervalo de potenciales, se puede determinar la distribución energética de los estados superficiales sobre la energía prohibida. Esto puede ayudar a diseñar estrategias positivas para estados superficiales para suprimir recombinación, dependiendo de la naturaleza y la posición energética, los estados superficiales algunas veces pueden ser pasivados por un tratamiento superficial, por ejemplo, depositando una capa atómica de algo como Al_2O_3 [50].

- Capacitancia de Helmholtz. Si se tiene densidades de donadores muy altas, la capacitancia de la zona de carga espacial será muy grande y ya no podrá ser ignorada la capacitancia de la capa de Helmholtz que tiene un valor constante de $10-20 \frac{\mu F}{cm^2}$. El efecto en la curva de Mott-Schottky será el desplazamiento a valores negativos de potencial. Esto significa que la pendiente no cambia pero el potencial de banda plana se moverá por [36], [50]:

$$\Delta\phi_{FB} = -\frac{\epsilon_0\epsilon_r e N_D}{2C_H^2} \quad (1.57)$$

Se requiere valores de densidad de donadores mayores de 10^{20}cm^{-3} para que se tenga un apreciable movimiento en el potencial de banda plana [50].

- Baja concentración de transportadores. Si la concentración de transportadores es tan baja que toda la película está en agotamiento en todos los valores de voltaje aplicado, significa que la capa se comporta como un aislante; cuando se tiene que el nivel de aceptores o donadores está relativamente lejos del eje de banda y las especies ionizantes es bajo, en estas condiciones la gráfica de Mott-Schottky muestra una curva horizontal a grandes frecuencias, a bajas se encuentra normal [50].

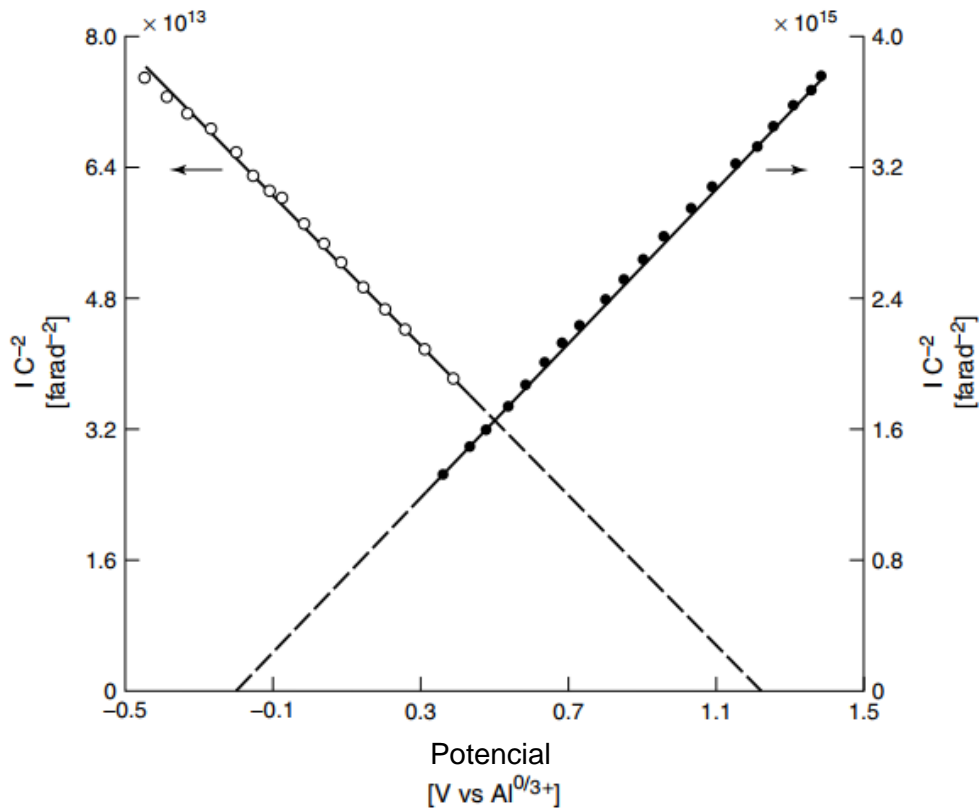


Figura 1-22. Grafica Mott-Schottky para electrodos GaAs tipo n y p en $AlCl_3/n$ -butylpyridinium chloride molten-salt electrolito. Modificado de [29].

Incluso si la capa de agotamiento se puede separar del resto, se puede encontrar que no se comporta como un capacitor ideal, una clara indicación de esto es que se observa dispersión en el gráfico de Mott-Schottky, o un semicírculo deprimido en lugar de uno

redondo en el gráfico de Nyquist, en estos casos es posible describir la carga espacial con un elemento de fase constante, para obtener el valor de la capacitancia se usa [50]:

$$C_Q = Y_Q(\omega_{max})^{n-1} \quad (1.58)$$

Donde ω_{max} es la frecuencia en la cual el valor imaginario alcanza su máximo [50]. En la Figura 1-22 se muestra una gráfica Mott-Schottky, para un semiconductor tipo n la pendiente es positiva mientras que para un tipo p es negativa [29], [36].

1.3.6 Voltametría

La voltametría de barrido lineal, LSV, es una técnica en la que se parte de un potencial inicial cambiándolo con una velocidad constante hasta un valor final, y se monitorea la corriente. La voltametría cíclica, CV, es semejante a la anterior sólo que el potencial cicla al valor inicial y se repite este ciclo algún número de veces [65].

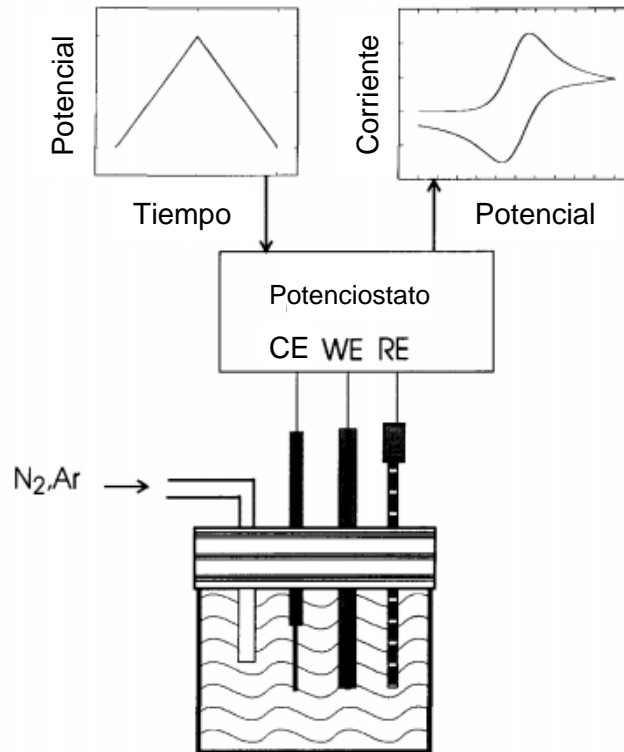


Figura 1-23. Vista completa de un experimento de voltametría cíclica. Modificado de [66].

La voltametría cíclica es un experimento electroquímico con potencial controlado mediante un instrumento denominado potencióstato. Un barrido de potencial cíclico es

impuesto al electrodo bajo estudio y se registra la corriente. En la Figura 1-23 se muestra la perturbación de potencial vs. tiempo, el registro de la curva de polarización corriente vs. potencial, y un sistema de tres electrodos. El análisis de la respuesta en corriente puede dar información termodinámica y cinética de la transferencia de electrones en la interfase electrodo solución, también la cinética y los mecanismo de las reacciones químicas en la solución iniciada por la transferencia heterogénea de electrones [66].

El potencial se describe por la función [66]:

$$E = E_i + vt, \text{ barrido directo} \quad (1.59)$$

$$E = E_s - vt, \text{ barrido reverso} \quad (1.60)$$

1.3.7 Tafel

Para sobrepotenciales altos en la zona de transferencia de carga, se usa el modelo de Tafel como una simplificación del modelo de Butler-Volmer. Describe la cinética del electrodo como [26], [67]:

$$\eta = a + b \log j \quad (1.61)$$

$$a = 2.303 * \frac{RT}{\alpha z F} \log j_o \quad (1.62)$$

$$b = \frac{-2.303RT}{\alpha z F} \quad (1.63)$$

La aproximación de Tafel tiene en cuenta sólo una parte de la reacción redox, lo cual ocurre en sobrepotenciales aproximadamente entre 15 y 300 mV, sin efectos resistivos y difusionales [67].

Algunas guías son:

-El comportamiento de Tafel se puede esperar para un sobrepotencial entre 20 y 100 mV, pero algunas reacciones individuales pueden ser lentas para alcanzar el equilibrio y debido a otras reacciones simultáneas se puede acortar o extenderse pudiendo estar entre 15 y 300 mV [67].

-Buenas pendientes de Tafel se sacan de una buena línea recta idealmente que se extienda una década de corriente [67].

2. Estado del arte

2.1 Estudio experimental

Los investigadores alrededor del mundo han propuesto y ensayado diferentes formas de mejorar el comportamiento de las celdas PEC, desde el uso de diferentes catalizadores, nuevos semiconductores, heterojunturas, sensibilización del semiconductor, condiciones del proceso de síntesis, diversas nanoestructuras, etc. Aquí se presentan algunos de estos trabajos y en el Anexo A se muestra una tabla con los resultados obtenidos por diferentes autores.

Una forma de mejorar el comportamiento es aumentar la cantidad de luz que puede utilizar el electrodo, esto es importante cuando se usa semiconductores con una gran banda prohibida como el TiO_2 y el ZnO , los cuales absorben en el UV, se puede sensibilizar con semiconductores como $CdSe$ y CdS , que presentan una banda prohibida menor, sin embargo, estos materiales presentan problemas de estabilidad. Se ha propuesto utilizar puntos cuánticos de $CdSe@CdS$ [5], de esta manera se mejora la estabilidad de CdS y $CdSe$ al conservar el 65% de la corriente inicial después de 2 h, además de conseguir fotocorrientes de $10 \frac{mA}{cm^2}$ a 0.2 V vs. RHE, otra propuesta es una estructura $ZnO/CdS/ZFO$ [68], en la cual el ZFO sirve como barrera entre el CdS y el electrolito y se presenta una alineación de banda tipo II entre todos los semiconductores lo que aumenta la separación de cargas, dando una estabilidad de ~76% después de 1 h y fotocorrientes de $3.38 \frac{mA}{cm^2}$ a 0 V vs. Ag/AgCl. Lamentablemente ambos usan agentes de sacrificio por lo que las corrientes serán superiores, pero no se genera oxígeno.

Otra forma de utilizar una mayor cantidad de luz es mediante el uso de partículas de Au por la resonancia por plasmones superficiales que presentan, se generan electrones calientes que son inyectados en la banda de conducción del semiconductor, algunas de las combinaciones utilizadas son $Si - Au - TiO_2/SS$ [69], $Au@R - TiO_2@A - TiO_2@SS$ [70], $Au/RGO/H - TNTs$ [71], $Au/ZnO Nw$ [72], $Au\#CdSe\#CCGO HNBs$ [73], $Si/ZnO NRs@Au$ [74], $0D - 2D Au - CuInS_2$ [75], $Au NPs - CdSe QDs - LaBTC$ [76], $ZnO/Au/CdS$ [77], $FTO/TiO_2/CH_3NH_3PbI_3/spiro - MwOTAD/Au/Ni$ [78].

El dopado ha sido ampliamente utilizado para la disminución de la banda prohibida en materiales como el TiO_2 , se dan dos tipos de dopado, con cationes como son Cr, W, Mn, Fe, V, Mo, etc, que reemplazan los átomos de Ti y con ello cambia la banda de conducción del TiO_2 o dopado con aniones como son nitrógeno, carbono, sulfuro, flúor, etc. que reemplazan al O cambiando la posición de la banda de valencia, sin embargo el dopado puede traer consigo un aumento en la cantidad de defectos en el material lo que aumenta la recombinación y da lugar, en muchos casos, a aumentos poco significativos del comportamiento del TiO_2 [79]. El dopado puede cambiar la longitud de difusión con lo cual se podría disminuir la recombinación, como el dopado de $Cu_3V_2O_8$ con Mo que cambia esta longitud de 100 nm a 400 nm [80].

Otra forma de mejorar es mediante la alineación de la banda prohibida lo cual permite aumentar la energía solar absorbida y además aumenta la separación de los fotogenerados, ejemplos de esto son $TiO_2/BiVO_4/Co - Pi$ [60], $BiVO_4(ND)/WO_3(NR)$ [16], $Fe_2O_3-TiO_2$ [81], $TiC/TiO_2 NWrs/Ti$ [82], CdS-ZnS [83], $Cu/Cu_2O/CuO$ [84], $CoPi/BiVO_4/Fe_2O_3/SUS$ [85], $g - C_3N_4/a - TiO_2/c - TiO_2$ [86], $CdS/CdSe$ [87], $CdTe QD@LDH@BiVO_4$ [88], $NaNbO_3/Ag_2S$ [89], FeS_2/TiO_2 [90], $CdS - TiO_2$ [91], $GQDs/TiO_2$ [92], $CdS QD sobre SNWs@SNSs$, [93], $MoS_2/CdSe/NiO$, [94], $TiO_2@g - C_3N_4@CoPi$, [95], PDi/TiO_2 [96], $CTZS/CdS/Pt$ [97].

Los catalizadores son importantes al permitir acelerar las reacciones para la producción de oxígeno, se ha ensayado $Co - Pi$ [6], [60], [85], [98], [99], [100], [101], $Ni(OH)_2/NiOOH$ [102], [103], [104], $MnPO$ [105], CoO_x [52], Ni [13], IrO_2 [106], [107] $NiSe_2$ [108], $Co(OH)_2$ [109], RuO_2 [12], ClO [110], Co_2 [17], Pt [111], Eu_2O_3 [112], $FeOOH$ [104], [113], $Ni - Bi$ [114], IrO_x [57], [115], NiO_x [116], $Co - Bi$ [85], $\alpha - FeOOH$ [117]. Para la reacción de hidrógeno se tienen $Ni - Mo$ [118], MoS_x [119], cobalto ditioleno [120], $CoPS$ [121], $CoSe$ [122], $a - CoMoS_x$ [123] $Co(bdt)_2$ [124], NiO_x [125], Pt [126], [127], [128], [129], [130], [131], [132], [137], Ru , RuO_x [133], MoS_2 [94], [134], [135], [136].

Una forma de aumentar la eficiencia de la celda PEC es conectando un fotoelectrodo a otro o a una celda solar, estos se deben acomodar de tal manera que se utilice la mayor parte del espectro, esto quiere decir, los primeros que absorban la luz son los

semiconductores con una mayor banda prohibida y la banda prohibida entre los diferentes semiconductores debe ser adecuada para que la corriente sea muy similar, ya que al ser en serie la corriente será la menor de las diferentes partes, ejemplos de esto son, una celda PV $GaAs/LnGa/AsP$, conectada a un fotoánodo de $WO_3/BiVO_4/CoPi$ [137] con lo cual se logra una eficiencia STH de 8.1%, el cual es una de las eficiencias más altas, cuando se utilizan una celda solar la parte limitante es el fotoelectrodo por lo que es importante mejorarlo, también se ha conectado a una DSSC con diferentes fotoánodos $TiO_2@CdS@CdSe$ logrando 2.1% STH [138], $FeOOH/NiOOH/Mo - BiVO_4/WO_3$ lográndose 7.1% STH [139], $TiO_2 - CdS$ lográndose 0.74% STH [140], otra tipo de celda muy usada son las perovskitas conectada a un fotoánodo de $Mn - Fe_2O_3/Co - Pi$ lográndose 2.4% STH [141], $FeNiO_x/Al_2O_3/Fe_2O_3/TiO_2$ dando 1.9% STH [142], en tándem con una celda orgánica dando 9.02% STH [143], las perovskitas se presentan como celdas PV muy promisorias por la eficiencia lograda en tan corto tiempo de desarrollo, comparada con el tiempo que le tomo a las celdas PV con Si alcanzar la misma eficiencia, el problema de esta es que es muy inestable en contacto con el electrolito por lo que se debe usar protectores; también se puede usar una celda microbiana conectada a un cátodo como puede ser Cu_2O/NiO_x con 7.25% a 0.2 V [144], se pueden usar celdas PV clásicas del Si conectada a un ánodo $W:BiVO_4/Co - Pi$ lográndose 5.2% STH [145], $FeOOH/WO_3$ con 1.8% STH [146], además se utilizan dos fotoelectrodos fotoánodo de $NiOOH/FeOOH/Mo:BiVO_4$ y un fotocátodo de $Pt/CdS/CuGa_3Se_5/(Ag,Cu)GaSe_2$ lográndose 0.67% [147].

Normalmente uno de los componentes de los fotoelectrodos en las celdas PEC es un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés); como pueden ser óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y óxido de indio y estaño (ITO) , estos permiten que la luz pase a través de ellos siendo útiles cuando se utiliza iluminación trasera o se tienen configuraciones tándem, sin embargo presentan los inconvenientes de ser frágiles, tener alta resistencia eléctrica, además estos representan entre el 40 -60% del costo del dispositivo [148], por lo cual varios autores proponen el uso de acero inoxidable [69], [70], [148], el cual presenta buena conductividad, es resistente a la corrosión, barato; las celdas con acero inoxidable no presentarían ningún inconveniente cuando se usa iluminación frontal [148].

Una de las situaciones recurrentes en esta clase de trabajos es la optimización del catalizador en lo que tiene que ver con cantidad, espesor o el número de capas que se depositan, esto es importante porque al ser un material opaco bloquea el paso de luz al fotoelectrodo, por lo que compite la absorción de luz y la velocidad de reacción, esto se muestra en [98], [104], [119], [121], [122], [123], [131], [136], [149], [150], [151].

Los co-catalizadores son ensayados con diversidad de fotoelectrodos por lo que se hace difícil comparar el comportamiento que tuvieron con respecto a otros co-catalizadores, sin embargo, algunos autores comparan diferentes co-catalizadores sobre un mismo semiconductor siendo posible compararlos. Ejemplos de esto se presentan a continuación, Chemelewski et al. prueban $\alpha - FeOOH$ y $Co - Bi$ [117] dando que con el primero logra mayor corriente al igual que mayor estabilidad, la falta de estabilidad del Co-Bi es porque el electrolito logra penetrar la película en medio ligeramente alcalino alcanzando al semiconductor, Landsmann et al. ensayan $NiO_x/CoO_x/Co(OH)_2$, $NiO_x/Co(OH)_2$, NiO_x/CoO_x [109] en este caso el $NiO_x/CoO_x/Co(OH)_2$ presenta la mayor corriente y eficiencia, Xu et al. compara $CoFe_2O_4$ y $Co - Pi$ [110], dando que la primera da una corriente aproximadamente 44% mayor, esto porque no solo aumenta la velocidad de la reacción sino también la separación de cargas al presentar una juntura p-n con el semiconductor, además de formar una capa de pasivación. Chen et al. comparan $CoSe_2$, CoS_2 [152], en tres diferentes valores de pH, el comportamiento y la estabilidad de estos depende del pH, $CoSe_2$ funciona mejor en medio neutro y básico siendo mucho más estable con el medio básico. Bao et al. estudian MoO_xS_y y Pt [151], en este caso el Pt presenta mejores resultados a grandes potenciales pero el MoO_xS_y presenta los mejores resultados a bajo potencial, Hellstern et al. prueban CoP y Pt [150] en este caso el Pt da resultados muy superiores, Wang et al. comparan Ni , NiO_x , $NiRuO_x$ y *sol-gel* NiO_x [116] siendo el mejor el NiO_x fabricado mediante sol-gel.

Se ha propuesto el acople con diferentes procesos como dispositivos termoeléctricos [153], estos generan un voltaje mediante una diferencia de temperatura, en este caso se hace uso de dispositivos termoeléctricos comerciales y un cátodo de Si dando lugar a corrientes de $-20 \frac{mA}{cm^2}$ a -0.3 V RHE y $\Delta T = 16.2$ °C. También se propone el acople con celdas microbianas como se mencionó anteriormente[144].

Cuando se usan compuestos, normalmente orgánicos, se habla de orbitales moleculares descritos como HUMO y LUMO que son equivalentes a la banda de valencia y la banda de conducción para sólidos semiconductores. Algunos investigadores han acoplado los materiales inorgánicos a estos como capas protectoras o para aumentar la cantidad de luz absorbida. Usando N, N- (diciclohexilo) perylene-3, 4, 9, 10- diimida tetracarboxílica (PDi) con TiO_2 [39] se logra un aumento en la absorción de luz visible y por tanto una mejora del comportamiento de la celda, además presenta una alineación tipo II; con CdSe:P3HT [101] se usa comúnmente $g - C_3N_4$ por su estabilidad química, baja banda prohibida y porque presenta ejes adecuados para la oxidación y reducción de agua [38], [82], [102], [103], [104], [105], [106], [107]. Se ha propuesto el uso de Nafion® para el transporte protónico entre el electrodo al electrolito, resultando un aumento en la estabilidad [108]; se ha encontrado que con el uso del Nafion® aumenta el fotovoltaje y la fotocorriente, además que no afecta las propiedades ópticas del material y se genera una gran fuerza motriz, favoreciendo la separación de cargas [109].

Un problema de algunos fotoelectrodos es la estabilidad que se oxidan o se reducen al estar en contacto con la luz y el electrolito, por esto se usan capas protectoras que no permiten que el electrolito entre en contacto con el semiconductor, estas pueden ser otros semiconductores más estables, una forma es usar óxidos conductores transparentes como el $NiCo_2O_4$ [154], es importante que sean transparentes porque es necesario que no bloqueen la luz, estos pueden además servir como catalizadores, generar junturas p-n o presentar una alineación de bandas adecuadas con lo que se facilita la separación de los transportadores de carga. Por ejemplo él $ZnFe_2O_4$ sobre $BiVO_4$ [17] y CdS/ZnO [68] presenta una alineación de las bandas, el NiO_x y $Co(OH)_2$ reducen la fotocorrosión y aumentan la cinética de oxidación de agua [109], se usa Al_2O_3 [136] y TiO_2 [126] como capa protectora de n^+p Si; también se propone una mezcla de varias capas protectoras Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 con lo que no solo se consigue mayor protección sino también más corriente [132], se propone el uso de carbono sobre $PbMoO_4$, con lo que se consigue un aumento en la estabilidad al evitar el contacto con el electrolito y aumenta la separación de cargas [155], se usa ZnS como capa protectora sobre $CdSe/CdS$ [5].

Si se quiere generar una capa protectora que evite el contacto con el electrolito es necesario la adecuada selección del método de deposición puesto que puede presentarse zonas sin recubrimiento o si es poroso permitiría el paso del electrolito por lo que se debe generar una capa protectora compacta y además delgada para no bloquear la luz, una de las técnicas más usada es la deposición de capa atómica que permite obtener un espesor preciso y una excelente cobertura [156].

El medio donde se produce la reacción es muy importante, por esto se prueba InGaN en $NaCl$, HCl , HBr , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH [157], encontrándose que los medios en donde se produce más fotocorriente son $NaOH$ y HBr sin embargo con este último se produce más Br_2 que O_2 , por lo que se hace necesario el uso de catalizadores que favorezcan la reacción de oxígeno.

Se observa cómo cambio el crecimiento de TiO_2 al usar una capa de siembra [158], con esto se encuentra que esta capa actúa como centro de recombinación, además los nanobastones crecen preferencialmente en la orientación cristalina [002] con sitios superficiales en los planos (110) y sin la semilla crece en la orientación cristalina [101] y [002].

Para evitar la combinación de los gases y las pérdidas que se tienen por esto, se propone hacer las reacciones por separado usando WO_3 como fotoelectrodo para producir oxígeno y en el cátodo se produce $H_5PMO_{12}O_{40}$, este luego es oxidado sin la necesidad de voltaje de polarización a $H_3PMO_{12}O_{40}$ y H_2 [159], lográndose corrientes de 1 mA/cm^2 , otra manera de evitar la combinación de los gases es el uso de membranas los cuales permiten el paso de iones H^+ o OH^- dependiendo del pH de la solución [9].

Se investiga cómo afecta la temperatura al comportamiento de una celda PEC, en este caso se hace uso de una celda PV-EC (electroquímica) [160]. Se analizan sus componentes por separado y luego uniéndolos mediante un modelo empírico de resistencias, se encuentra que el voltaje de la celda disminuye con la temperatura, pero aumenta la corriente, sin embargo el efecto completo en la celda es una disminución de la eficiencia, con respecto a la parte electroquímica este aumento de la temperatura aumenta la conductividad del electrolito y la cinética de la reacción por lo que la eficiencia

aumenta con la temperatura, encontrándose al final que la mejor temperatura de operación es 50°C.

Dada la dificultad de la reacción de oxígeno se han realizado propuestas alternativas a esta reacción, se ha propuesto el uso de glucosa para representar la biomasa [11], este es mucho más fácilmente oxidable que el agua, aumentando la corriente en aproximadamente 3 veces, la oxidación de sustancias orgánicas se da por dos vías, directa e indirecta, en la directa la sustancia es oxidada por el semiconductor y en la indirecta se oxida por el radical hidroxilo, en esta última se generan electrones adicionales produciendo el efecto de duplicación de corriente [161]. Otra sustancia escogida para la oxidación es la orina [13], con esta se logran corrientes mucho mayores que con la oxidación de agua. Se propone la generación de cloro gaseoso en lugar de oxígeno [12], aunque el potencial de este es mayor que el de oxígeno, su cinética presenta menores sobre potenciales al ser necesario solo la transferencia de 2 electrones. Se puede utilizar el H_2S [162] el cual es producido por refinerías de gas natural y petróleo, esta reacción requiere menor energía que la del agua.

2.2 Estudios teóricos

Se ha hecho una gran cantidad de aproximaciones teóricas para simular y modelar celdas mediante muchas técnicas.

Técnicas de simulación como DFT permiten caracterizar materiales ayudando a predecir sus propiedades. Se utiliza DFT para investigar el efecto que tiene el dopado con Cr en $SrTiO_3$, encontrándose que el Cr 3d aporta a la banda de conducción disminuyéndola lo que disminuye la banda prohibida y aumentan la luz adsorbida [163]. Se hace uso de DFT para calcular la energía libre para la adsorción atómica del hidrógeno sobre la superficie {100} del $CoPS$ y se compara con CoS_2 , sugiriendo que $CoPS$ es un buen catalizador para la generación de hidrógeno [121]. Se investiga el efecto del dopado de Mn a CoO en la estructura electrónica [164]. Se usa DFT para investigar la estructura electrónica de Zn_2GeO_4 , $Zn_{1.7}Si_{0.3}GeO_4$ y $Zn_2(GeO_4)_{0.88}(SiO_4)_{0.12}$, se obtiene valores menores de la región prohibida que los reales, por el método aproximación de gradiente generalizado usado [165]. Se investiga la densidad de estados prediciendo una menor

región prohibida de $H:TiO_2$ [166]. Se utiliza para obtener el efecto del acople orgánico-inorgánico del Nafion® con CdS , evidenciándose que la superficie de CdS atrae electrones de los aniones adyacentes [167]. Se investiga los efectos del codopado con Co y N en la estructura electrónica de ZnO [4], se optimiza la estructura propuesta de $g - C_3N_4$ conteniendo Cd [168]. Se realizan cálculos de la estructura de banda en Ag_2S y $NaNbO_3$ [89]. Se investiga la estabilidad de las fases del $BiVO_4$ a diferentes presiones usando *primeros principios* [169], también por *primeros principios* la estabilidad $Fe_2P - TiO_2$, $TiZrO_6$, $TiHf_2O_6$ además de sus bandas prohibidas y las posiciones de las bandas [170].

También se utiliza el modelado y simulado de celdas PEC para la electrólisis de agua, con el fin de determinar el funcionamiento de un equipo integrado para poder encontrar parámetros óptimos o limitantes del dispositivo, Se ha simulado una celda que usa un diseño tipo Louvered que consiste en fotoánodo y fotocátodo en la misma construcción, están puestos en ángulo de forma repetida y separados por una membrana [171], se utiliza una celda tándem donde la corriente es modelada por la ecuación de un diodo ideal, el electrolito, membrana y TCO por la ley de ohm, y los electrodos por la ecuación de Butler-Volmer, además se considera la eficiencia al tener en cuenta el paso de hidrógeno y oxígeno a través de la membrana, se encuentran valores de eficiencia similares a los experimentales y que la etapa limitante es la corriente generada por los fotoelectrodos. Se ha investigado además, cómo afecta el uso de concentradores solares la dinámica de la celda teniendo en cuenta solo la parte eléctrica, considerando que está bien agitado, no se tienen limitaciones de transferencia de masa, etc; en esta se investiga cómo se comporta la celda con el aumento de la temperatura y dimensiones [172], se encuentra que al aumentar la temperatura disminuye la eficiencia en un electrodo pequeño, pero en un electrodo más grande este aumento en la temperatura mejora el comportamiento de la celda por el aumento en la cinética, etc.

Se evalúa un modelo donde se tienen en cuenta el transporte de las especies, el flujo de fluidos y las reacciones electroquímicas [173], se compara entre dos diseños de celda y se encuentra el paso de gases a través de la membrana por mecanismos difusivos y convectivos, además de las pérdidas óhmicas por los diferentes componentes de la celda. Se hace el modelo de una sistema para la fotoelectrólisis usando vapor de agua, la

cinética electroquímica, la conductividad de la membrana y el paso de producto a través de la membrana; se determina las medidas óptimas para la operación de la celda teniendo el menor paso de gases y bajas pérdidas óhmicas [174].

Se examina las variaciones en el comportamiento de la celda PEC por los cambios de la irradiación durante el día y en las estaciones además de la temperatura de operación [175], permitiendo observar cómo las dimensiones del dispositivo, el electrolito y el uso de concentradores solares afectan la eficiencia de la operación.

También existen modelos que se concentran en el semiconductor, teniendo en cuenta la interfase electrolito/solución e incluyendo las diferentes formas de recombinación [176] permitiendo predecir las curvas corriente potencial al variar parámetros como la velocidad de transferencia de hoyos en la superficie, factores de recombinación, etc., determinando así cuáles son los que más afectan la operación de la celda.

Se explora el uso de una celda sin membrana, investigando las pérdidas de potencial en el electrolito y el electrodo, se tiene en cuenta la cinética en el electrodo, la ley de ohm y la transferencia de masa en el electrolito [177]. Encontrándose valores de eficiencia similares a los experimentales y que las mayores pérdidas de eficiencia se dan por los gradientes de pH en la superficie del electrodo.

2.3 Pruebas

La EIS se usa para estudiar las resistencias de transferencia de carga [178], para las reacciones de transferencia de protones cuando se trata del cátodo, además de ver cómo cambian las resistencias después de agregar capas de catalizador o de bloqueo; se usa el diagrama Nyquist y un circuito equivalente para ajustarlo donde, por ejemplo, se tienen resistencias en serie que dan cuenta de los contactos y cables, esta resistencia está conectada en serie a una resistencia que describe la cinética de transferencia de electrones recombinándose con los estados superficiales o especies en la solución, está conectada en paralelo a una capacitancia que da información de los mecanismos de acumulación de carga en la interfase semiconductor/solución [16], [92], [101], [179], permite identificar si OER procede a través de un estado de media banda [105], ayuda a explorar el rol de la conductividad eléctrica en la interfase y la transferencia de carga, se

presentan dos diagramas diferentes con lo cual se ajustan parámetros, uno durante iluminación y otro en la oscuridad [69]. Mediante diagramas Bode-fase se puede encontrar el tiempo de vida de la recombinación [180]; la EIS permite determinar cómo cambian las resistencias del electrodo al doparlo, utilizar catalizadores, capas protectoras, etc.

Un ejemplo del uso de EIS es la investigación de la electrólisis de agua usando $Pt/CaFe_2O_4$ como fotocátodo [181], se desarrolla un modelo que representa la interfase semiconductor/solución, incluyéndose las capacitancias de la región de carga, estados superficiales y la capa Helmholtz, es consistente con los datos experimentales y se encuentra que la mayor parte de las recombinaciones se da en el bulto.

La gráfica Mott–Schottky permite encontrar el potencial de banda plana [86], [113], [182], [183], y la densidad de donadores [86], [182] [183], la pendiente de esta gráfica nos indica si se trata de un semiconductor tipo p o n [182], el potencial de banda plana permite determinar la profundidad del nivel de Fermi en la banda prohibida, valores más negativos de potencial de banda plana comparado con otros asegura mayor campo está disponible para que los fotogenerados se separen a un potencial menor al de banda plana. En un semiconductor tipo n un movimiento negativo del potencial de banda plana corresponde a la disminución de la energía libre para la transferencia de carga y el incremento de energía libre por el cambio del proceso recombinación. Valores grandes del potencial de banda plana para un fotocátodo, permiten una mayor depleción de la banda lo que contribuye a la separación de los fotogenerados [184].

Se usa Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) para investigar los mecanismos fotocatalíticos de oxidación de agua en nanocables de rutilo TiO_2 tratados con Hidrógeno [185], Se encuentra que la fotooxidación de rutilo es el resultado de la transferencia de huecos desde la banda de valencia en lugar de huecos atrapados, la mejora en las propiedades de transporte en lugar de las diferencias en las distribuciones de estados de trampa son las bases de un comportamiento superior.

Mediante XPS se investiga cómo cambia los estados químicos superficiales por ejemplo la composición de 3C-SiC tipo p a diferentes potenciales en H_2SO_4 [186], en este se

encuentra que a potenciales de entre 1.5 y 4 V se oxida formándose SiO_x , CO_2 , CO , etc, entre -3.6 a 1.5 V no se presenta oxidación.

2.4 Síntesis

Existe diversidad de métodos para fabricar el fotoelectrodo, uno de los pasos es fijar el material sintetizado para procesos posteriores al contacto eléctrico el cual puede ser un TCO.

Se tiene métodos como recubrimiento por centrifugación en donde se utiliza una velocidad de giro para lograr una capa uniforme, un problema es el desperdicio de material, se ha usado para hacer una capa de $BiVO_4$ [60], $PbMoO_4$ o $C@PbMoO_4$ [155], zinc [4], pasta de TiO_2 , capa de perovskite [141], $CoSe_2$ nanoestructurado [122], NiO_x [125], $\alpha - Fe_2O_3$ [144], [187], $CoFe_2O_4$ [110], capa de TiO_2 [188], capa delgada de óxido de grafeno hidrogel [189], zinc acetato etanol [190] $Zn(CH_3COOH)_2$ [191], hematita sobre $Ti - Nb$ [192], capa delgada y compacta de TiO_2 [111], capa de WO_3 [113], también se ha utilizado el revestimiento anti-rotación para $CH_3NH_3PbI_3$ [78], TiO_2 [158].

Doctor blading consiste en usar una cuchilla para remover el exceso de material y que quede de un espesor específico, ejemplos del uso de la técnica son TiO_2/rGO [193], capa de TiO_2 [138], [194], NiO [195], otras técnicas usadas son impresión de pantalla de WO_3 [148], TiO_2 [111], [139], [194], pintura por cepillo de WO_3 [148], recubierto por inmersión de IrO_2 [57], capa de óxido de grafeno [196], $FeS_2 NC$ [90], NiO_x , CoO_x [109], $g - C_3N_4/Ti - Fe_2O_3$ partir de sus componentes [197], Nafion® [167], $Ni(OH)_2$ [13], $BiVO_4$ [85].

Otro método para la síntesis de los electrodos es sol-gel, es usado para ZnO [198], $Ni:ZnO$ and $Cr:ZnO$ [199], película delgada de $\alpha - Fe_2O_3$ [187], película delgada de TiO_2 [182][90], partículas coloidales de IrO_x [57], NiO_x [116], $CaFe_2O_4$ [181]

Hidrotermal se usa para fabricar un arreglo de nanobastones de ZnO [68], arreglo de nanoplacas WO_3 [179], $TiO_2 NWrs$ y $TiO_2 NShts$ [82], $TiO_2 NWAs$ [13], [101], [200], [201], $3D rGO - TiO_2$ hidrogel [202], $ZnO NWs$ dopado con Co y N [4], $NiS_2 NPs$ [195],

TiO_2 NRAs [138], hematita NRAs [141], $CoSe_2$ NRs [122] poner Pd QDs en TNTAs [11], nanocubos de $SrTiO_3$ dopado con Cr [163], ZnO ramificado NWAs [72], nano cristales de TiO_2 [86], ZnO NWs [134], capas en forma de placa WO_3 [203], [204], Bi_2S_3 a partir de Bi_2WO_6 [203], MoS_2 [135], nanoestructuras jerárquicas de CdS ramificadas [87], WO_3 NSAs [205], ZnO NRAs [74], [191], [206], Co-basado doble hidróxido en capas [88], nanopartículas ultrafinas de $CoFe_2O_4$ [110], arreglo de ZnO [183], $Si@CoSe_2$ MWs a partir de $Si@Co(OH)_2$ [152], bulto- MoS_2 [207], Rutilo NRs [208], ZnO NRs [92], [209], [73], grafeno QDs a partir de GO [92], $FeOOH$ [113], $CuInS_2$ [196], TiO_2 NRs [95], Nanoarquitecturas CdS similares a las flores [210], TiO_2 NRs [158], TiO_2/rGO a partir de TBT/GO [193], CdS NRs [168], nanobastones ramificados de ZnO [211], capas de TiO_2 [60].

Se utiliza electrodeposición para fabricar Fe_3O_4 dopado con Co ($Co_xFe_{3-x}O$) [212], con esta técnica se logra controlar la cantidad de dopado, el espesor de la capa y la orientación de crecimiento mediante el potencial aplicado, el tiempo de depositación y los sustratos respectivamente, se encuentra que la mejor orientación es (110), y disminuyen los sobrepotenciales al aumentar la cantidad de Co. Otras sustancias que se pueden electro-depositar son Co – Pi [60], [95], [98], [110], $BiVO_4$ tipo punto [16], $Ni(OH)_x$ [213], rGO [184], nano-partículas de CdS y nano-partículas CdSe [138], Cu_2O [84], [132], [133], [144], [156], [214], $FeOOH$ [98], [117], [146], $Cu(OH)$ [84], Co – Bi [117], Pt [128], [215], [131], [216] monopétalos de $\alpha - Fe_2O_3$ [85], Ni – Mo [146], capa de CdS [167], Ti – $Fe(OH)_3$ [197], Bi metálico [88], Cu_2O dopado con Zn [217], Cu NR [211], BiOI [17], [218], [114], $CuInS_2$ [130], $NiFeO_x$ [142], $\alpha - Fe_2O_3$ [219], WO_3 [104], carbón QDs [209], Ni – Bi [114], ZnO NRAs [112], Eu_2O_3 [112], NiO_x [142], $NiFeO_x$ [142].

Una vez que se tiene el fotoelectrodo se puede realizar la depositación de un catalizador mediante fotoelectrodeposición la cual permite que el catalizador se deposite en los sitios activos del semiconductor aumentando el comportamiento. Se ha usado para la síntesis de $\alpha - CoMoS_x$ [123], $\alpha - MoS$ [123], $NiFeO_x - Bi$ [218], Co – Pi [6], [85], [100], [101], MoO_xS_y , MoO_x [151], $NiOOH/FeOOH$ [104], [147], Pt [129], [133], [220], Ni – Mo [118], MoS_x [119], NiO_x [142], $FeNiO_x$ [142], RuO_x [133], MoS_2 [94].

Deposición química de vapor se usa para sintetizar TiO_2 [57], SnO_2 NWs [93], CdS [101], deposición química de vapor mejorado por plasma para SiO_2 [151], $a-Si:H$, $\mu c-Si:H$ [221], hematita [81], $a-Si$ [118], diodos $a-Si$ p-i-n [216], deposición química de vapor mejorado por plasma por radio frecuencia para celdas solares para TF-Si [145], celdas solares de capa delgada de Si [222], deposición química de vapor asistida por aerosol para CdS y $CdS-ZnS$ [83], deposición química de vapor asistida por aerosol dirigido por campo eléctrico para Mn_2O_3 , $\alpha-Fe_2O_3$, NiO y CuO [180].

Anodización se utiliza para $Zr-doped Ti-Nb-O$ NTAs [192], TiO_2 NTAs [96], [163], [223], ZnO NTs [224], TNTAs [225], $Cu(OH)$ NWs, [156], Ta_2O_5 NRs [100], TiO_2 NTs [226], Cu_2O , $Cu_2O/Cu(OH)_2$ y $Cu(OH)_2$ [84], TiO_2 NTAs [71], $\gamma-CuI$ [227], InP NPs [55], Ta_2O_5 [213]. Un ejemplo de cómo las condiciones de depositación intervienen en el comportamiento de la celda PEC, para la síntesis de $\gamma-CuI$, se investiga cómo cambia la estructura y la corriente al cambiar el potencial de la anodización y la concentración del electrolito (KI) [227], dando los mejores resultados a bajos potenciales, además se demuestra que el cambio de potencial y la concentración de KI afecta el dopado con yodo.

Se propone usar electrohilado para la síntesis de hematita [228] lográndose nanofibras, se prueban diferentes concentraciones de solvente, velocidades, distancia, tiempo, temperatura de recocido. También se ha propuesto el uso de ultrasonido para exfoliar MoS_2 y lograr crear nanohojas que aumentan la actividad catalítica del MoS_2 [207].

Se ha sintetizado FeS_2 mediante el método de solvotérmico, lográndose Nanopartículas que se ajustan mediante las concentraciones de $Fe(CH_3COO)_2$ y azufre [229], también se ha sintetizado por el método solvotérmico $nanoWO_3$ [125], Cu_2ZnSnS_4 NWs [230], $C@PbMoO_4$ [155]. Se puede usar métodos electroforéticos para sintetizar WS_2 [231], $LaTiO_2N$ [109], $La(Ta, Nb)O_2N$ [99], rGO [71], Au [71], nitruro de carbono gráfico unido a grafeno [200].

SILAR es usado para fabricación de capas de CdS [57], [232], capas de $CdSe$ [57], [136], CdS QDs [91], [93], [111], $CdSe$ QDs [111], CdS NPs [231], Bi_2S_3 [203], ZnS [5], PbS QDs

[182], $Zn_xBi_2S_{3+x}$ QDs [204], también se utiliza con la ayuda de sonificación para la fabricación de *PbS* and *CdS* QDs [225].

Deposito químico por baño fue usado para la síntesis de capa de *CdS* [97], [129], *CdSe* [57], [87], *FeOOH* NRAs [107], In_2S_3 [130], *CdS* [68], [147], $NanoCu(OH)_2$ [125], *CdSe* NPs [73]. Evaporación de haz de electrones se usa para la síntesis de *Pt* [139], [194], WO_3 NRs [16].

Pirólisis de pulverización es usado para síntesis de una película delgada de WO_3 [146], capa compacta de TiO_2 [140], [141], películas delgadas nanoestructuradas de *CdS* [233], películas delgadas $CuWO_4$ [105]. pulverización catódica para *CuO* [234], TiO_2 [216], *Ti* [52], pulverización catódica por magnetron de radio frecuencia para capa delgada de TiO_2 [166], capa de *ZnO* [73], [92], *Mo* [147], TiO_2/SiO_2 [139], *Ti* [106], *TiC* [82] pulverización catódica por magnetron de pulso DC para *Mo* y *Pt* [235] pulverización catódica reactiva para WO_3 NRs [137], capa de $NiCo_2O_4$ [154], Ni-Fe [154]. pulverización catódica por DC para una capa de *Cu* [156], pulverización catódica reactiva por radio frecuencia para TiO_2 [129], pulverización catódica por magnetron para TiO_2 [12], RuO_2 [12], *ZnO* [236], capa de *Al* [151].

Deposición por pulso laser para una capa de TiO_2 [235], deposición epitaxial metalorgánica en fase de vapor para *InGaN* [157], autoensamblaje inducido por evaporación del disolvente para $CoMnO@CN$ [164], Deposición no electrolítica de *Pt* NP [178], [237], capa tampón de *CdS* [128].

Después de la síntesis propiamente dicha, se pueden cambiar propiedades mediante procesos como recocido con lo cual se logra pasar de amorfo a cristalino [105], [223], es usado después de procesos como anodización para pasar de *FeOOH* a hematite [61], [98], se tiene además que el tiempo de recocido y la temperatura influyen en la morfología [179] en este caso se muestra que nanoplacas de WO_3 se logran solo a temperatura de 500°C, la temperatura cambia la morfología del TiO_2 pasando de un nanotubo a nanopartículas [226] y cambia la estructura cristalina de *anatase* a *rutile* a temperaturas de 550°C aumentando el contenido de *rutile* al aumentar la temperatura.

También la calcinación para lograr pasar de $Ni(OH)_2$ a NiO [195], de $Cu(OH)_2$ a CuO [84].

Ataque químico mediante ácido es un método simple de bajo costo para alterar las características superficiales, además aumenta el área superficial en los óxidos semiconductores, sin embargo se debe usar de forma controlada por que podría dañar la capa, por lo que es importante optimizar el tiempo y la concentración del ácido [198], Se utiliza $AgNO_3$ y HF como agentes para realizar etching sobre Si, dando lugar a nanoestructuras porosas en tiempos menores que 120 min y nanocables en tiempos mayores [238], se usa HF y HCl para el ataque químico sobre nanobastones de TiO_2 , después de 5h se logra transformar en nanotubos [138]. Ácido acético, fórmico, succínico, tartárico, ortofosfórico, sobre ZnO obteniéndose los mejores resultados al usar ácido fórmico y succínico [198].

Para la capa protectora se usa depositación de capa atómica para ZnO [77] [132], TiO_2 [6], [81], [91], [126], [132], [156], [239], Al_2O_3 [132], [142], $Al:ZnO$ [156], NiO [52], ALD térmico para TiO_2 y $Al:ZnO$ [133].

3. Parte experimental

3.1 Equipos

Para llevar a cabo los experimentos se emplean:

- Potenciostato Bas 100 B para lo que tiene que ver con voltametría cíclica, voltametría de barrido lineal lento y potencial constante.
- Potenciostato/galvanostato Versastat 3 para las pruebas de impedancia y de circuito abierto.
- pHmetro Crisom 507, calibrado regularmente con soluciones buffer 7.02 y 4.00 a 20 °C.
- Cortador de vidrio Ubermann.
- Balanza electrónica digital de precisión vibra HT, precisión de ± 0.0001 g.
- Baño ultrasónico Elmasonic E 35 H
- Plancha de calentamiento Thermo Scientific
- Agitadores magnéticos
- Termómetro brixco
- Mufla terrígeno
- Balón volumétrico de 25 mL ± 0.04 y 10 mL ± 0.025
- Lampara Sylvania led jeta eco 20 W
- Fototransistor
- Calentador Polystat modelo 1252-00

3.2 Electrodo, celda de trabajo e iluminación.

Como electrodos se usan, un electrodo de referencia Ag/AgCl/NaCl (3 M), modificado para este trabajo con una punta de cerámica y una doble juntura de NaSO₄ (Figura 3-1), todos los valores que se dan en este texto estarán contra este electrodo de referencia, un contra electrodo de platino y como electrodo de trabajo los fotoánodos fabricados y un electrodo de platino de área definida para comparación

En la experimentación se usaron 3 clases de celdas electroquímicas una con chaqueta que permite el control de la temperatura, una celda convencional del equipo BAS y una

celda fabricada con una ventana de cuarzo para garantizar el paso de la luz; no cuenta con control de temperatura se espera que por la distancia y el tipo de iluminación no se tengan cambios significativos de temperatura. Esto se muestra en la Figura 3-2.



Figura 3-1. Referencia de Ag/AgCl 3M NaCl y doble juntura.



Figura 3-2. Celda usada para las pruebas con iluminación.

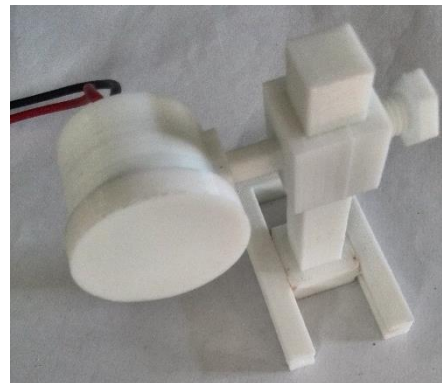


Figura 3-3. Sensor de irradiación.

Para la iluminación se usa luz blanca con una lámpara Sylvania led jeta eco 20 W, y para medir la intensidad de la luz se utiliza un sensor fabricado usando un fototransistor (Figura 3-3) que permite tener resultados reproducibles; siempre a menos que se diga lo contrario se usa una irradiación de aproximadamente 100 mW/cm^2 .

3.3 Reactivos y procedimientos experimentales

Como reactivos se usaron

- FTO depositado por una cara de 50 mm x 50 mm x 2.2 mm con una resistencia superficial de $\sim 7\Omega/cm^2$
- Urea en polvo $\geq 98\%$
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O \geq 99\%$
- $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \geq 98\%$
- $VOSO_4 \cdot xH_2O \geq 97\%$
- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \geq 98\%$
- $NiSO_4 \cdot 6H_2O \geq 99\%$
- Acetato de sodio $\geq 99\%$
- $NaOH \geq 99\%$
- H_2O_2 30%
- HNO_3 65%

3.3.1 Preparación del electrodo de trabajo

El vidrio con FTO se cortó a un tamaño aproximado de 1.25*1.67 cm, para lograr cortes limpios se usa queroseno. El vidrio se limpia a temperatura ambiente usando acetona y etanol 1:1 %V/V en ultrasonido durante 10 min y después en una mezcla de ácido sulfúrico peróxido de hidrógeno 7:3 %V/V también durante 10 min, al final se lava con agua destilada en abundancia para quitar posibles residuos y se deja secar en el ambiente; luego se utiliza cinta de teflón para definir un área exacta (0.67 cm²) y una cinta de cobre para conectarla eléctricamente, esto se muestra en la Figura 3-4.

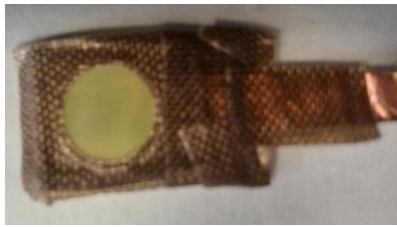


Figura 3-4. Electrodo de trabajo.

La preparación de los electrolitos para la síntesis se hace de la siguiente manera:

-NiOOH

Se preparan soluciones de $NiSO_4$ 0.1 M usando agua destilada, luego se ajusta el pH de la solución entre 6.5 y 7.2 usando NaOH, se utiliza el termostato a una temperatura de 70°C para la depositación y se purga con helio, y se deposita a 1.217 V hasta alcanzar 0.080466 C, mientras se agita suavemente. El procedimiento cambia ligeramente cuando se va a depositar sobre el fotoánodo debido a que en este caso se hace uso de fotoelectrodepositación que permite la depositación en sitios activos del material dando mejores resultados, para esto se utiliza el mismo montaje solo que a temperatura ambiente de aproximadamente 24°C, se fija un potencial igual al circuito abierto del fotoelectrodo en la oscuridad y se ilumina con aproximadamente 1mW/cm² de luz, hasta que pasen aproximadamente 0.0147521 C y luego, en la oscuridad se utiliza el mismo potencial 1.217 V por 1 min para dar una capa más homogénea. Se lava con agua destilada [240].

- $BiVO_4$

Se agrega $Bi(NO_3)_3$ 10mM en una solución de $VOSO_4$ 35 mM y se lleva a un pH menor a 0.5 usando ácido nítrico concentrado; es importante no llevarlo a un pH muy bajo puesto que afectará los pasos posteriores. Se agregan acetato de sodio 2 M el cual sirve de estabilizante del Bi(II), con esto el pH sube a ~5.1, por lo que se ajusta en 4.7 utilizando HNO_3 , se purga con helio y luego se deposita a 70°C y 1.917 V por 5 min, mientras se agita suavemente, se lava con agua destilada al final, se retira la cinta y se lleva a calcinación a 500°C en aire por 5 hora utilizando una rampa de 2°C por minuto. Luego se disuelve el exceso de V_2O_5 que se forma en KOH 1 M con agitación durante 30 min [241].

- $ZnFe_3O_4$

Primero se deposita FeOOH, se prepara la solución de $FeSO_4$ 0.1 M en agua destilada, se purga con Helio y igualmente como va sobre el $BiVO_4$ se pone a un potencial igual al del circuito abierto en la oscuridad, se ilumina con $1mW/cm^2$ y se agita suavemente durante la depositación pasando entre 65 y 70 mC/cm^2 y después se utiliza un potencial de 1.217 V durante un minuto, se lava con agua destilada se retira la cinta y se añade sobre la muestra una pequeña cantidad de $Zn(NO_3)_2$ 0.5 M entre 0.05 a 0.1 mL de tal manera que cubre toda la superficie, se lleva a calcinación a 550 °C durante 5 horas, luego se sumergen en NaOH 1M 45 minutos a una temperatura de 33°C y se lava con agua destilada [17].

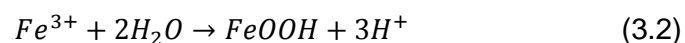
-Hematita

Es muy parecido al anterior, pero en este caso se deposita directamente sobre el vidrio, primero se deposita FeOOH, se prepara la solución de $FeSO_4$ 0.02 M en agua destilada, se purga con helio y se lleva a una temperatura de 75°C y se deposita a 1.217 V por 8 minutos mientras se agita suavemente, Se lava con agua destilada y se deja secar, se lleva a calcinación a 650 °C por 1 h y después 750 °C por 20 min con una rampa de 2°C por minuto [242].

-Depositación

Se utilizará electrodeposición, al contrario de la forma normal donde se reduce en la superficie, en este caso se oxida y pasa a ser una especie insoluble que se precipita en la superficie del electrodo,

En el caso del FeOOH el pH es muy importante debido a que la especie producida es insoluble en pH ácidos [243].



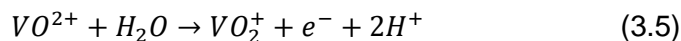
$$\log[Fe^{3+}] = 4.84 - 3pH \quad (3.3)$$

En el caso en el que se utiliza luz, los hoyos son los encargados de oxidar, la primera ecuación cambia por [17]



Por lo mostrado anteriormente no se puede controlar el espesor de la capa solo con la corriente, debido a que la reacción que involucra el intercambio de cargas con el electrodo solo genera el ion que después reacciona con el medio y se depositará en la superficie, por lo que también son importantes el tiempo, la temperatura, etc.

Para el del $BiVO_4$, es un poco más complicado, el Bi(III) es soluble a pH menor a 2 y no se puede formar capas del material a pH mayores a 5 porque el V(IV) se precipita de la solución [241]. En forma más exacta, en la solución se ponen iones Bi^{3+} y V^{4+} , y durante la depositación anódica el ion VO^{2+} es oxidado a iones V^{5+} se coprecipita con el Bi^{3+} para formar un depósito de Bi-V-O amorfo como se muestra en las ecuaciones [244]:



Para formar el óxido y una estructura cristalina se utiliza calcinación después de la depositación.

3.3.2 Pruebas

Para la fase experimental se preparan soluciones de NaOH 0.1 M, NaOH 0.1 M + Urea 0.33 M, NaOH 0.1 M + orina, y NaOH 0.1 M + H_2O_2 0.5M se realizan las pruebas en cada una de estas; para el caso del poder catalítico se compara el NiOOH depositado sobre el FTO con un electrodo de platino y se mide la cinética en cada uno de estos medios. Se prueban los electrodos en cada una de sus etapas es decir $FTO/BiVO_4$, $FTO/BiVO_4/NiOOH$, $FTO/BiVO_4/ZnFe_3O_4$ y $FTO/BiVO_4/ZnFe_3O_4/NiOOH$ y en hematita para medir

los cambios con cada uno de estos y sacar conclusiones de posibles mejoras futuras, la hematita al no degradarse se utiliza como referencia. Se usó la celda de elaboración propia con un vidrio de cuarzo y en esta se hicieron todas las pruebas necesarias. Para las pruebas propias del electrodo se usa un buffer de fosfato 0.5 M a un pH de 7 en la celda de cuarzo.

Las pruebas que se realizan son voltametría cíclica y análisis Tafel con los catalizadores, voltametría de barrido lineal en la oscuridad y en la luz además con encendido y apagado de la luz, potencial constante con encendido y apagado de la luz, potencial de circuito abierto, EIS y Mott-Schotcky con los fotoelectrodos, estas últimas tres son para probar los electrodos y se hacen en el buffer.

4. Resultados

Debido a las condiciones con las que se trabajó se supone una eficiencia faradaica del 100%, es decir toda la corriente medida está ligada a la producción de hidrógeno, con esto un aumento en la corriente significa un aumento en la producción de hidrógeno.

Para hacer menos saturadas las gráficas se utiliza las siguientes simplificaciones para los diferentes semiconductores $BiVO_4$ (B), $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ (BZ), $BiVO_4/NiOOH$ (BN), $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ (BZN) y $\alpha - Fe_2O_3$ (F).

4.1 Voltametría cíclica

Para estudiar un posible mecanismo de la reacción se hace uso de la voltametría cíclica, la cual nos permite ver posibles intermediarios de las reacciones, se puede observar en el inserto de la Figura 4-1 a) con el NiOOH cuando no hay urea, se presenta un pico que corresponde al cambio de oxidación del níquel, cuando la urea está presente, la corriente continua creciendo por lo que puede suponerse que el NiOOH cataliza la reacción de oxidación de urea; en el caso de la orina, el NiOOH no parece mostrar la actividad catalítica que muestra con la urea, esta actividad catalítica se revisará mediante el estudio de la gráfica de Tafel. Un caso similar se observa en el platino, cuando no hay urea se observa una corriente asociada a la formación de un hidróxido de platino en un potencial de 0 V, en ese potencial cuando la urea está presente se observa una corriente mayor que se mantiene. En el caso del NiOOH se observa que la reacción catódica para la generación de hidrógeno es mucho menor cuando se tiene urea comparada con NaOH por lo que se puede decir que existe adsorción de la urea, que podría deteriorar la actividad del catalizador eventualmente. En el platino con la orina se observa cómo la corriente crece desde un potencial menor mostrando buenos resultados, pero al aumentar el potencial no se observa reacción hasta potenciales mucho mayores.

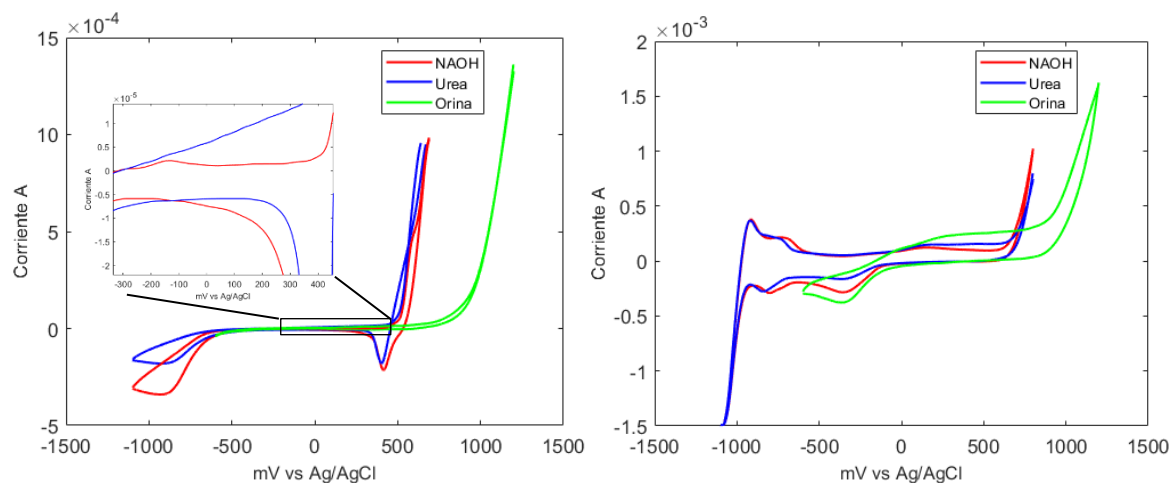


Figura 4-1. Voltametría cíclica de NaOH, urea, orina a 50 mV/s sobre superficies de: a) NiOOH y b) Pt.

4.2 Tafel

En la Figura 4-2 se muestra el diagrama de Tafel para el Pt y el NiOOH. Para el NiOOH se observa que la corriente de intercambio es mayor, los valores de la corriente de intercambio y la pendiente de Tafel se muestran en la Tabla 4-1, el platino presenta pendientes menores tanto para el NaOH como para la urea indicando que a altos potenciales el aumento de la corriente será mayor, siendo un mejor catalizador cuando se opera a altos potenciales, sin embargo las celdas PEC operan a bajas corrientes debido a la densidad de energía que se obtiene del sol, por lo que podría ser más útil tener una mayor corriente de intercambio. Para el caso del NiOOH en la orina presenta una pendiente menor y una corriente de intercambio mayor por lo que es catalíticamente más activo comparado con el Pt.

Tabla 4-1. Constantes cinéticas para los electrodos

Medio	Pt		NiOOH	
	b (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)	b (mV/dec)	i_0 (A/cm ²)
NaOH	59.9419	1.9273×10^{-6}	142.5283	2.1801×10^{-4}
Urea	38.6213	1.6557×10^{-7}	397.9269	2.5490×10^{-4}
Orina	1.3814×10^3	3.4930×10^{-5}	316.1445	2.2077×10^{-4}

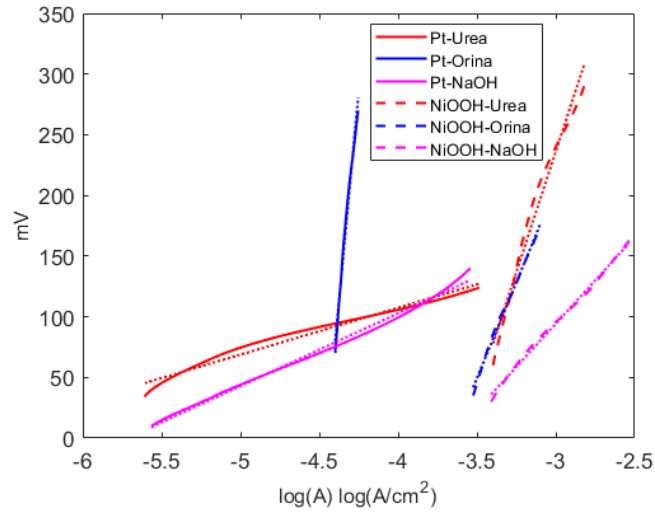


Figura 4-2. Diagrama de Tafel para el Pt y el NiOOH en presencia de NaOH, urea y orina a 0.04 mV/s.

4.3 Dirección de la iluminación

En la Figura 4-3 se observan los semiconductores al ser iluminados de forma trasera y delantera, esto nos permite identificar cómo es el comportamiento de los diferentes transportadores (electrones y hoyos); cuando se ilumina de forma delantera los electrones deben recorrer una mayor distancia, caso contrario con la iluminación trasera, en este caso tanto para el $BiVO_4$ (Figura 4-3 a)) como para $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ (Figura 4-3 b)) se presenta una mayor fotocorriente al iluminarse de forma trasera, lo que nos indica que presenta un lento transporte de electrones como se encuentra en la literatura [50] [245], en la parte c) se muestra para la hematita, no se tiene una diferencia significativa entre la iluminación frontal y trasera por lo que el espesor que tiene la muestra es menor que la longitud de difusión de los hoyos los cuales se han encontrado que limitan el proceso [50].

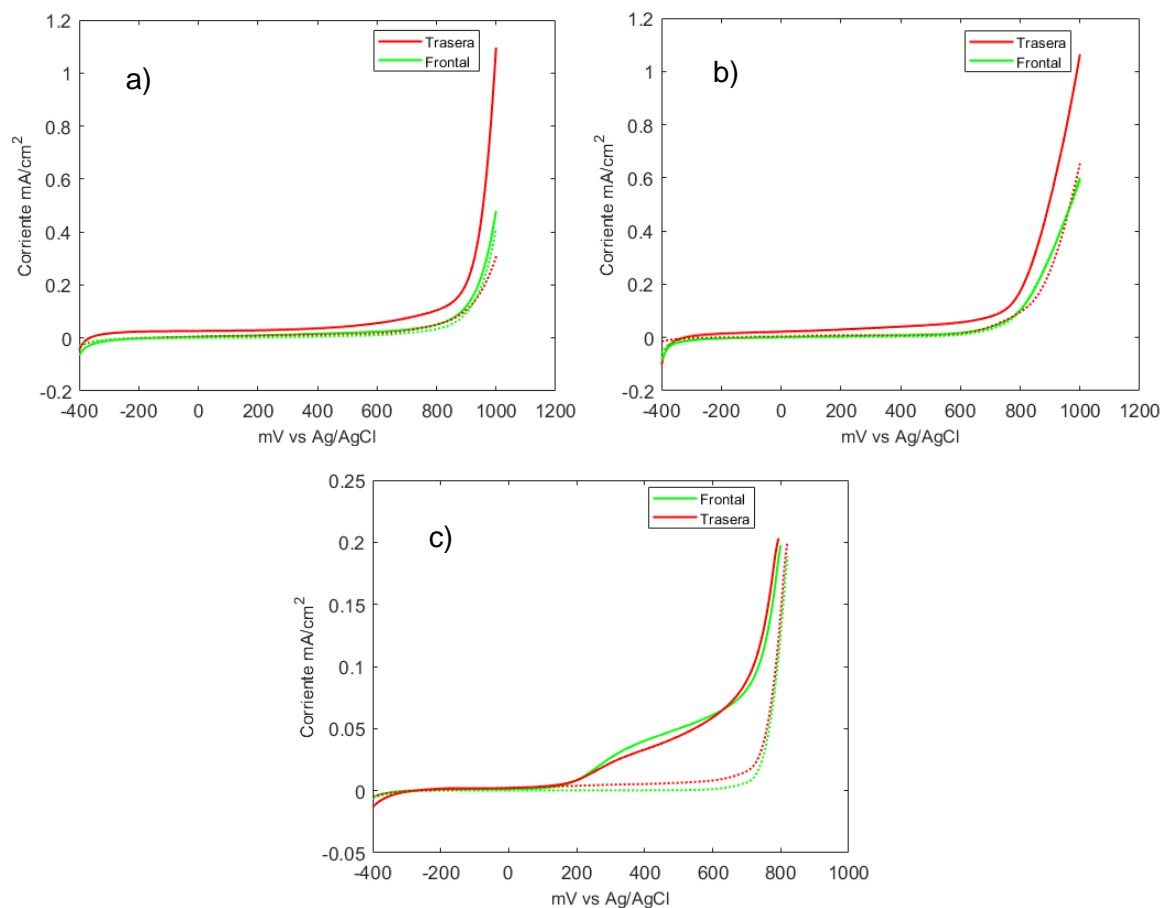


Figura 4-3. Iluminación trasera y Frontal (línea punteada es la corriente en la oscuridad) en un medio de 0.1 M NaOH sobre superficies de: a) BiVO_4 , b) $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ c) $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

4.4 Voltametría lineal y constante

4.4.1 NaOH

La prueba de voltametría lineal en NaOH con los diferentes semiconductores se muestra en la Figura 4-4 a). Se observa que el potencial de inicio en el electrodo de BiVO_4 es mucho menor que con la hematita, pero después de esto no crece, este bajo potencial de inicio puede ser por la degradación del material que aporta corriente, esto porque aun en la oscuridad se tiene una corriente mayor comparada con la que presenta la hematita, el

cual es estable en este medio, teniendo una corriente definida de casi cero antes de que inicie la reacción.

Tanto en el $BiVO_4/NiOOH$ como en el $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ se observa un pico en la corriente que luego aumenta, este pico se ha encontrado que corresponde al níquel cambiando de estado de oxidación para comenzar a catalizar la reacción [102].

Debido a que el catalizador aumenta la corriente en la oscuridad y ocasiona que se dé la reacción en potenciales menores se puede decir que es efectivo para la reacción, pero no causa un aumento significativo en la fotocorriente, esto nos indica que la principal recombinación en los electrodos podría no ser superficial sino interna, se analizará en detalle más adelante.

Si se compara el $BiVO_4$ y el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ se puede ver que la corriente en la oscuridad es menor con el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, para este pH el potencial de Nernst para la reacción de oxígeno es de 0.281 V, en un potencial menor no se trata de una reacción con el medio y como se purga la solución con helio, las reacciones que se dan deben ser del mismo electrodo; Entonces para el $BiVO_4$ la corriente en la oscuridad aumenta en un potencial menor y en consecuencia el semiconductor se degrada en mayor medida, para el caso del $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ la corriente en la oscuridad es menor, por tanto el semiconductor sobre el $BiVO_4$ lo protege del medio, no obstante aún existe la degradación; el $ZnFe_2O_4$ parece presentar una mejor actividad catalítica debido a que la reacción del oxígeno comienza en un potencial menor (parte exponencial) y aumenta de forma más rápida. En iluminación se tienen aumentos más significativos con el $BiVO_4$ aunque esto puede ser porque la reacción de descomposición se incrementa por la luz, no toda la corriente medida es por la reacción con el medio, para el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ el potencial de inicio en iluminación es menor y puede deberse a un cambio en la estructura electrónica puesto que, como se ha encontrado, forman una juntura tipo II [17]. Cuando se agrega el catalizador se observa que tanto en la oscuridad como en la luz la reacción empieza a un potencial menor, se puede decir que el catalizador es efectivo, si bien la fotocorriente es menor, puede ser que disminuye la reacción de descomposición del semiconductor o aumenta la recombinación interna del semiconductor, puesto que en la interfase

semiconductor catalizador se pueden tener defectos que afectan el proceso, el cambio se observa en ambos materiales con catalizador.

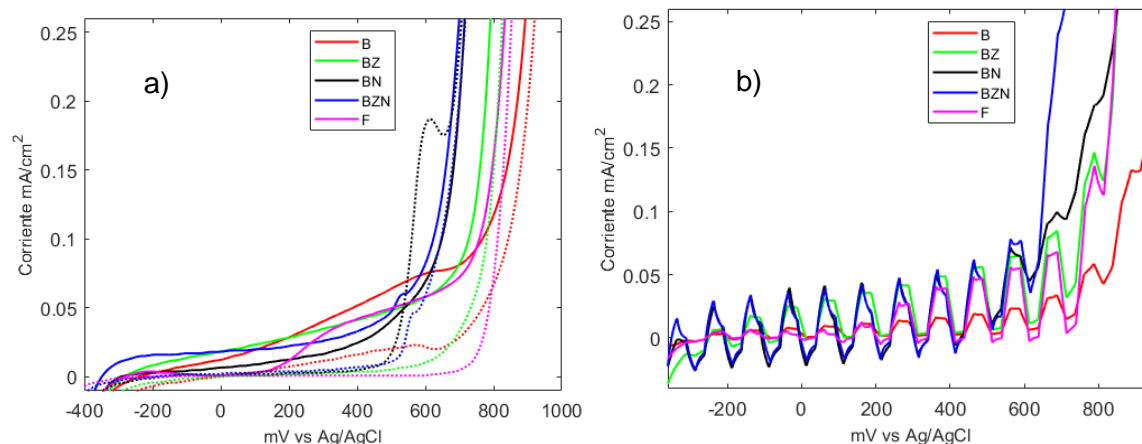


Figura 4-4. Voltametría lineal de 0.1 M NaOH a 5 mV/s del electrodo de trabajo a) corrientes en la luz (línea sólida) y en la oscuridad (línea punteada). b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.

A diferencia del $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiOOH}$ el $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}$ en la oscuridad tiene mayor corriente y un cambio de oxidación más notorio que sobrepasa la corriente en iluminación, en cambio, en el $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiOOH}$ la corriente en iluminación siempre es mayor y se puede ver el cambio de estado del níquel en ambas de la misma manera.

Con la hematita, que es estable en el medio, la corriente en la oscuridad es plana hasta que empieza la reacción, si bien el potencial de inicio tanto en la luz como en la oscuridad no es tan bajo como en los otros por lo cual podría ser útil el uso de un catalizador.

En la Figura 4-4 b) se observa que con el catalizador se tienen grandes transitorios, este fenómeno se cree que no es causado por la dificultad de transferencia de hoyos al medio debido a que sin catalizador los transitorios no son tan marcados; cuando se hace una revisión se encuentra que el NiOOH cambia de estado cuando se da la reacción a Ni(OH)_2 esto crea una nueva interfaz donde los hoyos fotogenerados se acumulan causando los transitorios, se ha encontrado que una solución es disminuir el espesor del catalizador [102], siendo importante investigar si el nuevo espesor puede proteger el BiVO_4 de la corrosión.

En la Figura 4-5 se presenta la gráfica J-t a voltaje constante de 500 mV de los diferentes fotoelectrodos en NaOH con encendido y apagado de la luz, se puede ver que el $BiVO_4$ presenta las mayores corrientes en la luz pero no logra alcanzar el estado estacionario en los 50 segundos que se dan y en cada parte sucesiva disminuye la corriente, en consecuencia parece existir una degradación del mismo, para la hematita se muestra bastante estable reproduciéndose en lo que dura la prueba, aunque el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ da mucho menor en este caso se muestra más estable que el $BiVO_4$, cuando se usa catalizador se ve una mejoría en la estabilidad del $BiVO_4$, y un pequeño aumento en la corriente con respecto al $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, pero no se logra determinar que sucede en este caso.

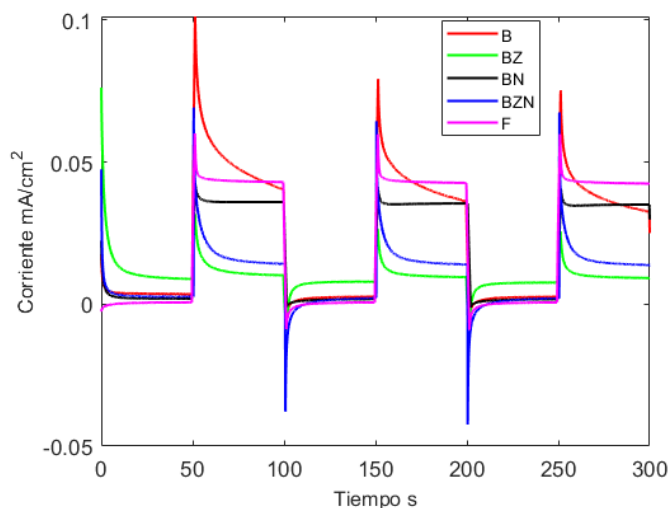


Figura 4-5. J-t a 500 mV vs Ag/AgCl de 0.1 M NaOH del electrodo de trabajo con encendido y apagado.

4.4.2 Urea

En la Figura 4-6 a) se observa para el $BiVO_4$ que la corriente en la oscuridad es mucho menor que con el NaOH por ello la degradación disminuye, en este caso se ve un mejor efecto del catalizador. En el $BiVO_4/NiOOH$ se ve de nuevo el cambio de oxidación del $NiOOH$ en la oscuridad que sobrepasa a la corriente en iluminación, pero en los ciclos prendido y apagado la corriente no disminuye, se puede decir que la prueba depende del resultado anterior, por eso al prender y apagar la luz se tiene un sistema diferente. También se ve una mayor actividad catalítica con el $NiOOH$; a bajos sobrepotenciales los

mejores resultados se obtienen con el $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiOOH}$, por la combinación entre el catalizador y el semiconductor en la superficie.

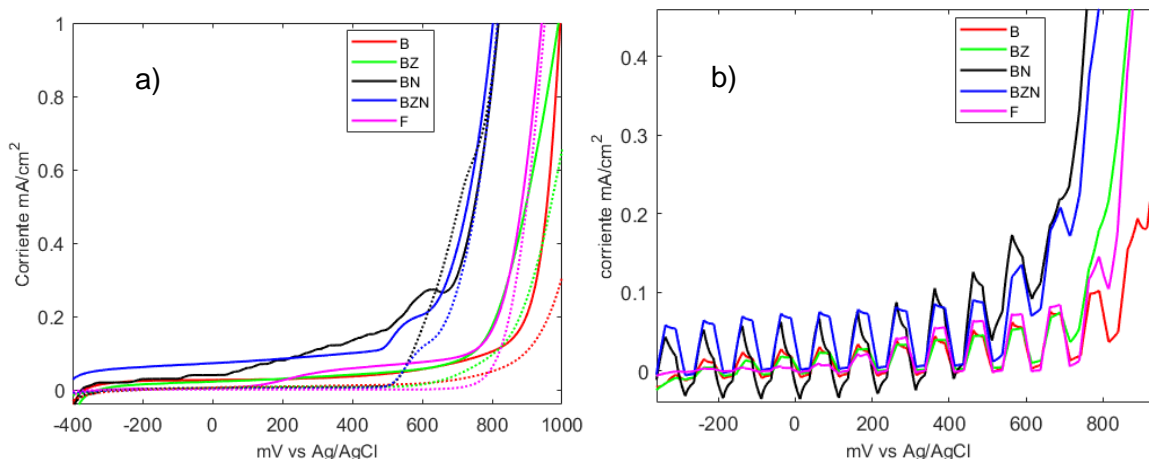


Figura 4-6. Voltametría lineal de 0.1 M NaOH + 0.33M urea a 5 mV/s del electrodo de trabajo a) corrientes en la luz (línea sólida) y en la oscuridad (línea punteada) b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.

En la Figura 4-6 b) se muestra el prendido y apagado de la luz en urea, en el caso del BiVO_4 se ve un transitorio mayor, por tanto la reacción de transferencia es más lenta y por esto se ve más alto que en las anteriores, no obstante el pico inverso es menor, en consecuencia no solo puede ser por la acumulación de hoyos sino también por la baja transferencia de los electrones, en el caso del $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}$ se tiene de nuevo una gran recombinación, en el $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiOOH}$ no se observan picos tan altos por lo que en urea presenta mejores condiciones de transferencia. Para la hematita, la reacción empieza a un potencial menor.

A potencial constante, con la urea (Figura 4-7) se observa que el $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ presenta una mejor actividad catalítica al ser mayor a BiVO_4 que, de nuevo, muestra grandes picos pero no parece degradarse, podría ser que es más estable en este medio, con el catalizador la corriente transitoria es menor pudiendo indicar una mejor transferencia, aunque no se puede concluir con esto; en el $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NiOOH}$ si se observa una disminución y, como en el $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ disminuye menos, se podría decir que el catalizador está cambiando durante la reacción perdiendo su actividad catalítica, la hematita de nuevo es muy estable.

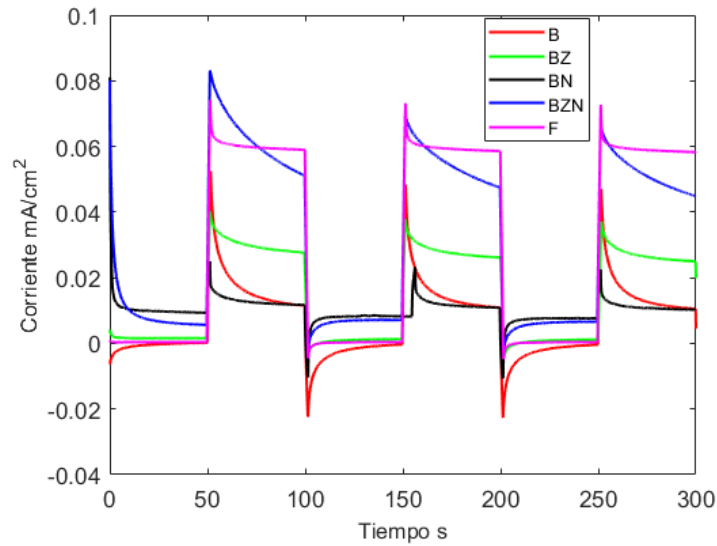


Figura 4-7. J-t a 500 mV vs Ag/AgCl de 0.1 M NaOH + 0.33 M urea del electrodo de trabajo.

Para analizar el pico en la oscuridad que presenta el $BiVO_4/NiOOH$ se utiliza un potencial en el cual la corriente en la oscuridad supera a la corriente en iluminación (650 mV) esto se muestra en la Figura 4-8, se puede ver que en el instante en que se prende la luz la corriente aumenta pero de inmediato disminuye rápidamente para estabilizarse en un valor ligeramente más alto, esto puede ser causado por el cambio del estado de oxidación en el electrodo, por eso aumenta la recombinación, puede ser que los electrones fotogenerados se recombinen rápidamente por la especie formada en la superficie presentando el pico inverso, después de que alcanza un estado estacionario se presenta una acumulación de hoyos en la superficie y por esto cuando se apaga la luz se ve de nuevo una corriente catódica por los electrones que van a la superficie a recombinarse.

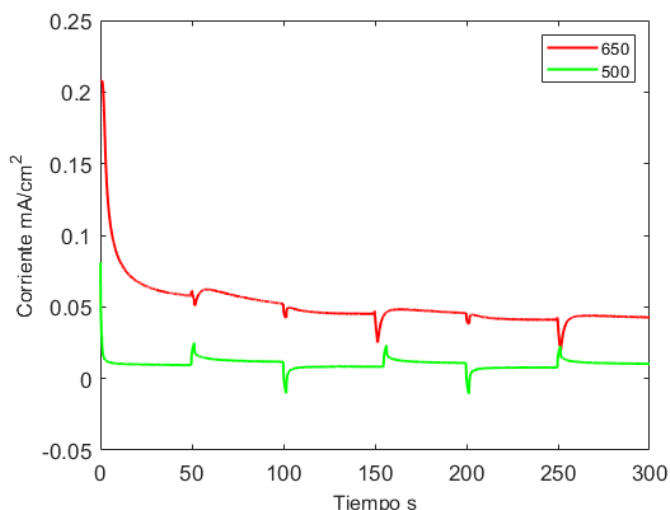


Figura 4-8. J-t a 500 y 650 mV del $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}$ en 0.1 M NaOH + 0.33 M.

4.4.3 Orina

Cuando se cambia el medio a orina, Figura 4-9 a), de nuevo aparecen con el BiVO_4 corrientes mayores en la oscuridad que pueden estar ligadas a la corrosión, pero no se podría decir de forma exacta debido a la gran pluralidad de compuestos que están presentes, presenta también grandes corrientes iniciales, el potencial de inicio es mucho menor y a grandes potenciales, o corrientes, no se observan diferencias en la corriente con y sin iluminación, incluso la corriente en iluminación es superada por la corriente en la oscuridad en algunos casos, en este caso el mejor comportamiento lo presenta el $\text{BiVO}_4/\text{NiOOH}$, pero dada la información no se puede dar explicación a esto.

En la Figura 4-9 b) con el prendido y apagado de la luz se ve mucho más estable, casi sin picos, estos nos indican que existe una transferencia rápida con el medio en todos los electrodos, de modo que se puede decir que la cinética es mucho mejor (o la orina toma los hoyos de forma más rápida), esto puede ser una ventaja para disminuir la degradación del electrodo en la reacción.

En la Figura 4-10 se muestra la gráfica a potencial constante en la orina, se observa que la hematita cuando está en oscuridad tiene la menor corriente, en consecuencia no

reacciona con algún componente de la orina, lo que los demás si hacen, para la hematita se tiene poca acumulación de cargas por ser tan plano en la cima, también mejora para el $BiVO_4$ y el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, los transitorios se presentan con los que tienen catalizador, todos muestran resultados muy estables, algo para notar en el caso de las corrientes en la oscuridad para $BiVO_4$ y $BiVO_4/NiOOH$ y para $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ y $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ son muy parecidas por tanto se podría decir que el material debajo del catalizador influye en la reacción, tal vez porque el semiconductor está algo expuesto o cambia la estructura electrónica.

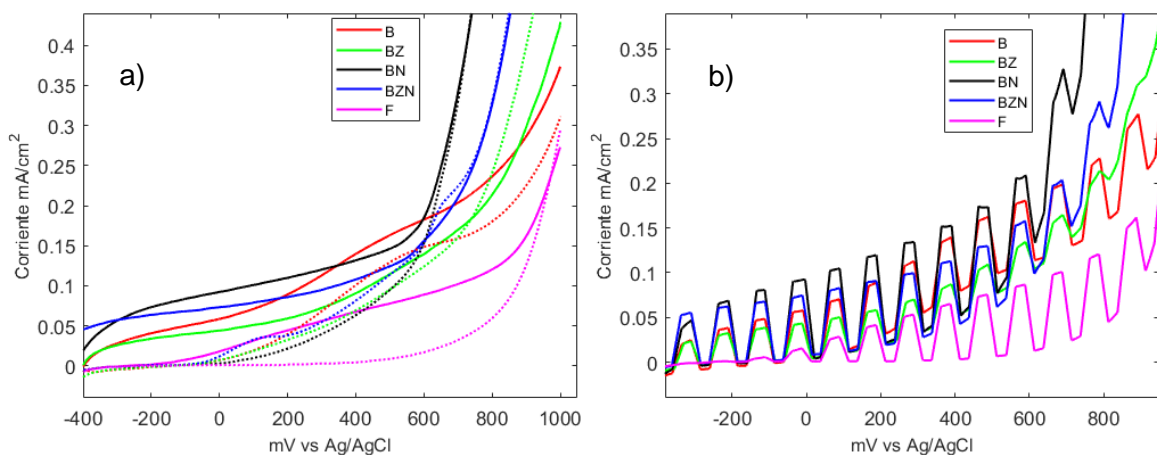


Figura 4-9. Voltametría lineal de 0.1 M NaOH + orina a 5 mV/s del electrodo de trabajo a) corrientes en la luz (línea sólida) y en la oscuridad (línea punteada). b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.

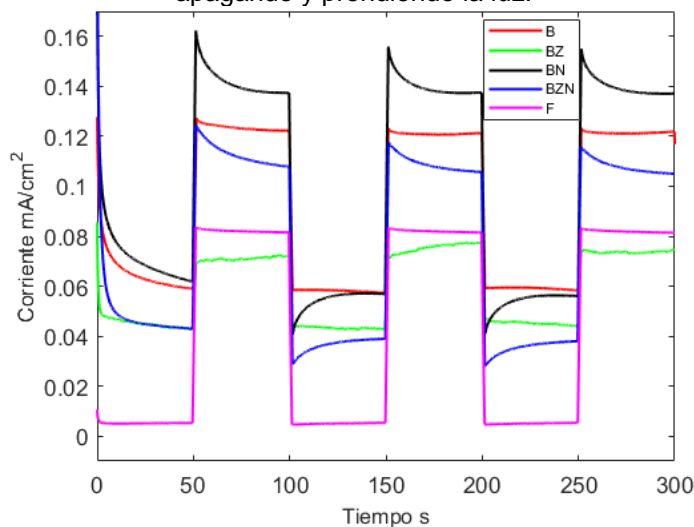


Figura 4-10. J-t a 500 mV vs Ag/AgCl de 0.1 M NaOH + orina del electrodo de trabajo.

4.4.4 H_2O_2

Cuando se añade H_2O_2 en el medio, captura rápidamente los hoyos de manera que es la máxima corriente ignorando totalmente la recombinación en la superficie, pero no la recombinación interna con lo que sería la máxima corriente posible, o si se tuviera un catalizador ideal pudiéndose determinar la eficiencia de la transferencia de carga en el semiconductor.

En la Figura 4-11 a) se muestra las gráficas de los diferentes fotoelectrodos en H_2O_2 tanto en iluminación como sin ella; a altos potenciales la corriente en la oscuridad coincide con la corriente en iluminación e incluso la supera. La Figura 4-11 b) muestra que cuando se apaga y se prende la luz, no se observan picos, esto demuestra que la barrera de inyección de hoyos desaparece y no se tendrá recombinación superficial.

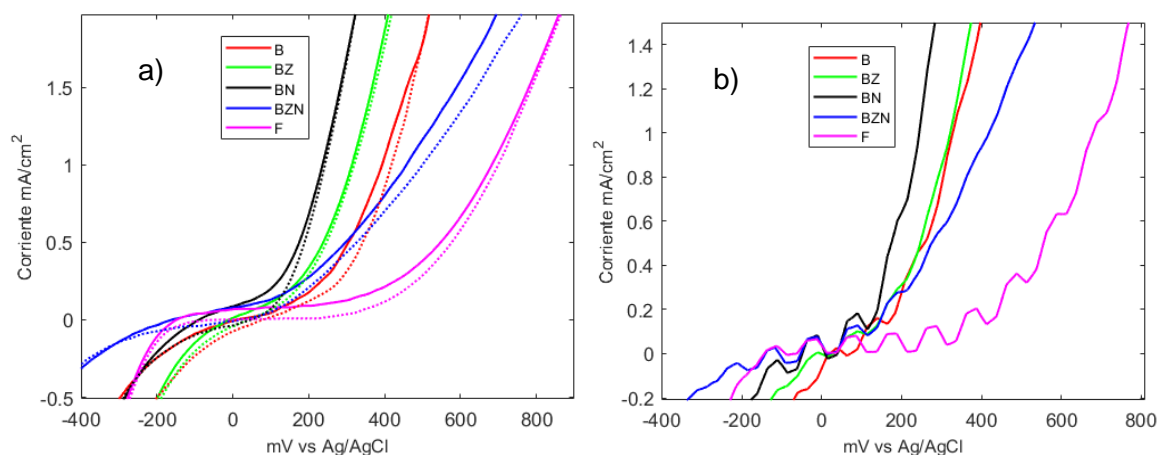


Figura 4-11. Voltametría lineal de 0.1 M NaOH + 0.5 M H_2O_2 a 5 mV/s del electrodo de trabajo a) corrientes en la luz (línea sólida) y en la oscuridad (línea punteada). b) voltametría lineal apagando y prendiendo la luz.

Cuando se utiliza H_2O_2 en una prueba con voltaje constante y apagado y prendido de la luz se tiene un comportamiento errático, en este caso no se puede observar diferencias perceptibles entre luz y oscuridad excepto con $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ pero dados los resultados anteriores no es de mucha confianza, en su lugar en la hematita se observa muy bien definido, se puede decir que aunque es un buen método para separar la recombinación interna y superficial es importante verificar para cada semiconductor y medio que cumpla con las condiciones para poderse llevar a cabo la prueba.

Para el $BiVO_4$ se observa con H_2O_2 que no se tiene una corriente uniforme sino que aparecen picos y caídas bruscas, esto pudo ser en parte por la degradación del material, debido a que después de estas pruebas se pudo evidenciar signos visibles de daños, pasando a ser mucho más transparentes tanto en el $BiVO_4$ como en el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, por lo que hubo una pérdida significativa de material, Figura 4-12, que puede ser acelerada por el H_2O_2 , pero no se observa cambios en los que se les deposita catalizador, los cambios en los semiconductores hace difícil sacar conclusiones acerca de la corriente que se puede obtener. También se observa con el H_2O_2 , por su reactividad, se forman burbujas en el electrodo que puede limitar la cantidad de luz que recibe y cambiar el área de reacción cuando las burbujas se desprenden.

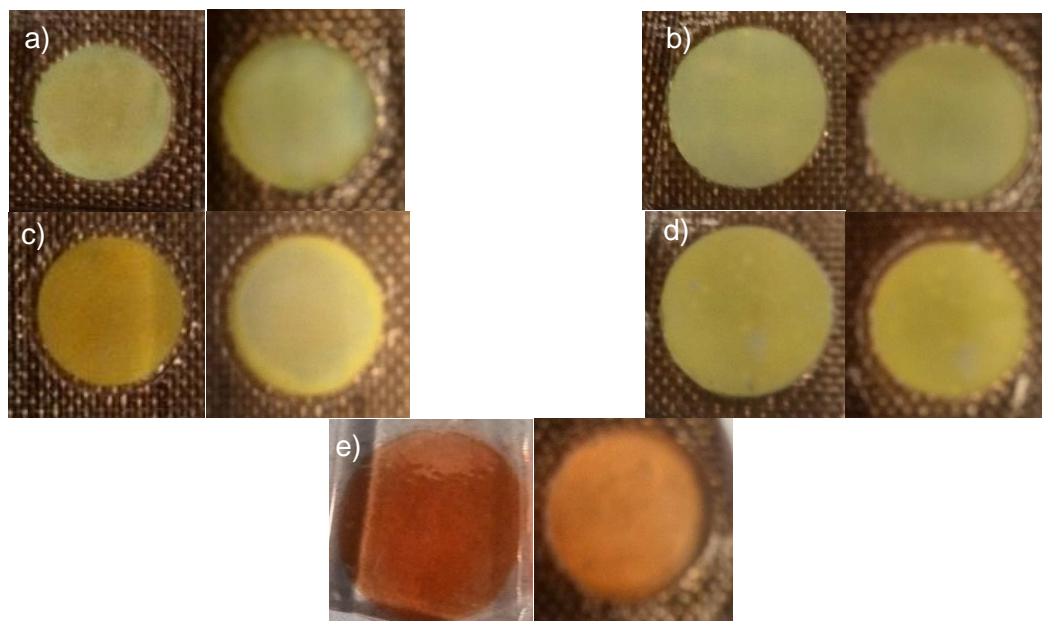


Figura 4-12. Electrodo de trabajo antes (izquierda) y después (derecha) a) $BiVO_4$, b) $BiVO_4/NiOOH$ c) $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, d) $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$, e) $\alpha - Fe_2O_3$.

4.4.5 Semiconductores en diferentes medios.

Cuando se comparan los semiconductores en los diferentes medios se observa para el $BiVO_4$ que aunque la corriente final con la urea y el NaOH es mayor, con la orina la reacción empieza antes y dado que estos aparatos normalmente operan a baja corriente, esto puede presentar ventajas por las condiciones de operación, cuando se compara la urea con NaOH, éste presenta una corriente que en algunos casos es mayor, pero puede

ser de nuevo por la corrosión del semiconductor, la urea tiene un potencial de inicio menor y una fotocorriente en promedio mayor, por lo que muestra resultados favorables.

Cuando comparamos $BiVO_4$ en diferentes medios con un potencial constante, se puede ver que la mayor fotocorriente se da con la orina, además presenta bajas corrientes transitorias debido a lo cual la transferencia de hoyos con el medio se da de forma fácil, la segunda mejor fotocorriente se da en NaOH pero se ve degradación progresiva y en la urea, aunque es menor la fotocorriente, esto no se observa, pero de igual manera las barreras para la transferencia son altas por las altas corrientes transitorias.

Para el $BiVO_4/NiOOH$ se puede ver que con la urea la fotocorriente es mayor que con el NaOH, pero menor que con la orina, en altos potenciales la diferencia entre la corriente en la oscuridad y en iluminación se hace cero y en ocasiones la corriente en la oscuridad es mayor que cuando se tiene iluminación, en la urea y en el NaOH se ve notoriamente el cambio de estado de oxidación. Al prender y apagar la luz tanto en la urea como en el NaOH se ven picos dados por la acumulación de hoyos, pero en la urea se ve plano de manera que la transferencia de hoyos es mucho más rápida y no deja que se acumulen en la superficie.

Con el potencial constante, se observa en todos los casos picos que son atribuidos a una mala transferencia de carga con el medio, la reacción tanto en urea como en NaOH da resultados muy parecidos con un menor transitorio en la urea, pero en orina la corriente es mucho mayor.

Al usar el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ en la urea, la reacción empieza de nuevo a un potencial menor pero con la orina es incluso más bajo, al parecer el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ reacciona con algo adicional a la urea en la orina porque la reacción en la oscuridad empieza a un potencial más bajo que con urea.

Si se analiza con potencial constante, la urea tiene mayores barreras para que se dé la reacción, parece que el pico anódico es mayor al pico catódico de manera que puede tener otro significado, como el mal transporte de electrones que se demostró

anteriormente y no solo la transferencia de hoyos, con la orina presenta fotocorrientes similares, pero no los transitorios, entonces no se tiene acumulación de hoyos y esto puede favorecer que no se dé la reacción de corrosión.

Con el $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ se observa una mayor diferencia entre el NaOH y la urea teniendo esta última un potencial de inicio menor y una fotocorriente mucho mayor, en la orina la corriente es similar, pero a potenciales mayores la corriente en la oscuridad supera a la que se tiene durante la iluminación, estos cambios podrían ser por la reacción con algún componente de ésta. Al apagar y prender la luz ese comportamiento en la orina no es observado, siendo siempre mayor en iluminación, presenta un mejor poder catalítico en la urea que con el NaOH porque no se observan las corrientes transitorias y en la orina no se ven transitorios.

Para el $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$ con un potencial constante se puede ver que en NaOH se presenta la menor fotocorriente además de los transitorios más grandes, seguido de la urea y finalmente de la orina donde se presentan los menores transitorios y la mayor fotocorriente.

Cuando se pone a prueba la hematita se observa que a bajos potenciales el mejor medio es la orina teniendo un potencial de inicio mucho menor seguido por la urea y finalmente el NaOH, en la oscuridad no existe casi diferencia para la urea y el NaOH, pero en iluminación si, de nuevo a altos sobrepotenciales la reacción de orina no aumenta en gran medida

Cuando se prende y se apaga la luz, en la orina no se observan picos, es decir la transferencia es rápida, también se puede observar que la reacción se da más fácilmente con la urea que con el NaOH.

4.4.6 Eficiencia de la transferencia de carga

Como se mencionó no es posible calcular la eficiencia de la transferencia de carga en los demás semiconductores debido a que presenta en muchos casos un comportamiento errático es por esto que solo se calcula para la hematita.

En la Figura 4-13 se observa las corrientes con y sin iluminación, se restan las corrientes y una de la otra y con esto se obtiene la fotocorriente que es usada en el cálculo como se mencionó en la sección 1.5.3, es de aclarar que realmente esta eficiencia funciona solo para comparar con el NaOH, puesto que en este punto no se tiene certeza si la urea o la orina cambia el potencial de banda plana o algo más que pueda afectar la recombinación interna, se obtiene que la eficiencia es de 40.1, 56.4, 73.3 % a 500 mV en el NaOH, la urea y la orina respectivamente, con lo que se podría decir inicialmente que la orina toma los hoyos de forma cercana a la ideal.

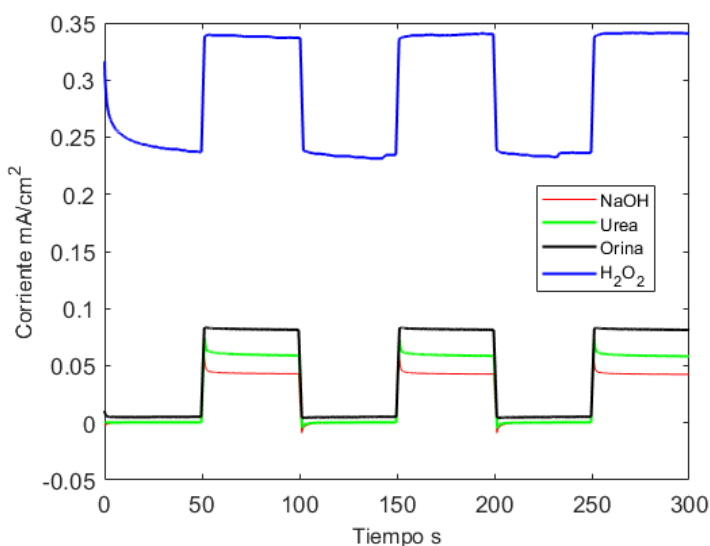


Figura 4-13. J-t a 500 mV vs Ag/AgCl con $\alpha - Fe_2O_3$ en diferentes medios.

4.4.7 Estabilidad

En la Figura 4-14 se presentan los diferentes semiconductores durante iluminación, con el $BiVO_4$ se logra apreciar como en el NaOH presenta degradación disminuyendo progresivamente la corriente confirmándose lo que se dijo antes.

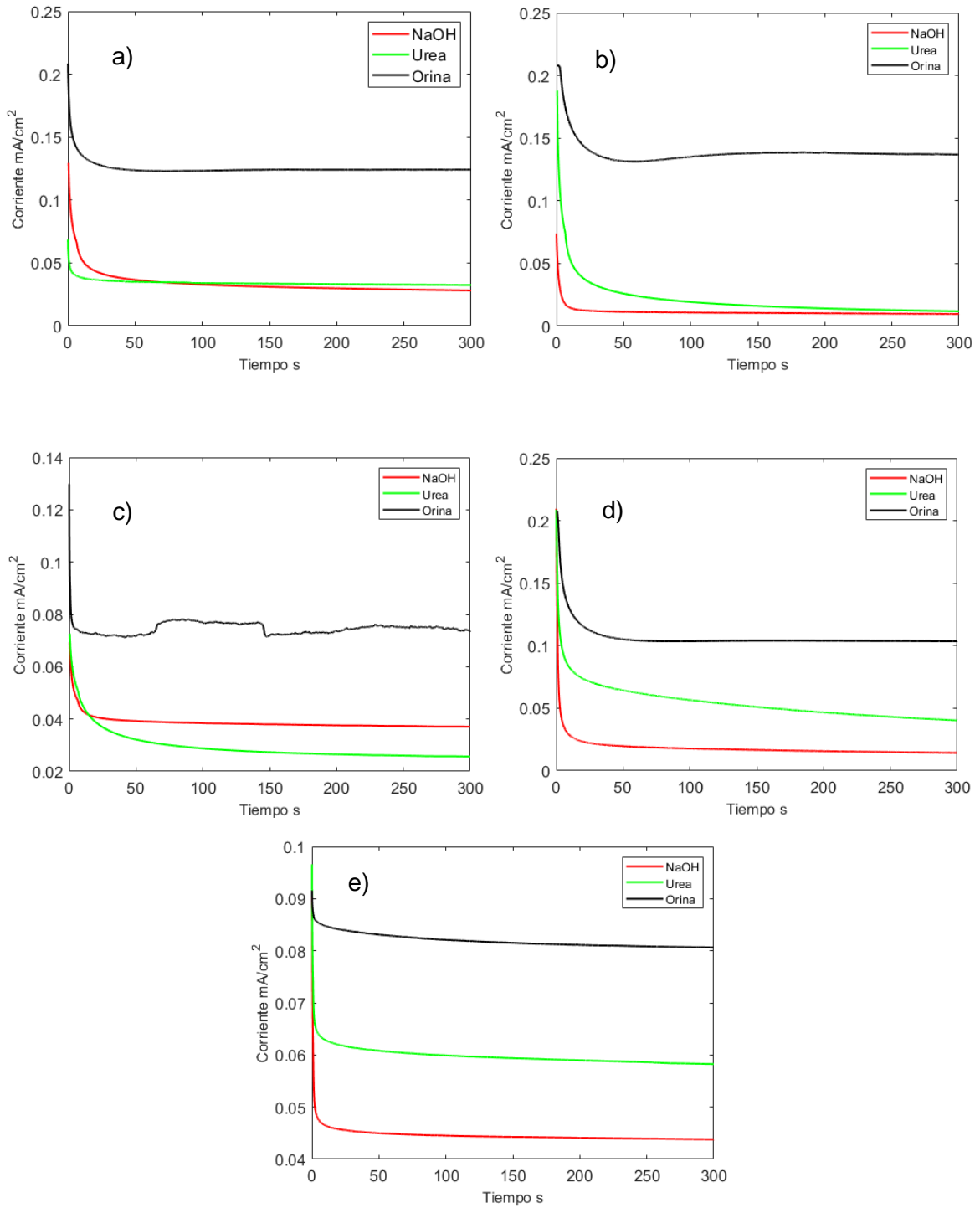


Figura 4-14. Pruebas de estabilidad a 500 mV vs Ag/AgCl durante 300 s de NaOH, urea y orina sobre superficies de: a) $BiVO_4$, b) $BiVO_4/NiOOH$, c) $BiVO_4/ZnFe_2O_4$, d) $BiVO_4/ZnFe_2O_4/NiOOH$, e) $\alpha-Fe_2O_3$.

En el caso de $BiVO_4/NiOOH$ aunque cae más rápido al principio, se mantiene estable, esta caída inicial puede ser por la recombinación que se genera entre el semiconductor y el catalizador o dentro del mismo catalizador, en urea la reacción puede ocurrir más fácilmente, lo que disminuye la acumulación de carga, la corriente disminuye un poco en el tiempo pudiendo ser por alguna degradación del catalizador y no del semiconductor. En la c) se observa que el $BiVO_4/ZnFe_2O_4$ parece no favorecer la reacción de urea, cuando se usa catalizador la corriente aumenta con urea, en la orina se logra tener una mayor corriente. Para la Hematita se ve que la urea aumenta la corriente y se aumenta aún más con la orina siendo casi el doble. Se puede ver entonces que en la orina se presenta la mayor y más estable corriente con todos los semiconductores.

4.5 Circuito abierto.

Para analizar los semiconductores se hacen pruebas en un medio neutro en donde se pueda eliminar la degradación del semiconductor, para esto se utiliza un buffer de fosfato 0.5 M a un pH de 7. Una de las pruebas es la de potencial a circuito abierto que se presenta en la Figura 4-15 en esta se puede ver que el $BiVO_4$ presenta un comportamiento contrario para un semiconductor tipo n al aumentar su potencial cuando se enciende la luz, en lugar de disminuirlo, el aumento puede ser por alguna clase de recombinación que afecta principalmente a los electrones fotogenerados creando un desbalance de cargas, pudiendo ser con cationes en la superficie pero no se tiene certeza, cuando se le añade el catalizador se presenta una reducción significativa en el potencial, lo cual con lo visto anteriormente nos indica que el catalizador actúa como un centro de recombinación y no está relacionado con el bloqueo de la luz debido a que es transparente y a que la iluminación se da de forma trasera, también se observa un pico pronunciado hacia abajo con un cambio rápido, esto nos puede estar mostrando que el proceso de recombinación del $BiVO_4$ presenta un cambio positivo en el potencial de circuito abierto, este proceso de recombinación es muy rápido, pero inicialmente presenta la disminución característica de un tipo n. Cuando añadimos el semiconductor adicional no se ve completamente el aumento del potencial, entonces el $ZnFe_2O_4$ disminuye esta recombinación no obstante el potencial comienza a aumentar progresivamente por lo que la velocidad de recombinación aumenta, es decir, aunque el potencial de circuito abierto mejora no es estable con el tiempo. De nuevo se ve que al añadir el catalizador el

potencial no aumenta tanto o el muestreo no permite ver el valor en el instante del cambio, dado que la velocidad con la que aumenta el potencial es mayor que sin el catalizador, se confirma que el catalizador aumenta la recombinación de los fotogenerados. Para el caso de la hematita se observa que la disminución del potencia es mucho menor, se puede ver en la parte b) de la figura una ampliación en esta zona, la disminución en el cambio de potencial puede ser en parte debida a que el electrodo es bastante transparente no absorbiendo tanta luz como los demás semiconductores, adicionalmente por la recombinación que presenta el electrodo, por lo expuesto no se tiene una gran cantidad de fotogenerados. Por el comportamiento extraño de $BiVO_4$ no se puede analizar el tiempo de vida de los electrones, pero del $BiVO_4/ZnFe_3O_4$ se puede decir que la velocidad a la que cambia el potencial cuando se apaga la luz es mayor cuando se tiene el catalizador, en consecuencia el tiempo de vida se ve disminuido por el uso del catalizador.

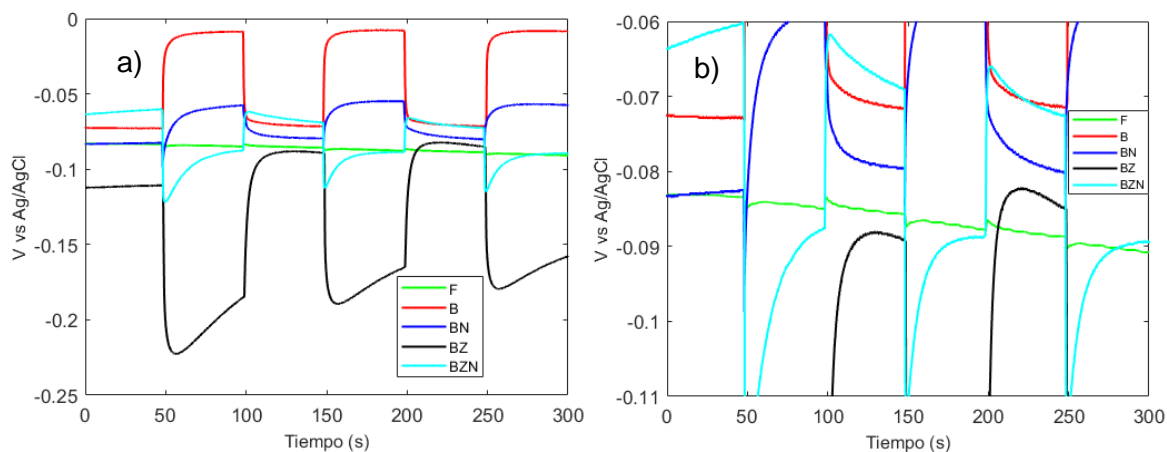


Figura 4-15. Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo del electrodo de trabajo: (buffer fosfatos 0.5 M pH 7) semiconductor en iluminación y oscuridad a) vista completa, b) acercamiento a la hematita.

4.6 Mott-Schottky.

En la Figura 4-16 se presenta la gráfica de Mott-Schottky, en esta se puede ver que todos los electrodos utilizados son tipo n por la pendiente positiva. Del intercepto de la gráfica de se obtiene el potencial de banda plana que fue de -127.505, -81.401, -411.845, -326.013, -282.511 mV para el $BiVO_4$, $BiVO_4/NiOOH$, $BiVO_4/ZnFe_3O_4$, $BiVO_4/ZnFe_3O_4/NiOOH$ y $\alpha-Fe_2O_3$ respectivamente, esto nos muestra que el $ZnFe_3O_4$ disminuye el

potencial de banda plana es decir la reacción tendrá un potencial de inicio menor lo cual concuerda con lo que se observa durante las voltametría de barrido lineal, se puede ver del mismo modo que el catalizador cambia el potencial a valores más positivos dificultando la reacción.

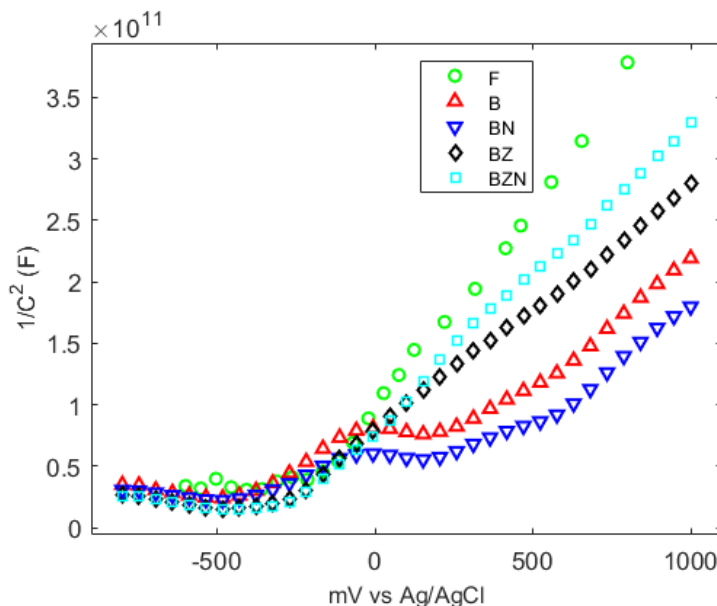


Figura 4-16. Grafica Mott-Schottky del electrodo de trabajo a 10000 Hz en buffer fosfatos 0.5 M pH 7.

4.7 EIS.

Se ha encontrado que el semicírculo en la diagrama de Nyquist en frecuencias medias corresponde a la transferencia en la interfase fotoánodo/electrolito [77], el arco del semicírculo está relacionado con la resistencia a la transferencia de carga entre más grande mayor es la resistencia a la transferencia, en la Figura 4-17 a), se muestra el diagrama de Nyquist en la oscuridad, vemos entonces que en este caso del $BiVO_4$ presenta la mayor resistencia lo cual concuerda con lo visto en potencial de circuito abierto, con el $BiVO_4/NiOOH$ es menor reduciendo la resistencia, a pesar de ello cuando se enciende la luz, Figura 4-17 b), los papeles se intercambian disminuyendo la resistencia para el $BiVO_4$, pero el $BiVO_4/NiOOH$ aumenta la resistencia por lo que en la

luz aumenta la resistencia lo que concuerda con lo que se ha encontrado con la recombinación, la hematita disminuye también. En el caso del $BiVO_4/ZnFe_3O_4/NiOOH$ y el $BiVO_4/ZnFe_3O_4$ presentan las menores resistencias, se puede decir que el uso del segundo semiconductor mejora la transferencia. Para el caso del catalizador en el $BiVO_4/ZnFe_3O_4$ en la oscuridad presenta un comportamiento contrario al anterior aumentando la resistencia, cuando se ilumina la resistencia del $BiVO_4/ZnFe_3O_4$ aumenta a diferencia del $BiVO_4/ZnFe_3O_4/NiOOH$ el cual disminuye. Asimismo, cuando se ilumina se ve una nueva interfase especialmente en el caso del $BiVO_4/NiOOH$ podría ser por la recombinación, aunque no se tiene certeza, por lo que se hace necesario estudiar más a fondo esta técnica que puede brindar información muy completa del sistema.

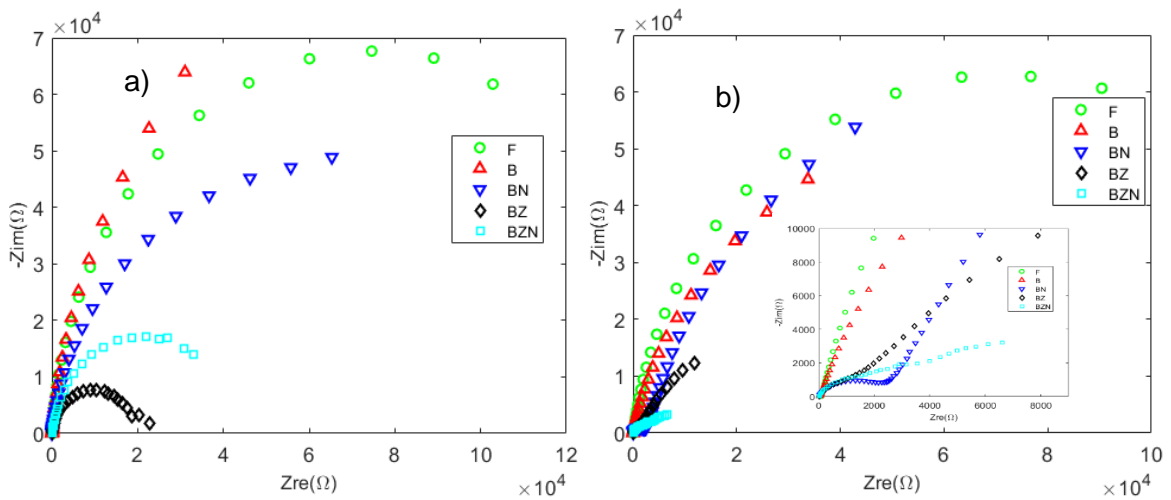


Figura 4-17. Diagrama de Nyquist del electrodo de trabajo a 0.4 V vs Ag/AgCl (buffer fosfatos 0.5 M pH 7) a) en la oscuridad b) en iluminación.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

La orina, debido a la pluralidad de componentes que presenta, absorbe rápidamente las cargas por lo que no se acumulan en la interfaz, con esto se espera que disminuya la degradación del fotoelectrodo.

La oxidación de la orina comienza a un potencial bajo lo que la hace útil para su uso en celdas PEC permitiendo producir hidrógeno, a bajos sobrevoltajes.

La urea presenta ventajas frente a la oxidación de agua pero no son tan notorias y dependen fuertemente del electrodo, puede mejorar la fotocorriente en algunos casos pero no siempre, es entonces importante el uso de un catalizador que mejore la reacción

Se observó de forma consistente que en la orina se obtuvieron los mejores resultados al presentar menores transitorios y la mayor fotocorriente y además los electrodos son estables por el tiempo que duro la prueba, y en el caso de la hematita una transferencia de carga muy cercana a la del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, aunque es efectivo para determinar la eficiencia de transferencia de carga, se hace importante determinar si es posible utilizarlo en cada semiconductor específico, para el caso del NaOH no es efectivo debido a que degrada el semiconductor a diferencia de la hematita.

El compuesto probado como catalizador, aunque cataliza la reacción en la oscuridad no hace un buen trabajo cuando se utiliza con un semiconductor aumentando la recombinación, esto se observa cuando se tiene corriente transitoria. El catalizador más que la capa de $ZnFe_3O_4$ parece generar una mayor estabilidad debido a que no se ven signos de deterioro después de la realización de estas pruebas.

El $ZnFe_3O_4$ disminuye la recombinación permitiendo que la reacción comience a menores potenciales, y presenta potenciales menores en las pruebas de circuito abierto cuando es iluminada.

La orina tiene el potencial de aumentar la producción de hidrógeno, debido a que permite utilizar una mayor cantidad de energía solar en la reacción, al disminuir varias formas de recombinación.

5.2 Recomendaciones

Se debe estudiar de forma más profunda el uso de la orina, investigando cuanto bloquea la luz o que cantidad de luz absorbe, además de determinar cuáles son los subproductos de la reacción y posible ensuciamiento por la precipitación de algunos componentes de esta.

Se debe optimizar la forma en que es construida la celda encontrando valores adecuados para tiempos de depositación, velocidad de agitación, temperatura de depositación y potencial de depositación, además de la temperatura y tiempo de calcinado. Tanto de los semiconductores como de la capa catalítica, debido a que se presenta gran sensibilidad por las condiciones a las cuales es preparado.

Investigar otros semiconductores que sean estables en el medio o que se hayan encontrado resultados prometedores en la literatura, además de cambiar la técnica para obtener electrodos con estructuras nanométricas que disminuyen la recombinación como puede ser con voltametría cíclica o con pulsos de corriente o con tratamientos después de síntesis como puede ser el ataque de un ácido.

.

A. Anexo: Resultados experimentales de la revisión bibliográfica

En la Tabla A-1 se muestran los resultados obtenidos por diferentes autores usando solo fotoánodo o un fotocátodo y en la Tabla A-2 resultados para celdas PEC.

Tabla A-1. Resultados experimentales de fotoánodos o fotocátodos.

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
<i>TiO₂</i> sensibilizado QD (CdSe@CdS)	10	0.2 V vs RHE	-	-	65% después de 2 h	100 mW/cm ² y AM1.5 G	<i>Na₂S</i> y <i>Na₂SO₃</i>	fa	[5]
ZnO/CdS/ZFO	3.38	0 V vs Ag/AgCl	-1.43 V vs Ag/AgCl	STH 4.43%	~76% después de 1 hora	70 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂S</i>	fa	[68]
<i>TiO₂/BiVO₄/Co - Pi</i>	1.61	1.23 V vs RHE	0.4 V vs RHE	-	84% después de 300s	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄</i> , solución buffer KPi	fa	[60]
$\alpha - Fe_2O_3$ / <i>Ni(OH)₂</i> / <i>NiOOH</i>	0.75	1.23 V vs RHE	0.69 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>NaOH</i>	fa	[102]
<i>WO₃</i> (nanoplaca)	1.88	1.3 V vs Ag/AgCl	-	-	60% después de 2 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[179]
<i>BiVO₄</i> (nanodot)/ <i>WO₃</i> (nanorod)	4.55	1.23 V vs RHE	-	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₃</i>	fa	[16]
<i>Si - Au - TiO₂/SS</i>	3	1.23 V vs RHE	-	~0.4% ABPE 0.9 V RHE	150 ciclos CV	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[69]
<i>CuWO₄/MnPO</i>	~0.75	1.3 V RHE	~0.7 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KPi</i>	fa	[105]
<i>MoS_x/Ti/InP</i>	-15.8	0 V RHE	~0.6 V vs RHE	-	88.6% después de 2 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>HClO₄</i>	fc	[119]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
<i>Au@R - TiO₂@A - TiO₂@SS</i>	1.5	0.9 V	-	~0.4% ABPE 0.95 V entre los electrodos , ~4.0% 1.1 V	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[70]
<i>TiC/TiO₂ NWrs /Ti</i>	0.4	0 V vs Ag/AgCl	~-0.7 V vs Ag/AgCl	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[82]
<i>GCnsheets/TiO₂</i>	1.7	1.23 V vs RHE	-	0.92% ABPE a 0.55 V Ag/AgCl	Estable durante 1 h	100 mW	<i>NaOH</i>	fa	[200]
<i>C@PbMoO₄</i>	0.75	0 V vs RHE	-	0.40% a 0.05 V RHE	67% 80m	60 mW/cm ²	<i>H₂SO₄</i>	fa	[155]
<i>TiO₂/RGO</i>	1.5	0.4 V vs Ag/AgCl	~-0.16 V vs Ag/AgCl	0.5% a 0.63 RHE	-	100 mW/cm ²	<i>H₂SO₄</i>	fa	[202]
<i>Zr - doped In₂S₃</i>	1.1	1.3 V vs RHE	1.05 V vs RHE	-	Estable durante 240 min		<i>NaOH</i>	fa	[53]
<i>Fe₂O₃ /NaH₂PO₄</i>	0.810	1.23 V vs RHE	~-0.8 V vs	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[61]
<i>Ce/Ce₂O₃/CeO₂ /TiO</i>	2.2	1.0 V <i>E_{ocp}</i>	-	1.23% a 0.5 V <i>E_{ocp}</i>	-	100 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[223]
<i>Au/RGO/H - TNTs</i>	0.224	1.23 V vs RHE	-	-	-	AM 1.5 G, filtro de paso de onda larga 400 nm	<i>KOH</i>	fa	[71]
<i>(Coo₄O₄(O₂ CMe)₄ (CNpy)₄ /(((Cp * Ir(L1)Cl)Cl(L1 = 2,2' - bi - 2 - imi dazoline) /Ni(OH)_x/Fh) /TiO_x)/Ta₃N₅</i>	12.1	1.23 V vs RHE	-	2.5% ABPE 0.9 V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[213]
<i>SiNW</i>	-28	~-0.9 V vs SCE	~-0.22 V vs SCE	12.3% a - 0.75 SCE	-	100 mW/cm ²	<i>H₂SO₄, K₂SO₄</i>	fc	[246]
<i>TiO₂@Cu₂O NWA</i>	4.66	1.23 V vs RHE		0.71% a 0.95 V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[201]
<i>FTO/MoO₃/BHJ /TiO₂/Pt</i>	-3	0 V vs RHE	0.67 V	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>H₂SO₄, Na₂SO</i>	fc	[235]
<i>CdS/NiO</i>	1.2	0.2 V vs	-	-	60% 8 h	80 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S, Na₂SO₃</i>	fa	[233]
<i>Ni/SiO_x/n - Si</i>	~8	2 V vs RHE	~-80 mV vs SCE	-	35% en 10 días	50 mW/cm ²	<i>KOH</i>	fa	[149]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
$(Zn_{0.95}Co_{0.05})$ O: N – 600	8.78	0.79 V vs RHE	-0.02 V vs RHE	1.39% SHE 0.8 V RHE	~90% 24 horas	100 mW/cm ²	Na_2SO_3	ffa	[4]
$SiNWs/rGO$	-5.22	0.5 V vs RHE	0.23 V vs RHE	-	Estable 1 h	100 mW/cm ²	H_2SO_4, K_2SO_4	fc	[184]
$Ni - Mo/SiO_x/a - Si$	-6	0 V vs RHE	~0.5 V vs RHE	-	Estable 25 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	KHP, K_2SO_4, KOH	fc	[118]
$Fe_2O_3 - MWCNT$	2.8	0.75 V vs SCE	-	2% ABPE	-	150 mA/cm ²	$NaOH$	fa	[247]
$LaNbO_2N/ CoPi$	20	1.2 V vs SCE	-	-	75% después de 30 min	AM 1.5 G	fosfato, KOH	fa	[99]
$MOS\ 1 Si$	3.8	0 V vs RHE	~0.2 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	H_2SO_4	fc	[120]
$CoPS/Si$	~35	0 V vs RHE	~0.35 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	H_2SO_4	fc	[121]
$NiS_{1.97}$	1.25	0.68 V vs NHE	-	-	77% después de 60 min	100mW/cm ²	Na_2SO_4	fa	[195]
$ZnO - Ag - CIS$	~0.057	0 V vs SCE	-	-	-	100 mW/cm ² 420 nm cutoff filter	Na_2SO_3, Na_2S	fa	[236]
$Fe_2O_3 - TiO_2$	2.0	1.23 V vs RHE	0.8 V vs RHE	0.098% STH a ~1.12 V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	$NaOH$	fa	[81]
Cu_2O	-2.5	~0.8 V vs Ag/AgCl	-0.02 V vs Ag/AgCl	-	60% 24 h	1000 W/m ²	Na_2SO_4	fc	[214]
$Si\ MW /CoSe$ (catalizador)	-9	0 V vs RHE	0.18 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	Na_2SO_4, H_2SO_4	fc	[122]
$Si/a - CoMoS$ (catalizador)	-17.5	0 V vs RHE	0.25 V vs RHE	-	~94 % después de 4 h	100 mW/cm ² y AM 1.5	Buffer de fosfato	fc	[123]
$NiO/CoOx/ BiVO_4$	3.5	1.23 V vs RHE	~0.35 V vs RHE	1.5% HCSEC a ~0.6 V RHE	80% después de 16 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	solución buffer de KPi	fa	[52]
$NiO - S_3 - cap - CdSe$ with $[Co(bdt)_2]$	-2	-0.28 V vs RHE	0.0 V vs RHE	-	Estable por 18 horas	520 nm LED, 150 mW	KCl con pH 6 (HMTA) /HCl buffer en 1:1 $CH_3CN: H_2O$	fc	[124]
Si tipo P conectado a un dispositivo termoelectrico	-20	-0.3 V vs RHE y 16.2 °C	~0.3 V vs RHE	20% STH diferencia de temperatura de 56°C	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	H_2SO_4	fc	[153]
$CdS/CdSe$	4.3	0.74 V vs Ag/AgCl	-	~2.7%	-	100 mW/cm ² y AM 1.5G	Na_2SO_3	fa	[87]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
<i>N/Si co – doped TiO₂ NRs</i>	1.77	1.23 V vs RHE	0.15 V vs RHE	1.12% STH con un perovskite	Estable por 1800 s	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	KOH	fa	[248]
ZnO con un etching con Succinic acid	6.22	0.5 V vs SCE	-	5.1% ABPE a 0.5 V	-	0.16 W/ cm ²	NaOH	fa	[198]
<i>Mo: Cu₃V₂O</i>	0.16	1.6 V vs RHE	0.7 V vs RHE	-	90.6% después de 30 min	100 mW/cm ² AM 1.5	<i>Na₂SO₃</i> , buffer borato	fa	[80]
<i>InN/InGaN – QDs</i>	12.7	0 V vs Ag/AgCl	-0.3 V vs Ag/AgCl	-	Estable por 10 h	98 mW/cm ²	<i>H₂SO₄</i> , <i>Na₂SO₄</i>	fa	[249]
<i>CdS – ZnS core-shell nanorods film</i>	7.8	0 V vs SCE	~-1.1 V vs SCE	-	~86 % después de 16 min	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S</i> , <i>NaSO₃</i>	fa	[83]
<i>Fe₂O₃/Co – Pi</i>	~1.89	1.23 V vs RHE	~-0.8 V vs RHE	-	Estable por 2 h	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>KOH</i>	fa	[98]
<i>Pd QDs@TNTAs</i> (senzibilizado con Pd)	1.87	0.9 V vs SCE	-	8.70%	Estable por 500 seg	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i> , glucosa	fa	[11]
<i>Cu₂ZnSnS₄ NSs</i>	-1.2	0 V vs RHE	0.48 V vs RHE	-	60% después de 3.5 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄</i> , <i>NaOH</i>	fc	[230]
<i>N – GQS/Si NW</i>	-35	-0.8 V vs RHE	0.26 V vs RHE	2.29% ABPE a 0V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	ácido perclórico	fc	[238]
<i>Si/(ZnO/Al₂O₃)/TiO₂/Pt</i>	-5.7	0 V vs RHE	-	-	78%, después de 20 min	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄</i> , Fosfato de potasio	fc	[132]
<i>Cr – ZnO</i>	1.18	0.5 V	-	-	-	-	<i>NaOH</i>	fa	[199]
<i>Ni – TiO₂</i>	2.5	-0.2 V vs Ag/AgCl	-0.92 V vs Ag/AgCl	-	Estable por 50 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i> , urea o orina	fa	[13]
<i>Cu nanoCu₂O NiO₂</i>	-4.98	-0.33 V vs NHE	0.4 V vs NHE	0.22% PCCE -- 0.6V	72% después de 20 min	LED, desde 425 a 660 nm y 26 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fc	[125]
<i>Cu/Cu₂O/CuO</i>	-1.54	0 V vs RHE	-	-	74.4% después de 20 min	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄</i>	fc	[84]
<i>TiO₂ NTs</i>	1.8	0.6 V vs NHE	-	1.13% EPTE a 0.6 V NHE	~85H después de 4 horas	365 nm 100 mW/cm ²	<i>KOH</i>	fa	[226]
<i>GNP-α – Fe₂O₃</i>	2.5	0.75 V vs SCE	0.45 V vs SCE	SHCE 1.8% a 0.2 V SCE	-	150 mW/cm ²	<i>NaOH</i>	fa	[187]
<i>NiO/a – Ni(OH)₂-Fe₂O₃</i>	7.2	1.23 V vs RHE	-	-	-	AM 1.5	<i>KOH</i>	fa	[103]
<i>Pt/TiO₂/Ti/n + p Si</i>	-22	0.3 V vs RHE	0.510 V vs RHE	-	Estable por 15 días	(lambda > 635 nm) of the AM1.5, 36 mW/cm ²	<i>HClO₄</i>	fc	[126]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
<i>Pt/Ti/SiO₂/p – Si(100)</i>	-19	~-0.25 V vs RHE	0.5 V vs RHE	2.9%	Estable después de 2 h	100 mW/cm ² y AM 1.5	H ₂ SO ₄	fc	[127]
<i>WO₃/malla SS</i>	0.905	1.4 V vs	-	0.154% ABPE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	H ₂ SO ₄	fa	[148]
<i>p – InP NPLs</i> Con un revestimiento de <i>TiO₂/Ru layers</i>	~-37	0.23 V vs NHE	0.73 V vs NHE	14% a 0.5 V NHE	Estable por 4 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	HClO ₄	fc	[250]
<i>IrO₂/LaTiO₂N/Ta</i>	~2	1.0 V vs RHE	-	0.14% ABPE a 1.0 V RHE	No estable	90 mW/cm ² AM1.5D	Na ₂ SO ₄	ffa	[106]
<i>Cr – SrTiO₃/TiO₂</i>	0.45	0.6 V vs SCE	-	-	Estable por 5 horas	UV cutoff filter, y 100 mW/cm ²	KOH	fa	[163]
<i>a – FeOOH/T/a – Si</i>	-3.5	0 V vs RHE	-	4.3% eficiencia de potencia	Estable por 4 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ /Na ₂ SO ₃	foto	[117]
<i>Co – Pi/Ba – Ta₃N₅</i>	6.7	1.23 V vs RHE	0.65 V vs RHE	1.56% a 0.87 V RHE	95% después de 20 min	100 mW/cm ² y AM 1.5G	K ₂ HPO ₄	fa	[100]
<i>Cu₂O/AZO /TiO₂ /RuO_x</i>	-5.5	0 V vs RHE	~-0.55 V vs RHE	-	90% después de 50 horas	AM 1.5 con 100 mW/cm ²	Na ₂ SO ₄ , KH ₂ PO ₄	fc	[133]
<i>CIGS (CuIn_xGa_{1-x}Se₂) /CdS/ZnO/Pt</i>	6	-0.6 V vs RHE	-	-	No es estable	100 mW/cm ² y AM 1.5G	Na ₂ SO ₄	fc	[128]
<i>Au/Branch – ZnO Nw</i>	1.45	1 V vs RHE	~-0.3 V vs RHE	0.52% a ~0.8 V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5G	Na ₂ SO ₄	fa	[72]
<i>CoPi/BiVO₄/Fe₂O₃/SUS</i>	~-0.5	1.23 V vs RHE	< 0.4 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ²	NaOH	fa	[85]
<i>CdSe QDs/GDY</i>	-0.07	0 V vs NHE	0.28 V vs NHE	-	Estable por 12 horas	-	Na ₂ SO ₄	fc	[251]
<i>g – C₃N₄/a – TiO₂/c – TiO₂</i>	0.45	1.0 V vs Ag/AgCl	-	-	-	100 mW/cm ² luz de 380 nm en adelante	NaOH	fa	[86]
<i>MoS₂/C/ZnTe/ZnO</i>	-1.48	0.0 V vs RHE	0.3 V vs RHE	0.12% ABPE 0.175 V RHE	82% 20 min	100 mW/cm ² y AM 1.5G	Na ₂ SO ₄	fc	[134]
<i>Bi₂S₃/WO</i>	8.0	-0.1 V vs Ag/AgCl	-	-	77% después de una hora	400 nm cut off	Na ₂ S y Na ₂ SO ₃	fa	[203]
<i>mt – CN/MoS₂</i>	0.16	0.5 V vs Ag/AgCl	-0.48 V vs Ag/AgCl	-	-	ultraviolet cut-filter y 100 mW/cm ²	Na ₂ SO ₄	fa	[135]
<i>Si – NiSe₂ NW</i>	5.8	1.23 V vs RHE	0.7 V vs RHE	0.8% PTO ~1.23 V RHE	94% después de 13 h	100 mW/cm ² y AM 1.5G	KOH	fa	[108]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotoco	Voltaje	Potencial	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Elec	Ref.
---------	--------	---------	-----------	------------	-------------	-------------	-------------	------	------

	rriente mA/cm ²		de inicio					trod o	
<i>PTZ – CdSe QDs</i>	-0.180	-0.1 V vs NHE	0.37 V vs NHE	-	Estable durante 20 horas	lanmda > 400nm	<i>Na₂SO₄</i>	fc	[252]
Nafion® -sobre CdS IO	5.68	0 V vs RHE	-0.4 V vs RHE	-	92% después de 5000s	100 mW/cm ² AM 1.5	<i>Na₂S, Na₂SO₃</i>	fa	[167]
<i>PbS QDs/TiO₂</i>	1.9	0 V vs SCE	-	0.55% ABPE	95% después de tres meses de provado 1 vez al mes	150 mW/cm ²	<i>NaOH</i>	fa	[182]
<i>Au#CdSe#CCGO HNBS</i>	2.90	0 V vs SCE	-	-	Estable por 5 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5G	<i>Na₂S, Na₂SO₃</i>	fa	[73]
<i>MoS₂/Al₂O₃/Si</i>	34.5	~-0.3 V vs RHE	0.35V vs RHE	7.9% conversion	~87% después de 40 horas	100 mW/cm ²	-	fc	[136]
<i>SrTiO₃(STO): ZnFe₂O₄(ZFO)</i>	0.188	1.23 V vs RHE	~1 V vs RHE	-	~95% después de 3 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>NaOH</i>	fa	[253]
<i>g – C₃N₄/Ti – Fe₂O₃</i>	2.75	0.23 V vs Ag/AgCl	-0.4 V vs Ag/AgCl	-	-	lanmda > 420 nm 150 mW/cm ²	<i>NaOH</i>	fa	[197]
<i>LTON/TiO₂ /Ta₂O₅/NiO_x /CoO_x/Co(OH)₂</i>	2.52	1.23 V vs RHE	0.28 V vs RHE	0.25% ABPE a 1 V RHE	~50% después de 30 min	100 mW/cm ² y AM 1.5G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[109]
<i>WO₃/g – C₃N₄ NSAs</i>	0.75	1.23 V vs RHE	~0.6 V vs RHE	-	~93% después de 1 hora	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	Agua salada	fa	[205]
<i>RuO₂/TiO₂/n – Si</i>	35	1.39 V vs RHE	0.84 V vs	8% STC	Estable por 3000s	94 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaCl saturad o, HCl</i>	fa	[12]
ZSGO	0.02	1.75 V vs SCE	-	-	Estable por 550 s	-	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[165]
<i>Si/ZnO NRs@Au</i>	~-1.5	-1.23 V vs RHE	-	0.33% a - 0.74 Vapp	Estable por 1800 segundo	100 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fc	[74]
<i>CdTe QD@LDH @BiVO₄</i>	2.23	1.23 V vs RHE	0.3 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	Buffer fosfato	fa	[88]
CuO	-3.1	-0.6 V Ag/AgCl	-0.25 V Ag/AgCl	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KOH</i>	fc	[254]
<i>0D – 2D dot – disk Au – CuInS₂</i>	-15.2	0 V vs RHE	0.88 V vs RHE	4.29% HC-STH a 0.438 V RHE	Estable por 1 h	100 mW/cm ² y AM 1.5	-	fc	[75]
<i>Ti: Fe₂O₃ NR + ClO</i>	2.49	1.23 V vs RHE	0.78 V vs RHE	-	98.58% después de 24 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KOH</i>	fa	[110]
<i>NaNbO₃/Ag₂S</i>	2.44	0.9 V vs Ag/AgCl	~-0.5 V vs Ag/AgCl	-	Estable por 40 min	100 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[89]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotoco	Voltaje	Potencial	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Elec	Ref.
---------	--------	---------	-----------	------------	-------------	-------------	-------------	------	------

	corriente mA/cm ²		de inicio					trod o	
<i>ZnO: Ga/ZnO</i>	0.6	1.23V vs Ag/AgCl	0.4 V vs Ag/AgCl	-	80% después de 2000 segundos	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[183]
<i>Au NPs</i> – <i>CdSe QDs</i> – <i>LaBTC</i>	~80	0.8 V vs Ag/AgCl	-	-	86% después de 10 horas	100 mW/cm ²	<i>Na₂S</i>	fa	[76]
<i>Zn – Cu₂O</i>	0.040 0.021	0.5 V vs SCE	-	-	44.23% 92.97% después de 20 min	lamnda>430 nm 100 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fc	[217]
nafion® -ZnO	0.35	1.2 V vs RHE	-	0.083% ABPE a 0.86 V RHE	Inestable después de 5 horas	72 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[255]
<i>CuO/ZnO NR</i>	-0.9	-0.5 V vs Ag/AgCl	-	-	90% después de 1200 segundos	-	<i>KOH</i>	fc	[211]
<i>BiVO₄/ZnFe₂O₄/</i> <i>Co₂ +</i>	2.84	1.23 V vs RHE	~0.4 V vs VRHE	-	70% desues de 3000 se	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KOH</i>	fa	[17]
<i>a – Si: H/a</i> – <i>Si: H/μc</i> – <i>Si: H/ZnO: Al</i> <i>/Ag</i>	~8	0 V	-	9.5% STH a 0 V	Estable por 5 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KOH</i>	fc	[221]
<i>W/BiVO₄</i>	3	1.0 V vs Ag/AgCl	-	-	-	filtered by a 1-ft long water filter and a 400 nm long-pass filter	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[256]
<i>Mg</i> – <i>La₅Ti₂CuS₅O₇</i>	-0.5	0 V vs RHE	-	0.17% HC-STH a 0.6 V RHE	-	AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄,</i> <i>NaOH</i>	fc	[220]
<i>CuO</i>	-1.68	0 V vs RHE	-	-	70% después de 900 s	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fc	[234]
<i>Pt/TiO₂/CdS/</i> <i>CuInS₂</i>	-13.0	0 V vs RHE	0.6 V vs RHE	1.82% HC-STH a 0.25 V RHE	90% después de 1 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂HPO₄,</i> <i>NaOH</i>	fc	[129]
<i>FeS₂/TiO₂</i>	5.8	-0.1 V vs Ag/AgCl	-0.61 V vs Ag/AgCl	~0.84% a 0.7 V aplicados (-0.25 V Ag/AgCl)	80% despues de 4h	808 nm laser	<i>Na₂SO₃,</i> <i>Na₂S</i>	fa	[90]
<i>Fe₂O₃/TN₅ZO</i>	1.4	0 V vs Ag/AgCl	~-0.8 V vs Ag/AgCl	-	-	100 mW/cm ²	<i>KOH</i>	fa	[192]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Elec trodo	Ref.
<i>InP</i>	26.5	0.6 V vs RHE	-0.216 V vs RHE	0.67% a ABPE a 0.35 V RHE	92% después de 4000 s	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₃</i> , <i>Na₂S</i>	fa	[90]
<i>TiO₂/Al</i> – <i>doped ZnO</i> <i>/Cu₂O NW</i>	-10	-0.3 V vs RHE	0.48 V vs RHE	~71%	Estable por 55 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i> , <i>KH₂PO₄</i>	fc	[156]
<i>TiO₂/PbS@CdS</i> <i>/CdS/ZnS</i>	8	~0.8 V vs RHE	-	-	60% después de 2 horas	100 mW/cm ² AM 1.5 y 425 nm cut-off	<i>Na₂S</i> , <i>Na₂SO₃</i>	fa	[188]
<i>Si@CoS₂ MWS</i>	-3.22	0 V vs RHE	0.248 V vs RHE	-	Estable por 100 min	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>H₂SO₄</i>	fc	[152]
<i>H:TiO₂</i>	0.99	1.23 V vs RHE	-	-	~20% después de 3 h	100 mA/cm ² se usa una lámpara con la mayor concentración en el rojo	<i>KOH</i>	fa	[166]
<i>CdSe@MGTF</i>	6.4	1.1 V vs RHE	0.335 V vs Ag/AgCl	-	Estable 600 segundo	100 mW/cm ²	<i>Na₂S</i> , <i>Na₂SO₃</i>	fa	[189]
<i>Pt</i> – <i>InS₃/CuInS₂</i>	18	0 V vs RHE	0.72 V vs RHE	2.9% a 0.3 V RHE	Estable por 180 min	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaH₂PO</i>	fc	[130]
<i>np⁺</i> – <i>Si/NiCo₂O₄</i> <i>/NiFe</i>	26	1.23V vs RHE	0.95 V vs RHE	-	Estable por 72 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KOH</i>	fa	[154]
<i>g</i> – <i>C₃N₄/Pt/ZnO</i>	~0.2	1 V vs Ag/AgCl	-	0.07%	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[190]
<i>N/ZnO</i>	0.160	1.1 V vs SCE	-	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G 420 nm cutoff filter	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[191]
<i>Ti</i> – <i>Fe₂O₃</i> <i>/Ni(OH)₂/IrO₂</i>	~1.6	1.23 V vs RHE	0.73 V vs RHE	0.2% ABPE ~1 V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[107]
<i>Si</i> – <i>MWS@MoO_xS_y</i>	9.83	0 V vs RHE	0.24 V vs RHE	0.82% PPCE a 0.09 V RHE	~78 % después de 2 ho	60 mW cm ² IR filtered	<i>K₂SO₄</i>	fc	[151]
<i>Mn₂O₃</i>	1.132	1.23 V vs RHE	-	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[180]
<i>CdSe: P3HT BHJ</i> <i>/Pt</i>	-1.24	0 V vs RHE	0.85 V vs RHE	-	25% después de 16 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaH₂PO₄</i> , <i>NaOH</i>	fc	[215]
<i>CdS/WS₂/ITO</i>	0.350	0.1 V	-	-	Estable por 90 min	55 mW/cm ²	<i>Na₂S</i>	fa	[231]
<i>G/CdS/Ag₂S</i>	5.18	0.55 V vs Ag/AgC	-	4.11% hidrogen generation	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S</i>	fa	[232]
<i>TiO₂/rGO</i>	0.826	-0.25 V vs Ag/AgCl	-	-	-	150 mW/cm ²	<i>Na₂S Na₂SO₃</i>	fa	[193]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
<i>TiO₂/CdS/Co - Pi</i>	~0.75	0V vs Ag/AgCl	-0.469 V vs Ag/AgCl	0.48% fotoconversión a 0.02 V Ag/AgCl	72% después de 2 horas	100 mW/cm ²	Fosfato de sodio	fa	[101]
<i>Pt/TiO₂/CdS /CdSe/PEDOT</i>	13	-0.2 V vs Ag/AgCl	-	-	~80% después de 8 h	cut off 430 nm	<i>Na₂S, Na₂SO₃</i>	fa	[111]
<i>Eu₂O₃/ZnO</i>	1.4	1.2 V vs RHE	~0 V vs RHE	0.32% ABPE	-	100 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[112]
<i>Co - Pi/TiO₂ - Fe₂O₃</i>	~1.4	1.23 V vs RHE	~0.7 V vs RHE	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[6]
<i>g - C₃N₄/ZnO NRAs</i>	0.06	1.0 V vs SCE	~0.1 V vs SCE	-	-	filtro 420 nm cut off	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[257]
<i>TiO₂ NRs</i>	0.642	0 V vs Ag/AgCl	-	-	Estabilidad durante 5000 segundos	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[208]
<i>CdS - TiO₂</i>	5.4	0 V vs Ag/AgCl	-	3%	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S, Na₂SO₃</i>	fa	[91]
<i>GQDs/TiO</i>	0.18	1.23 V vs RHE	-	-	Estable por 2 horas	100 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[92]
<i>WO₃/FeOOH</i>	1.3	1.23 V vs RHE	0.65 V vs RHE	-	Estable por 3 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>KPi</i>	fa	[113]
<i>CdS QD SNWs@SNSs</i>	~9.9	0 V vs SCE	-	-	~83% después de 600 s	100 mW/cm ²	<i>KH₂PO₄</i>	fa	[93]
<i>CdSNRs/g - C₃N₄ NSs</i>	0.1	-	-	-	-	filtro cut-off de 420 nm 150 mW/cm ²	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[168]
<i>G/CuInS₂/GO</i>	2.47	0.16 V vs Ag/AgCl	-	-	-	100 mW/cm ²	<i>Na₂S</i>	fa	[196]
<i>MoS₂/CdSe/NiO</i>	-0.22	-0.131 V vs RHE	-	-	Estable por 200 min	> 400 nm	Hexametilentetramina, HCl, KCl	fc	[94]
<i>Ni-Bi/H-BiVO₄</i>	3.34	1.23 V vs RHE	~0.1 V vs RHE	0.82% a 0.79 V RHE	Estable por 3.5 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	Buffer borato	fa	[114]
<i>Fe₂O₃/IrO_x</i>	0.75	1.2 V vs RHE	0.6 V vs RHE	-	~94% después de 5 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>KNO₃</i>	fa	[115]
<i>ZnO/Au/CdS</i>	~5.7	0 V vs Ag/AgCl	-	-	Estable durante 5000 s	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S, Na₂SO₃</i>	fa	[77]
<i>TiO₂@g - C₃N₄@CoPi</i>	1.6	1.23 V vs RHE	-	-	~90% después de 10 horas (en seawater)	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[95]
<i>Cu(InGa)Se₂ /CdS/ZnO/Pt</i>	-32.5	-0.7 V vs Ag/AgCl	-0.2 V vs Ag/AgCl	-	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	<i>Na₂SO₄, KOH</i>	fc	[131]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-1. (Continuación)

Sistema	Fotocorriente mA/cm ²	Voltaje	Potencial de inicio	Eficiencia	Estabilidad	Iluminación	Electrolito	Electrodo	Ref.
<i>H: ZnO/CdS /CQDs</i>	12.82	0 V vs SCE	-	3.85% STH a - 0.67 V SCE	Estable por 50 min	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S</i> <i>Na₂SO₃</i>	fa	[209]
<i>NiFeO_x</i> - <i>Bi/BiVO₄</i>	~3.2	0.6 V vs RHE	-	2.02% ABPE a ~0.6 VRHE	Estable por 10 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>H₃BO₃</i> , <i>KOH</i>	fa	[218]
<i>SnS₂/g - C₃N₄</i>	0.0136 6	0.8 V vs Ag/AgCl	-	-	-	filtro cutoff de 420 nm,	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[258]
<i>TNTAs/PbS/CdS</i>	0.87	-0.1 V vs SCE	-	14.3% fotoconver sion a - 0.6V SCE	~75% después de 120 min	longitud de onda dominante de 553 nm 5.9 mW/cm ²	<i>Na₂S</i> <i>Na₂SO₃</i>	fa	[225]
<i>IrO_x/CdSe /CdS meso - 10 TiO₂</i>	13.67	0 V vs Ag/AgCl	-	-	98% después de 2 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S Na₂SO₃</i>	fa	[57]
<i>CoP - n⁺p Si</i>	-10	0.345 V vs RHE	0.460 V vs RHE	-	~99% de 24 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>H₂SO₄</i>	fc	[150]
<i>WO₃/BiVO₄ /FeOOH/NiOOH</i>	5.1	1.23 V vs RHE	-	-	Estable por 2 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i> <i>Na₂SO₃</i>	fa	[104]
<i>ZnO NTs</i>	0.52	0.25 V vs SCE	-	-	Estable por 2 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[224]
<i>PDi/TiO₂</i>	0.74	1.23 V vs RHE	-	-	88% después de 8000 s	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[96]
<i>CTZS/CdS/Pt</i>	-1.0	0 V vs RHE	0.45 V vs RHE	-	Estable por 1 h	-	<i>Na₂SO₄</i> , <i>H₂SO₄</i>		
<i>FTO/TiO₂ /CH₃NH₃PbI₃ /spiro - MwOTAD/Au /Ni</i>	10	0 V vs Ag/AgCl	-	-	56% después de 100 s	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂S</i>	fa	[78]
<i>SiHJ/Ni</i>	- 32.79	0 V vs RHE	0.475 V vs RHE	4.84%	Estable por 20 horas	AM 1.5 G	<i>H₂SO₄</i>	fc	[116]
<i>SiHJ/NiOx</i>	21.48	1.23 V vs RHE	0.291 V vs RHE	1.5%	Estable por 2 horas	AM 1.5 G	<i>NaOH</i>	fa	[116]
<i>ZnO α - Fe₂O₃</i>	2.84	0.75 V vs SCE	-	1.67% ABPE a 0.75 V SCE	-	420 nm	<i>NaOH</i>	fa	[219]
<i>ZnO NRAs</i>	0.75	1.5 V vs Ag/AgCl	-	0.18% STH a 0.8 V RHE	-	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	<i>Na₂SO₄</i>	fa	[206]
<i>Zn_xBi₂S_{3+x}/WO₃</i>	7.0	-0.1 V vs Ag/AgCl	-	-	86% después de 7000 s	filtro cut off de 400 nm 100 mW/cm ²	<i>Na₂S</i> <i>Na₂SO₃</i>	fa	[204]

fc: fotocátodo, fa: fotoánodo

Tabla A-2. Resultados experimentales para celdas PEC completas.

Sistema	fotocorrient e mA/cm ²	Eficiencia	estabilidad	Iluminación	electrolito	Ref.
Fotoánodo $WO_3/BiVO_4/CoPi$ y un PV $GaAs/LnGaAsP$	6.56	8.1% STH	-	AM1.5 G	-	[137]
$TiO_2@CdS@CdSe$, DSSC	1.7	2.1%.	Estable por 2 h	100 mW/cm ² y AM1.5	Na_2SO_3 , Na_2S	[138]
$Mn - Fe_2O_3/Co - Pi$, ($CH_3NH_3PbI_3$)	1.93	2.4% STH	75% en 8h	100 mW/cm ² y AM1.5G	$NaOH$	[141]
$FeOOH/NiOOH/W:BiVO_4/WO_3$ celda DSSC	5.75	7.1%	99% depues de 12 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	Na_2SO_4	[139]
$W:BiVO_4/Co - Pi$, conectado a PV de a-Si:H/nc-Si:H	4.22	5.2%	-	100 mW/cm ² y AM 1.5	Ki	[222]
$TiO_2 - CdS - DSSC$	3.8	0.74% STHE	-	100 mW/cm ²	Na_2SO_3 , Na_2S	[140]
Cu_2O/NiO_x (este como protector) Conectado a una celda microbiana	0.2859	7.25% a 0.2 V	76.2% después de 4 horas	100 mW/cm ²	-	[144]
$FeOOH/WO_3$ Con 2-jn Si solar cell	1.5	1.8% STH	-	100 mW/cm ²	K_2SO_4	[146]
Cátodo $pt/CdS/CuGa_3Se_5/(Ag,Cu)GaSe_2$ Ánodo $NiOOH/FeOOH/Mo:BiVO_4$	0.55	0.67%	Estable por 2 h	100 mW/cm ² y AM 1.5	KPi	[147]
$FeNiO_x/Al_2O_3/nano - Fe_2O_3/TiO_2/CH_3NH_3PbI_3 NiMo$	1.45	1.9% STH	70% después de 8 horas	100 mW/cm ² y AM 1.5	KOH	[142]
PSEHTT:IC60BA y perovskite	7.25	9.02	Estable durante 1 h	100 mW/cm ² y AM 1.5 G	KOH	[143]

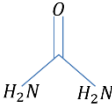
B. Anexo: Urea e hidrógeno

B.1 Urea

B.1.1 Propiedades físicas y químicas

Algunas propiedades físicas y químicas de la urea se describen en la Tabla B-1.

Tabla B-1. Propiedades físicas y químicas de la urea [259].

Formula química	CH_4N_2O 
Peso molecular	60.06 g/mol
Color	Sin color a blanco
Estado	Prisma tetragonal
Olor	Adquiere un ligero olor a amoniacó
Punto de fusión	137.7°C, en temperatura más alta se descompone a amoniacó, biuret y ácido cianúrico
Densidad	1.3230 g/mL a 20°C
$\log K_{ow}$	-1.59 a 20-25°C
Solubilidad en agua	5.45×10^5 mg/L a 25°C
Constante de Henry	$1.74 \times 10^{-12} \text{ atm} - \text{m}^3/\text{mol}$ a 25°C
Constante de disociación (pK_a)	0.10 a 21°C

La urea no es volátil en forma sólida y es altamente soluble en agua. No se espera que volatilice de superficies húmedas o secas o evapore del agua, basados en la constante de Henry. La urea lixivia del suelo a agua superficial y subterránea dada su baja absorción en la tierra, gran solubilidad en el agua y bajo coeficiente de reparto suelo-agua. En suelo y agua la urea es hidrolizada rápidamente a amoniacó y dióxido de carbono por la

enzima ureasa que es una enzima extracelular que se origina en microorganismos y raíces de las plantas. Se espera que la urea se degrade rápidamente y no se bioacumule, en un lodo activo semicontinuo la urea se degrada en promedio entre 93-98% en 24 horas [259].

Si la urea es liberada al aire se espera que este tanto en vapor como particulada, la fase vapor de urea se degrada por reacción fotoquímica y presenta una vida media de 9.6 horas y la fase particulada de la urea se remueve de la atmosfera por deposición húmeda y seca [259].

B.1.2 Producción de la urea

La urea es un producto endógeno del catabolismo de proteínas y aminoácidos, es formado en el hígado a partir de amoníaco, el cual es el producto de la deaminación de aminoácidos, al día son excretados entre 20-35g de urea en la orina humana [14], [259], además la urea fue el primer producto orgánico producido de forma sintética a partir de reactivos inorgánicos. El proceso de producción de urea envuelve la reacción de amoníaco con dióxido de carbono, la urea puede ser producida como gránulos, escamas, pellets, cristales y en solución [259]. Dado el uso extensivo de la urea, es producido en grandes cantidades; la síntesis industrial envuelve el uso de amoníaco con dióxido de carbono a alta presión, las tecnologías de producción modernas son el proceso Stamicarbon, el ACES, IDR [14]. Sin embargo, los residuos generados durante la producción de urea son problemáticos. Las grandes cantidades de residuos que son producidos durante el proceso de concentración en el evaporador. Durante este proceso, el agua vaporizada arrastra gotas de solución de urea, que puede después pasar en el condensado. Adicionalmente, la cantidad de aguas residuales aumenta durante las operaciones auxiliares como el lavado de las torres de granos y bombeo de solución con cristales de urea en suspensión. Algunas de las aguas residuales pueden ser generadas durante los procesos de centrifugación en los cristales de urea. La urea entra en el ambiente no solo por las aguas residuales de las plantas de producción pero también mediante lixiviación en los campos de las granjas, en las plantas que lo usan como materia prima y como producto final del metabolismo de proteínas en mamíferos [14].

Lo última es la razón principal de la abundancia de urea en el ambiente natural, los vertebrados terrestres la producen en el ciclo de la urea, en la cual un átomo de nitrógeno es capturado de un ion NH_4^+ , mientras los otros provienen de aspartato. El átomo de carbono presente proviene del CO_2 . Los mamíferos producen urea en el hígado que es transportado por la sangre a los riñones y es excretado con la orina. La concentración promedio de urea en la sangre en un humano adulto es aproximadamente 1 – 10 mM [14].

La urea en la orina producida por los humanos es de aproximadamente 240 Mt/día comparado con la producción industrial a partir de combustibles fósiles que es de 0.5 Mt/día, por lo que se puede ver que la producción de urea es mucho mayor que la necesitada en el mercado [260].

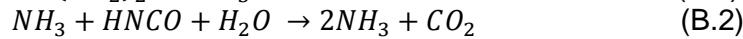
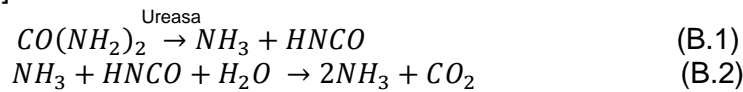
B.1.3 Aplicaciones de la urea

Los productos y aplicaciones de la urea son como componente en fertilizantes, reductor en el sistema de reducción catalítica selectiva para bajar las emisiones de óxidos de nitrógeno de fuentes estacionarias y móviles, cosméticos [14], [259], [260], alimento animal, plásticos, agentes anti-fuego, estabilizante en medicina, productos farmacéuticos, dentífricos, productos de deshielo en carreteras y pistas de aeropuerto, aditivos alimentarios en la formulación y fermentación de productos horneados de levadura, bebidas alcohólicas y productos de gelatina, estabilizante en explosivos [259], [260], intermediario químico (como por ejemplo en la producción de biuret), modificador de la viscosidad en revestimientos de papel a base de almidón y caseína, agente saborizante, humectante y deshidratante, componente para productos de consumos como cuidado de la piel, jabón líquido, detergentes y productos de la limpieza del hogar, componente de agentes adhesivos en algunos tipos de contrachapado, repelente de insectos, productos médicos para la reducción de edema cerebral y masas cerebrales antes y después de neurocirugía [259], herbicidas e insecticidas [14], Agente para el sembrado de las nubes, dispersión y degradación de hidrocarburos durante derrames y para el procesamiento de petróleo [260].

B.1.4 Peligros de la urea

Presenta bajos niveles de toxicidad siendo necesario varios mg por litro para que se convierta en tóxico para mamíferos y aves con bajos niveles permisibles de ingestión sin efectos en la salud. Además, es biodegradable no presenta riesgo para los humanos o el ambiente, pero se convierte en tóxico al descomponerse enzimáticamente a temperatura ambiente [260].

La enzima ureasa descompone la urea a amoníaco y dióxido de carbono mediante las reacciones [261].



El amoníaco es liberado a la atmósfera contribuyendo con la formación de sulfato de amonio y nitratos, que plantean significativas amenazas para la salud [261].

Aguas ricas en urea son descargadas normalmente en ríos y lagos, si se deja sin tratar, esta urea es convertida de forma natural a amoníaco gaseoso que después es emitido a la atmósfera resultando en altos costos de salud anualmente y a nitratos que resultan en la contaminación de agua subterránea y potable [262].

B.1.5 Descomposición

Sin la presencia de la enzima ureasa la descomposición espontánea de urea a temperatura ambiente puede ser entre 40 años a aproximadamente 10^{19} años [260].

La urea se descompone rápidamente fuera de ambientes no estériles dada la presencia de microorganismos enzimáticos, siendo posible que se hidrolice en un poco más de un día o en dos minutos dependiendo del medio donde se encuentre. Posibles métodos para la conservación de la orina son el uso de ácidos que bajen el pH desnaturalizando la ureasa llegando a durar por 100 días. además se ha planteado el uso combinado con sistemas de no mezclado donde se separan la orina de los demás residuos en los baños [260].

Se ha sugerido que el uso de calor (pasteurización) para desnaturalizar la enzima y conseguir de esa manera que se conserve durante mucho más tiempo [263], se encuentra que las muestras que reciben este tratamiento se logra extraer al final mayor material con nitrógeno prueba de que este no escapó en forma de amoníaco, sin embargo se hace importante determinar la temperatura adecuada para la desnaturalización de la enzima.

B.2 Hidrógeno

El uso de hidrógeno se remonta a los 1800s como fuente de energía al ser parte del syngas generado durante la gasificación del carbón, madera y residuos municipales. Fue usado en casas urbanas en Estados Unidos para cocinar y calentar desde mediados de los 1800 hasta 1940 y es aún usado en algunas partes de Latinoamérica, Europa y China donde el gas natural no está disponible o es muy costoso, la mayor parte del hidrógeno manufacturado estos días proviene de reformado de metano pero se producen grandes cantidades de CO_2 durante la producción de hidrógeno [264].

B.2.1 Propiedades

El hidrógeno a temperatura y presión ambiente es un gas incoloro, inodoro, sin sabor y no tóxico [15], [264], con la excepción del helio, el hidrógeno presenta el menor punto de ebullición a presión atmosférica convirtiéndose en un líquido incoloro y sin olor, el hidrógeno líquido presenta una gravedad específica de 0.071 y no es corrosivo ni reactivo, la baja gravedad específica del hidrógeno líquido revela la baja densidad volumétrica de energía [264], [265].

En la Tabla B-2 se muestran diferentes propiedades físicas del hidrógeno.

En cuanto a las propiedades en otras sustancias la solubilidad del hidrógeno en agua y en etanol es de 0.018 y 0.078 mL de H_2 gaseoso por cada mL de sustancia, pero presente una mayor solubilidad en metales como paladio que puede albergar 1000 veces su volumen [15].

El hidrógeno presenta la mayor densidad de energía por unidad de masa, pero al ser su densidad tan pequeña presenta una baja densidad de energía volumétrica y por eso el

almacenamiento en vehículos es un reto de la ingeniería [264], esto se puede ver en la Tabla B-3.

Tabla B-2. Propiedades del hidrógeno a 20 °C y 1 atm.

Propiedades físicas	Valor	Unidades	Ref
Peso molecular	2.016	<i>g/mol</i>	[264]
Densidad del gas	0.0838	<i>Kg/m³</i>	[264]
Gravedad específica	0.0696	(aire = 1)	[264]
Viscosidad	8.813e-5	<i>g/(cm s)</i>	[264]
Difusividad	1.697	<i>m²/h</i>	[264]
Conductividad térmica	0.1825	<i>W/(m K)</i>	[264]
Radio de expansión	1:848	Líquido a gas	[264]
Punto de ebullición (1 atm)	-253	°C	[264]
Volumen específico	11.93	<i>m³/kg</i>	[264]
Coefficiente de difusión en aire	6.10	<i>cm²/s</i>	[264]
Entalpía	4098	<i>kJ/kg</i>	[264]
Entropía	64.44	<i>J/(g K)</i>	[264]
Densidad del líquido a -253°C	708	<i>kg/m³</i>	[15]
Densidad del sólido a -259°C	858	<i>kg/m³</i>	[15]
Temperatura de fusión	-259	°C	[15]
Temperatura crítica	-240	°C	[15]
Presión crítica	12.8	<i>atm</i>	[15]
Densidad crítica	31.2	<i>kg/m³</i>	[15]
Calor de fusión a -259°C	58	<i>kJ/kg</i>	[15]
Calor de vaporización a -253°C	447	<i>kJ/kg</i>	[15]
Cp del gas a 20°C	14.29	<i>J/(g K)</i>	[264]
Cv del gas a 20°C	10.16	<i>J/(g K)</i>	[264]
Cp del líquido a -256°C	8.1	<i>J/(g K)</i>	[15]
Cp del sólido a -259°C	2.63	<i>J/(g K)</i>	[15]

Además de esas propiedades combustibles una de las virtudes más importantes del uso de hidrógeno como combustible es que no es contaminante, cuando se quema en aire su producto principal es agua, esto lo diferencia de los diferentes combustibles fósiles, sin embargo no es una fuente de energía sino un transportador de energía, porque no se encuentra de forma natural en la tierra sino formando enlace con el oxígeno y el carbono [15], [264], [265].

Tabla B-3. Comparación de las propiedades del hidrógeno con otros combustibles basado en LHV y 1 atm y 25 °C para los gases [264].

	Hidrógeno	Metano	Gasolina	Diesel	Metanol
Densidad (kg/m^3)	0.0838	0.71	702	855	799
Densidad energética (kWh/m^3)	3.0	9.1	8680	10090	4030
Energía (kWh/kg)	33.3	12.8	12.4	11.8	5.0

B.2.2 Seguridad

El hidrógeno, como cualquier otro gas, puede generar riesgo de asfixia al diluir el oxígeno, a concentraciones menores de 19.5% de oxígeno en volumen se considera deficiente de oxígeno y la asfixia puede llevar a peligros fisiológicos [264].

El primer peligro asociado con el hidrógeno gaseoso es el mezclado no intencional entre el combustible y el oxidante en la presencia de una fuente de ignición, esto sucede cuando la mezcla está dentro de los límites de flamabilidad que para el aire es entre 4-75%. Las fuentes de ignición incluyen eléctrica, mecánica, térmica, química, ejemplos son las chispas en las válvulas, las descargas electrostáticas, chispas de equipos eléctricos, etc [264], las propiedades de la flamabilidad, detonabilidad, y demás se muestran en la Tabla B-4.

El hidrógeno también puede escapar de los recipientes sin embargo su baja densidad y alta difusión ayudan a que se disperse rápidamente por lo que no se forman las condiciones para mezclas explosivas esto es particularmente cierto en ambientes exteriores [15].

El hidrógeno es relativamente no reactivo a menos que sea activado de alguna manera, a diferencia de hidrógeno atómico que es muy reactivo y no se observa libre en la naturaleza [15]. La reacción con oxígeno a temperatura ambiente es muy lenta por esto deber ser catalizada para acelerar la reacción esto usando platino o alguna chispa eléctrica [15].

Tabla B-4. Propiedades combustibles del hidrógeno a 1 atm y 20°C [264].

Propiedad de combustión	Valor	Unidades
Límites de flamabilidad en aire	4-75	%vol
Límites de flamabilidad en oxígeno	4-95	%vol
Límites de detonabilidad en aire	18-59	%vol
Límites de detonabilidad en oxígeno	15-90	%vol
Mínima energía de ignición en aire	17	μJ
Temperatura de autoignición	585	°C
Velocidad de la flama	2.7-3.5	m/s
Emisividad de la flama	0.1	
Temperatura de la flama	2045	°C

Hidrógeno que se fuga y que se prende, presenta una flama casi imperceptible, presenta un color azul pálido con una temperatura de llama de 2045 °C (2700°C en el [265]), liberando la mayor parte de la energía en la región ultravioleta, requiriendo sensores UV para detectar la llama, la radiación UV emitida por la flama del hidrógeno pueden causar quemaduras en la piel por la sobre explosión a la radiación UV [264].

La cantidad de energía térmica emitida por la flama de hidrógeno es baja y difícil de detectar sintiéndola, muchos detectores de gas combustible comerciales pueden ser calibrados para detectar hidrógeno [264].

Puede ser usado de forma segura si se conocen sus propiedades, y los riesgos son del mismo orden de magnitud que la gasolina o el gas natural, las precauciones de seguridades en el uso en hogares e industrias es similar que con el gas natural, las ventajas de seguridad que este ofrece en comparación con otros son la gran velocidad de disipación, la baja luminosidad de la flama, que no se presentan gases tóxicos durante la combustión, igual que con el gas natural presenta peligro de explosión pero no se generan gases tóxicos, además que el fuego de hidrógeno se eleva lejos dado su efecto boyante, y no se produce monóxido de carbono, es más difícil de encender con

calor que el gas natural, pero se enciende muy fácilmente por chispa eléctrica, una de sus desventajas es su gran rango de flamabilidad. Sin embargo el mayor accidente con este fue el Hindenburg sin embargo se demostró que posteriormente que el hidrógeno no causo ni una sola muerte [265].

La absorción de hidrógeno en acero causa fragilidad por hidrógeno que en algunos casos lleva a la falla [15]. Esta fragilidad afecta tanto a metales como no metales y se ve influenciada por la concentración, la pureza, la presión, la temperatura, el tipo de impurezas, los niveles de estrés y tasa de estrés, la composición del metal, el tamaño de grano, la microestructura, la historia del tratamiento térmico, además la humedad contenida en el hidrógeno puede llevar a la aceleración de las grietas por fatiga.

B.2.3 Producción de hidrógeno

Hidrógeno puede ser un transportador de energía ideal porque 1) se puede ser producido desde y a electricidad a relativamente altas eficiencias, 2) su materia prima es agua. 3) es un combustible renovable, 4) puede ser almacenado en forma de gas, líquido e hidruro de metal, 5) puede ser transportado por grandes distancias en tuberías y camiones cisterna, 6) puede ser convertido a otras formas de energía en más maneras y más eficientemente que otros combustibles, 7) no produce contaminantes, excepto en algunos casos óxidos nitrosos [265].

El último objetivo es la generación de hidrógeno con pocos o ningún gas de efecto invernadero, una solución es producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles y luego secuestrar el carbón generado, pero esta es una tecnología no probada. Otra posibilidad es la gasificación de biomasa como madera, residuos de cultivos de esta manera se genera H_2 y CO , en este caso la técnica es neutra con respecto al carbón, porque el carbón liberado fue absorbido por las plantas durante la fotosíntesis, una tercera posibilidad es la electrolisis de agua usando potencia generada por una fuente de energía renovable como pueden ser turbinas eólicas o celdas solares [264].

El hidrógeno en la actualidad es producido en un 48% de gas natural, 30% de petróleo, 18% de carbón y solo 4% por electrolisis [15], [265]. Sin embargo, el hidrógeno puede ser producido de varias fuentes como sulfuro de hidrógeno, hidratos de boro, agua,

combustibles fósiles, biomasa y compuestos químicos que contengan hidrógeno, al no estar disponible como un elemento separado es necesaria la disociación. Existen diferentes fuentes de energía que pueden llevar a cabo la reacción, puede ser calificadas como energía térmica, eléctrica, fotónica, bioquímica[266].

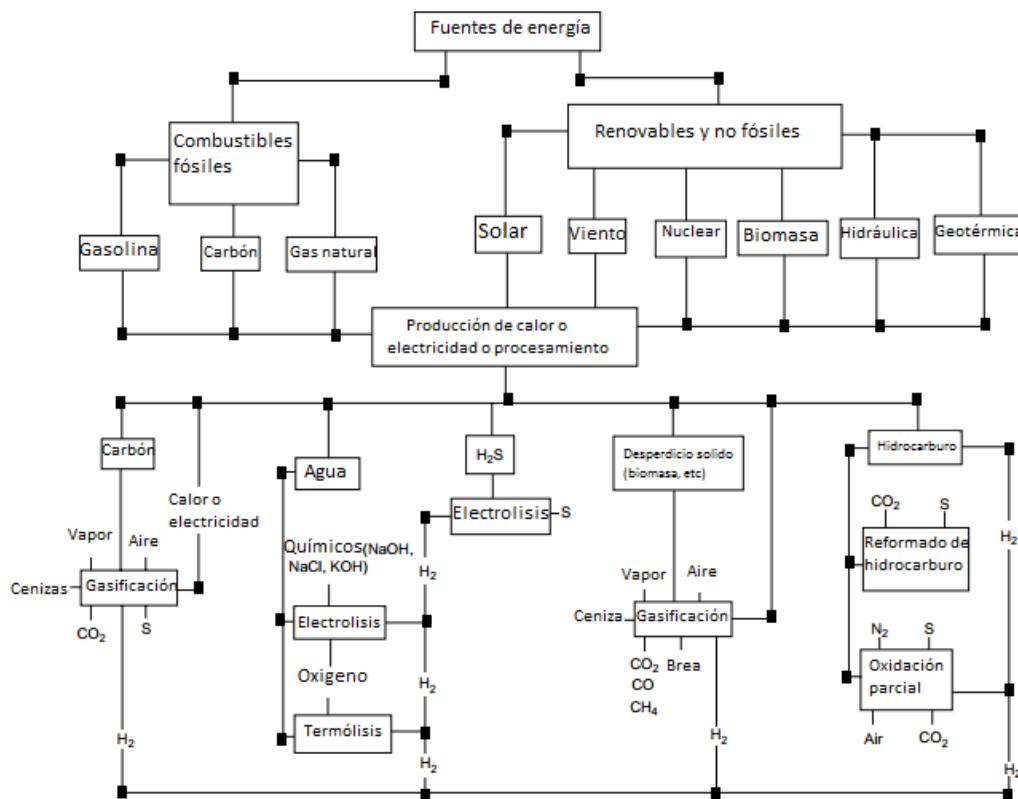


Figura B-1. Técnicas de producciones de hidrógeno. Modificado de [15].

Se pueden integrar diferentes métodos por ejemplo se puede hacer uso de la energía liberada por un reactor nuclear para poder llevar a cabo diferentes reacciones para la producción de hidrógeno, lo mismo puede pasar con concentradores solares y con energía geotérmica [266].

No es necesario que solo se use un tipo de energía pudiendo ser combinados como por ejemplo se puede utilizar energía eléctrica y fotónica, eléctrica y térmica, bioquímica y térmica, fotónica y bioquímica [266]. Un ejemplo de la primera es donde se pueden tener

fotoelectrodos y además energía eléctrica para que se puede alcanzar el potencial en el que se produce la reacción [266]. Todo esto se ve resumido en la Figura B-1.

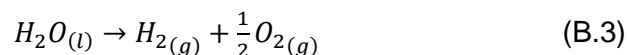
En más detalle las diferentes formas de producir hidrógeno se describen a continuación.

-Usando energía nuclear.

Al generar intensas cantidades de calor pueden generar hidrógeno sin necesidad de electrolitos, esta aproximación puede ser más efectiva en términos de costos que las energías renovables sin embargo aún no ha sido probada, es importante notar que además de la generación de potencia eléctrica se generan desperdicios nucleares los cuales tienen problemas de disposición y existe una falta de aceptación pública [266].

-Electrolisis de agua.

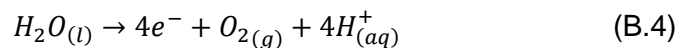
En electrolisis de agua para la generación de hidrógeno se presenta la siguiente reacción general [267].



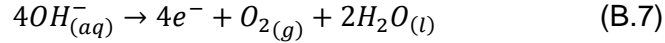
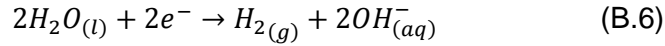
La cual presenta un $\Delta H^o=285.9$ kJ/mol y $\Delta G^o=237.2$ kJ/mol, esta reacción se puede llevar a cabo por vía electroquímica o vía térmica usando energía solar [267].

El potencial estándar de reacción es entonces $\Delta E^o=-1.23$ V, el signo menos indica la naturaleza no espontánea de la reacción, el voltaje real dependerá de las fugacidades de los productos gaseosos al igual de los sobrepotenciales y las resistencias óhmicas en la celda, en la práctica electrolisis en estado estacionario de agua requiere un voltaje de 1.50 V [267].

La reacción se puede llevar a cabo tanto en medio ácido como en básico, en medio ácido se tienen las siguientes reacciones para el ánodo y para el cátodo respectivamente [267].



Para el medio básico se tienen las siguientes reacciones tanto para el ánodo como para el cátodo.



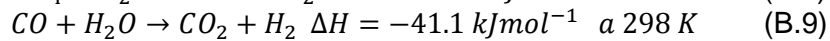
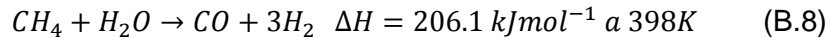
Dentro de las tecnologías para producir hidrógeno se puede hacer uso de las energías renovables en periodos picos para producir hidrógeno que puede ser almacenado; para producir hidrógeno se puede hacer uso de los electrolizadores, entre estos están los electrolizadores alcalinos, los PEM, los de membrana aniónica, los SOE. Los más desarrollados actualmente son los alcalinos, seguidos por los PEMWE, los otros dos aún se encuentran en estado de desarrollo, sin embargo los alcalinos aunque es la tecnología más madura sufren problemas en una operación fluctuante como sería la necesaria para esta aplicación, algunos de estos problemas son , un rango de operación limitado, reacción retrasada, dificultades para arrancar el sistema después de ser apagado, por lo que actualmente la tecnología de PEMWE es la única que puede producir hidrógeno en gran cantidad, sin embargo se deben solucionar algunos inconvenientes como los altos costos de la manufactura, por el uso de metales nobles como el titanio, iridio, rutenio, platino, además las placas bipolares y los colectores representan un 48% del costo del stack. En cuanto al comportamiento se tienen problemas con los mecanismos de degradación durante condiciones fluctuantes que limitan la capacidad del tiempo de vida del stack y presentan baja capacidad [267].

-Otros métodos a partir de combustibles fósiles.

Con el gas natural, el cual está compuesto principalmente por metano que posee la mayor relación hidrógeno carbono, es producido principalmente por reformado con vapor de metano (SMR por sus siglas en inglés) [265].

Este es un proceso de dos etapas, en el primero el metano es mezclado con vapor y pasado por un lecho catalítico a alta temperatura y presión para formar una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, llamado syngas. El segundo paso es el cambio de la reacción en donde el monóxido de carbono de la primera etapa con vapor adicional se

combinan para producir dióxido de carbono y más hidrógeno, las reacciones se muestran a continuación [265]



La reacción es endotérmica, la reacción uno es realizada a 700-900°C y presiones entre 1.5 a 3 Mpa, la reacción 2 se lleva en una o dos etapas, a 340-450°C y a baja temperatura de reacción entre 190-250°C. Aleaciones basadas en níquel son usadas generalmente como catalizador. Luego de esto se pasa por un proceso de desulfuración para evitar el envenenamiento del catalizador, se elimina el CO_2 enfriándolo y usando sorbentes de CO_2 , la eficiencia de este proceso es de 65 a 85%, este proceso no es viable para hidrocarburos más pesado que la nafta [265].

Existen otros procesos como son la oxidación parcial donde se puede utilizar metano, crudo pesado, carbón en este caso se lleva a cabo una oxidación parcial con oxígeno [265].

Este proceso tiene la desventaja de generar gases contaminantes, para la producción de 1 kg de hidrógeno por SMR se producen 10.6621 kg de CO_2 , 146.3 gramos de metano y trazas de benceno, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos nitrosos, óxidos de sulfuros, etc [265].

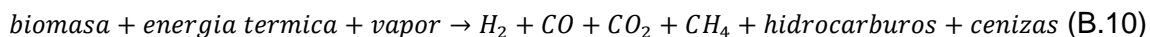
-También se puede obtener hidrógeno de la biomasa

Hidrógeno se puede producir a partir de biomasa mediante procesos termoquímicos y biológicos dentro de los procesos termoquímicos se tiene la pirolisis y la gasificación, por el lado de los procesos biológicos tenemos biofotólisis, reacción biológica de cambio de gas y la fermentación [265].

En la pirolisis la biomasa se calienta rápidamente a altas temperaturas en la ausencia de oxígeno, se producen sustancias como hidrógeno, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, alquitrán, aceites, carbón y otros productos sólidos, líquidos y

gaseosos dependiendo de la naturaleza orgánica de la biomasa, la temperatura en que se lleva la pirolisis es de 400 a 600°C y presiones en el rango de 0.1 a 0.5 MPa [265].

Otra forma es mediante gasificación esta se lleva a cabo en la presencia de oxígeno y vapor. El proceso de conversión es representado por



La gasificación es usada en biomasa con una humedad menor a 35% [265]. También se puede obtener hidrógeno usando bacterias o algas verdes por diferentes vías como pueden ser la fermentación en la oscuridad, donde se convierten azúcares a hidrógeno, además también existen vías por biofotólisis [265].

Tabla B-5. Costo estimado de producción, transporte y distribución de hidrógeno (2004) [15].

Fuente de energía primaria	Costo de producción en (\$/kg)(basado en el año 2003)	Costo de distribución por tuberías (\$/kg)a	Costo de reparto (\$/kg)b	Costo total (\$/kg)
Reformado de gas natural	1.03	0.42	0.54	1.99
Gas natural con captura de CO ₂	1.22	0.42	0.54	2.17
Gasificación de carbón	0.96	0.42	0.54	1.91
Carbón con captura de CO ₂	1.03	0.42	0.54	1.99
Electrolisis usando viento	6.64	0.42	0.54	7.60
Gasificación de biomasa	4.63	1.80a	0.62b	7.04
Pirolisis de biomasa	3.80	1.80a	0.62b	6.22
Separación térmica de agua usando energía nuclear	1.63	0.42	0.54	2.33
Gasolina (como referencia)	0.93 (\$/gal)	0.19 (\$/gal)	-	1.12 (\$/gal)

a hidrógeno líquido por camión cisterna

b hidrógeno líquido estaciones de abastecimiento de combustible

Como comparación en la Tabla B-5 se presentan los costos de producción, transporte y distribución del hidrógeno usando diferentes fuentes, se aprecia que el reformado del gas natural es la más económica y usando recursos renovables los costos aumentan considerablemente siendo necesario seguir mejorando los procesos.

B.2.4 Almacenamiento

Existen diferentes técnicas para el almacenamiento de hidrógeno que se resumirán a continuación.

-Hidrógeno comprimido, considerando tanto las tecnologías de almacenamiento y relleno, es la alternativa más promisoría en el corto plazo, algunos prototipos de vehículos impulsados por hidrógeno usan un tanque compuesto polimérico reforzado por fibras de carbón y soportan presiones de 350 a 700 bar [15]. las tecnologías actuales sin embargo producen el hidrógeno a presiones que van desde un bar hasta 26 bares, siendo necesaria compresión mecánica, aumentando los costos de la operación [265].

-El hidrógeno líquido, ofrece menor peso y volumen por unidad de energía que el hidrógeno comprimido, pero sus principales problemas son la posibilidad de que el hidrógeno hierva, esto dependerá del aislamiento térmico, las condiciones ambientales, la geometría del tanque, el tiempo entre conducción por ejemplo el tanque criogénico del BMW Hydrogen 7 toma menos de dos semanas para que todo el hidrógeno hierva. El hidrógeno líquido necesita almacenarse a 20 K el tanque de almacenamiento debe estar aislado, para preservar la temperatura, y necesita estar reforzado para almacenar el hidrógeno a una gran presión, la eficiencia del ciclo de energía del almacenamiento líquido es mucho menor que con el almacenamiento gaseoso, por la gran cantidad de energía que se requiere para la licuefacción, que es teóricamente de 34 MJ/kg, pero en la realidad es de 50.4 MJ/kg, resultando en total en una pérdida del 30% de la energía del hidrógeno almacenado. [15]

-Hidruros metálicos, son combinaciones específicas de aleaciones de metales, que poseen habilidades únicas para la absorción de hidrógeno para liberarlo después ya sea a temperatura ambiente o con calentamiento, en general la capacidad de absorción es entre 1-2 wt% del peso total del tanque, sin embargo algunos hidruros pueden lograr

entre 5-7 wt%, de esta manera se logra tener un tanque con solo dos veces el volumen de uno equivalente de gasolina pero con el inconveniente de ser 20 veces más pesado. El tiempo de vida de este depende de la pureza del hidrógeno, puesto que absorberá las impurezas reduciendo la habilidad para almacenar hidrógeno [15], [265].

-Hidruros orgánicos, utilizando ciclos de hidrogenación y deshidrogenación en compuestos orgánicos se puede almacenar hidrógeno, ejemplos de esto incluyen hidruros orgánicos que consisten en pares reversibles catalíticamente como la decalina deshidrogenación/naftaleno hidrogenación, metilciclohexana deshidrogenación/ tolueno hidrogenación, etc, la decalina puede almacenar 7.3 wt% 68.8 kg/m³, sin embargo el equipamiento requerido para la reacción de deshidrogenación es muy costoso para su uso abordo, por lo que sería más útil en estaciones de combustible [15].

-Materiales de carbón, varias formas de carbón como grafito, fullereno, nanotubos, carbón activado poseen gran área superficial por lo que podrían ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno, nanotubos de carbono de una sola pared pueden almacenar 2.5-3 wt% de hidrógeno, la investigación en este campo se ha centrado en el mejoramiento en las técnicas de manufactura y en reducir los costos de los nanotubos, también se ha logrado tanto en fullerenos como en carbón activado. [15]

-Microesferas de sílice, el hidrógeno puede ser almacenado en microesferas de sílice huecas, a altas temperaturas como 500°C, a estas temperaturas las paredes de las microesferas son permeables al hidrógeno y en temperaturas ambiente son impermeables; él hidrógeno puede ser almacenado a alta presión llenando las microesferas a alta temperatura y luego enfriando para sellar, cuando se necesite el hidrógeno puede ser liberado fácilmente usando calentamiento, estas microesferas tienen el potencial para almacenar hidrógeno de forma segura y resistente a la contaminación [15].

B.2.5 Usos

El hidrógeno puede ser usado en la producción de amonio, metanol, gasolina, aceite de calentamiento, fertilizantes, vidrio, refinamiento de metales, vitaminas, cosméticos,

circuitos semiconductores, jabones, lubricantes, limpiadores, margarina, mantequilla de maní, combustible de cohete, etc [265]. En la actualidad el mayor uso del hidrógeno es la producción de amoníaco en un 60% que es el mayor componente de los fertilizantes, seguido por 40% en el sector de refinerías, químicos y petroquímicos para remover sulfuros de la gasolina, y convertir hidrocarburos pesados en gasolina y Diesel, la hidrogenación, producción de metanol, vidrio flotado, etc [15], [265]. Esto se muestra en la Tabla B-6.

Tabla B-6. Consumo del hidrógeno mundial y en estados unidos [15].

Usos	Estados Unidos		Todo el mundo	
	$m^3(x10^9)$	Porcentaje (%)	$m^3(x10^9)$	Porcentaje (%)
Producción de amoníaco	33.7	38	273.7	61
Refinerías de petróleo	32.9	37	105.4	23
Producción de metanol	8.5	10	40.5	9
Otros	3.4	4	13.6	4
Usos comerciales	10.8	12	16.1	4
Total	89.3	100	449.3	100

Ahora una de las aplicaciones que se le ve a él hidrógeno es el almacenamiento de energía donde se puede producir ser almacenado y después usado cuando sea necesario, otras tecnologías para el almacenamiento de energía son baterías, tecnologías de almacenamiento de energía magnéticas superconductoras (SMES por sus siglas en ingles), capacitores electroquímicos avanzados, hidroelectricidad bombeada, gas comprimido [265]. Como las fuentes de energía renovables están localizadas, típicamente requieren el transporte de energía a los lugares donde se necesita, los transportadores de energía deben ser transportables, hidrógeno es considerado como el medio más apropiado donde las energías renovables puedan ser almacenadas y transportadas puede ser usado con una gran eficiencia y con cero o casi cero emisiones, está demostrado técnicamente que el hidrógeno puede ser usado para transporte, calentamiento y generación de potencia y puede reemplazar a los combustibles fósiles en todos sus usos presentes [15], [265].

El hidrógeno puede ser utilizado para producir energía eléctrica usando celdas de combustible, una celda de combustible es un aparato electroquímico que convierte

energía química de un combustible y un oxidante directamente en energía eléctrica, agua y calor, algunas celdas de combustible son clasificadas de acuerdo al electrolito que usan como pueden ser PEM las cuales utilizan una membrana polimérica como electrolito, como alcalina la cual usa KOH como electrolito, de ácido fosfórico que usa este mismo como electrolito, de carbonato fundido que usa litio y carbonato de potasio como electrolito, de óxido sólido que usa óxido de zirconio como electrolito etc, además de los electrolitos también se diferencia por la temperatura de operación como se muestra en la Tabla B-7 [264].

Tabla B-7. Diferentes tipos de celdas de combustibles [15].

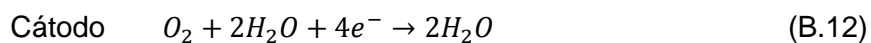
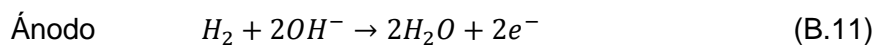
Propiedad	AFC	DMFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
Electrolito	KOH	Membrana polimérica	Carbonato fundido líquido inmovilizado	Ácido fosfórico líquido inmovilizado	Membrana de intercambio de iones	cerámica
Temperatura de operación (°C)	60-90	60-130	650	200	80	1000
Eficiencia (%)	45-60	40	45-60	35-40	40-60	50-65
Potencia eléctrica típica	>20 kW	<10 kW	> 1 MW	>50kW	>250kW	>200kW
Posibles aplicaciones	Submarinos, naves espaciales	Aplicaciones portables	Central eléctrica	Central eléctrica	Vehículos, estacionario o pequeño	Central eléctrica

La mayor virtud de las celdas de combustible que otras tecnologías es que son limpias de emisiones, presentan una alta eficiencia en la conversión de energía, no está limitada por la eficiencia de Carnot [264], [265], en una celda de combustible ideal la eficiencia puede aproximarse a 83%, en la práctica alcanzan eficiencias de 60%, el resto de la energía se disipa como calor, en comparación con los motores de combustión interna que usan hidrógeno presentan eficiencias del 45%. Uno de los problemas son los altos costos los cuales pueden ser 125 dólares por kilowatt (considerando producción a gran escala) los cuales cuatro veces más de 30 dólares por kilowatt en un motor de gasolina [264]. Los

componentes con los mayores costos son los metales nobles como electro catalizadores (Pt), otro problema es la duración de las celdas de combustible siendo necesario entre 5 a 40 mil horas de tiempo de vida dependiendo de la aplicación, esto puede ser difícil por el ataque químico que sufren las membranas y desactivación del electro catalizador [15] , [264].

Dadas las eficiencias se necesitan menor cantidad de combustible, siendo posible el uso de almacenamiento en alta presión[265]

El voltaje teórico de la celda es de 1.229 V, se dan las siguientes reacciones en medio alcalino[265]



También se pueden usar en motores de combustión interna lográndose una potencia comparable o inclusive mayor que la gasolina, además por su gran difusión se mezcla rápidamente con el hidrógeno, se necesita mucha menor energía para la ignición, además de un rango de flamabilidad más alto, sin embargo su principal problema es su baja densidad por lo que necesita grandes volúmenes [15], [265]. Presenta mayor octanaje que la gasolina, sin embargo presenta algunos problemas como la ignición prematura causada por puntos calientes, además el hidrógeno que no reacciona puede escapar a la caja del cigüeñal por su baja densidades corriendo el peligro que se incendie, para estos problemas se han planteado diferentes soluciones y ya existen modelos comercialmente disponibles [15].

Bibliografía

- [1] C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, "From Hydrocarbons to Hydrogen: Towards a Sustainable Future," in *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, Eds. Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 1–33.
- [2] K. Rajeshwar, R. McConnell, K. Harrison, and S. Licht, "Renewable Energy and the Hydrogen Economy," in *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, Eds. New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 1–18.
- [3] R. Perez and M. Perez, "A Fundamental Look At Supply Side Energy Reserves For The Planet," *Int. Energy Agency SHC Program. Sol. Updat.*, vol. 62, no. April 2009, pp. 4–6, 2015.
- [4] P. P. Patel, P. J. Hanumantha, O. I. Velikokhatnyi, M. K. Datta, D. Hong, B. Gattu, J. A. Poston, A. Manivannan, and P. N. Kumta, "Nitrogen and cobalt co-doped zinc oxide nanowires - Viable photoanodes for hydrogen generation via photoelectrochemical water splitting," *J. Power Sources*, vol. 299, pp. 11–24, 2015.
- [5] R. Adhikari, L. Jin, F. N. Pardo, D. Benetti, B. AlOtaibi, S. Vanka, H. Zhao, Z. Mi, A. Vomiero, and F. Rosei, "High Efficiency, Pt-free Photoelectrochemical Cells for Solar Hydrogen Generation based on 'Giant' Quantum Dots," *Nano Energy*, vol. 27, pp. 265–274, 2016.
- [6] M. G. Ahmed, I. E. Kretschmer, T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, F. A. Rashwan, and D. W. Bahnemann, "A Facile Surface Passivation of Hematite Photoanodes with TiO₂ Overlayers for Efficient Solar Water Splitting," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 43, pp. 24053–24062, 2015.
- [7] J. A. Seabold and K.-S. Choi, "Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO₃ Photoanode," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1105–1112, Mar. 2011.
- [8] K. Harrison and J. I. Levene, "Electrolysis of Water," in *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht,

- Eds. New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 41–63.
- [9] W. A. Smith, “Photoelectrochemical Cell Design, Efficiency, Definitions, Standards, and Protocols,” in *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, S. Giménez and J. Bisquert, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 163–197.
- [10] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, “Solar Water Splitting Cells,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6446–6473, 2010.
- [11] Y. Zhang, G. Zhao, H. Shi, Y. Zhang, W. Huang, X. Huang, and Z. Wu, “Photoelectrocatalytic Glucose Oxidation to Promote Hydrogen Production over Periodically Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Assembled of Pd Quantum Dots,” *Electrochim. Acta*, vol. 174, pp. 93–101, 2015.
- [12] Z. Liu, Z. Yin, Z. Wan, L. Xiao, H. Ma, J. Lu, and L. Zhuang, “Efficient solar-to-chemical conversion with chlorine photoanode,” *Electrochem. commun.*, vol. 67, pp. 69–72, 2016.
- [13] G. Wang, Y. Ling, X. Lu, H. Wang, F. Qian, Y. Tong, and Y. Li, “Solar driven hydrogen releasing from urea and human urine,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 8, pp. 8215–8219, 2012.
- [14] E. Urbańczyk, M. Sowa, and W. Simka, “Urea removal from aqueous solutions—a review,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 46, no. 10, pp. 1011–1029, 2016.
- [15] R. Gupta and K. K. Pant, “Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel,” in *Hydrogen Fuel*, CRC Press, 2008, pp. 2–32.
- [16] M. G. Lee, D. H. Kim, W. Sohn, C. W. Moon, H. Park, S. Lee, and H. W. Jang, “Conformally coated BiVO₄ nanodots on porosity-controlled WO₃ nanorods as highly efficient type II heterojunction photoanodes for water oxidation,” *Nano Energy*, vol. 28, pp. 250–260, 2016.
- [17] T. W. Kim and K. S. Choi, “Improving Stability and Photoelectrochemical Performance of BiVO₄ Photoanodes in Basic Media by Adding a ZnFe₂O₄ Layer,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 447–451, 2016.
- [18] D. R. Myers, “The Solar Resource,” in *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, Eds. New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 19–39.
- [19] A. Smets, K. Jäger, O. Isabella, M. Zeman, and R. van Swaaij, *Solar Energy: The*

- Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems.* UIT Cambridge, 2016.
- [20] J. Nowotny, "Light-Induced Effects," in *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion*, CRC Press, 2011, pp. 127–143.
- [21] P. Würfel, "Photons," in *Physics of Solar Cells*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007, pp. 9–35.
- [22] J. Nelson, "Photons In, Electrons Out: Basic Principles of PV," in *The Physics of Solar Cells*, 2003, pp. 17–39.
- [23] I. Dincer and A. S. Joshi, "Solar Energy Aspects," in *Solar Based Hydrogen Production Systems*, New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 21–25.
- [24] N. Chouhan, R.-S. Liu, and J. Zhang, *Photochemical Water Splitting: Materials and Applications*. 2017.
- [25] R. van de Krol, "Principles of Photoelectrochemical Cells," in *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, R. van de Krol and M. Grätzel, Eds. Boston, MA: Springer US, 2012, pp. 13–67.
- [26] X. Zou and Y. Zhang, "Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 15, pp. 5148–5180, 2015.
- [27] M. A. Modestino, S. M. H. Hashemi, and S. Haussener, "Mass transport aspects of electrochemical solar-hydrogen generation," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 1533–1551, 2016.
- [28] M. Zeng and Y. Li, "Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 29, pp. 14942–14962, 2015.
- [29] K. Rajeshwar, "Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry," *Encyclopedia of Electrochemistry*. 15-Dec-2007.
- [30] C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, "Photoelectrolysis," in *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, Eds. Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 115–190.
- [31] S. Hu, N. S. Lewis, J. W. Ager, J. Yang, J. R. McKone, and N. C. Strandwitz, "Thin-Film Materials for the Protection of Semiconducting Photoelectrodes in Solar-Fuel Generators," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24201–24228, 2015.
- [32] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, "Photo-electrochemical hydrogen

- generation from water using solar energy. Materials-related aspects,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 10, pp. 991–1022, 2002.
- [33] L.-J. Guo, J.-W. Luo, T. He, S.-H. Wei, and S.-S. Li, “Photocorrosion-limited maximum efficiency of solar photoelectrochemical water splitting,” *ArXiv e-prints*, Jan. 2018.
- [34] R. L. Doyle and M. E. G. Lyons, “The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design,” in *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, S. Giménez and J. Bisquert, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 41–104.
- [35] S. N. Ariffin, H. N. Lim, Z. A. Talib, A. Pandikumar, and N. M. Huang, “Aerosol-assisted chemical vapor deposition of metal oxide thin films for photoelectrochemical water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2115–2131, 2015.
- [36] L. M. Peter, “Semiconductor Electrochemistry,” in *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, S. Giménez and J. Bisquert, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 3–40.
- [37] T. Gadgil, N. Ibrayev, and N. Nuraje, “Photocatalytic Water Oxidation,” in *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, J. C. Colmenares and Y.-J. Xu, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, pp. 33–61.
- [38] L. Peter, “CHAPTER 2 Kinetics and Mechanisms of Light-Driven Reactions at Semiconductor Electrodes: Principles and Techniques,” in *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*, The Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 19–51.
- [39] K. Rajeshwar, “Hydrogen Generation from Irradiated Semiconductor-Liquid Interfaces,” in *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, Eds. New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 167–228.
- [40] J. Chen, D. Yang, D. Song, J. Jiang, A. Ma, M. Z. Hu, and C. Ni, “Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency,” *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 649–666, 2015.
- [41] F. Rana, “Semiconductor Heterostructures,” 2009.
- [42] S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo, and J. Tang, “Visible-light

- driven heterojunction photocatalysts for water splitting - a critical review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 731–759, 2015.
- [43] Y.-P. Yuan, L.-W. Ruan, J. Barber, S. C. Joachim Loo, and C. Xue, "Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 3934–3951, 2014.
- [44] C. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, and J. Tang, "Photoelectrochemical devices for solar water splitting - materials and challenges," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 15, pp. 4645–4660, 2017.
- [45] S. Xinjian, C. Lili, M. Ming, Z. Xiaolin, and P. J. Hyeok, "General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 19, pp. 3192–3203, 2015.
- [46] P. L. M. and U. W. K. G., "Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes: Fundamental Problems and New Perspectives," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 10, pp. 1983–1995, 2014.
- [47] C. X. Kronawitter, L. Vayssieres, S. Shen, L. Guo, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, B. R. Antoun, and S. S. Mao, "A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 3889–3899, 2011.
- [48] D. Singh, *Analysis of Urea Electrolysis for Generation of Hydrogen*. Ohio University, 2009.
- [49] M.-S. Wu, R.-Y. Ji, and Y.-R. Zheng, "Nickel hydroxide electrode with a monolayer of nanocup arrays as an effective electrocatalyst for enhanced electrolysis of urea," *Electrochim. Acta*, vol. 144, pp. 194–199, 2014.
- [50] R. van de Krol, "Photoelectrochemical Measurements," in *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, R. van de Krol and M. Grätzel, Eds. Boston, MA: Springer US, 2012, pp. 69–117.
- [51] E. Juzeliūnas, P. R. Coxon, D. J. Fray, P. Kalinauskas, I. Valsiūnas, and P. Miečinskis, "Photoelectrochemical activity of macroporous silicon formed in molten calcium chloride," *Chemija*, vol. 27, no. 1, pp. 11–16, 2016.
- [52] M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Kuang, J. Zhao, M. Liu, A. Iwase, Q. Jia, H. Nishiyama, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, R. Niishiro, C. Katayama, H. Shibano, M. Katayama, A. Kudo, T. Yamada, and K. Domen, "Surface Modification of CoOx Loaded BiVO₄ Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar

- Water Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 15, pp. 5053–5060, 2015.
- [53] L. Wang, L. Xia, Y. Wu, and Y. Tian, “Zr-Doped β -In₂S₃ Ultrathin Nanoflakes as Photoanodes: Enhanced Visible-Light-Driven Photoelectrochemical Water Splitting,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 5, pp. 2606–2614, 2016.
- [54] Y. Liu, Z. Kang, H. Si, P. Li, S. Cao, S. Liu, Y. Li, S. Zhang, Z. Zhang, Q. Liao, L. Wang, and Y. Zhang, “Cactus-like hierarchical nanorod-nanosheet mixed dimensional photoanode for efficient and stable water splitting,” *Nano Energy*, vol. 35, pp. 189–198, 2017.
- [55] Q. Li, M. Zheng, B. Zhang, C. Zhu, F. Wang, J. Song, M. Zhong, L. Ma, and W. Shen, “InP nanopore arrays for photoelectrochemical hydrogen generation,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 7, p. 075704, 2016.
- [56] X. Ma, J. Zhang, B. Wang, Q. Li, and S. Chu, “Hierarchical Cu₂O foam/g-C₃N₄ photocathode for photoelectrochemical hydrogen production,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 907–916, 2018.
- [57] J. Lee, C.-Y. Cho, D. C. Lee, and J. H. Moon, “Bilayer quantum dot-decorated mesoscopic inverse opals for high volumetric photoelectrochemical water splitting efficiency,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 11, pp. 8756–8762, 2016.
- [58] H. Dotan, K. Sivula, M. Gratzel, A. Rothschild, and S. C. Warren, “Probing the photoelectrochemical properties of hematite (α -Fe₂O₃) electrodes using hydrogen peroxide as a hole scavenger,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 958–964, 2011.
- [59] X. Zhao, W. Luo, J. Feng, M. Li, Z. Li, T. Yu, and Z. Zou, “Quantitative Analysis and Visualized Evidence for High Charge Separation Efficiency in a Solid-Liquid Bulk Heterojunction,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 9, p. 1301785.
- [60] B.-Y. Cheng, J.-S. Yang, H.-W. Cho, and J.-J. Wu, “Fabrication of an Efficient BiVO₄-TiO₂ Heterojunction Photoanode for Photoelectrochemical Water Oxidation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 31, pp. 20032–20039, 2016.
- [61] M. Wang, H. Wang, Q. Wu, C. Zhang, and S. Xue, “Morphology regulation and surface modification of hematite nanorods by aging in phosphate solutions for efficient PEC water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 15, pp. 6211–6219, 2016.
- [62] V. F. Lvovich, “Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” in *Impedance Spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 2012, pp. 1–21.

- [63] V. F. Lvovich, "Graphical Representation of Impedance Spectroscopy Data," in *Impedance Spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 2012, pp. 23–35.
- [64] V. F. Lvovich, "Equivalent-Circuit Elements and Modeling of the Impedance Phenomenon," in *Impedance Spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 2012, pp. 37–47.
- [65] P. A. Christensen and A. Hamnet, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Springer Netherlands, 2007.
- [66] D. K. Gosser, *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*. VCH, 1993.
- [67] D. R. Gabe, "The centenary of Tafel's equation," *Trans. IMF*, vol. 83, no. 3, pp. 121–124, 2005.
- [68] S. Cao, X. Yan, Z. Kang, Q. Liang, X. Liao, and Y. Zhang, "Band alignment engineering for improved performance and stability of ZnFe₂O₄ modified CdS/ZnO nanostructured photoanode for PEC water splitting," *Nano Energy*, vol. 24, pp. 25–31, 2016.
- [69] D. K. Behara, G. P. Sharma, A. P. Upadhyay, M. Gyanprakash, R. G. S. Pala, and S. Sivakumar, "Synchronization of charge carrier separation by tailoring the interface of Si–Au–TiO₂ heterostructures via click chemistry for {PEC} water splitting," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 154, pp. 150–169, 2016.
- [70] A. P. Upadhyay, D. K. Behara, G. P. Sharma, M. Gyanprakash, R. G. S. Pala, and S. Sivakumar, "Fabricating appropriate band-edge-staggered heterosemiconductors with optically activated au nanoparticles via click chemistry for photoelectrochemical water splitting," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 9, pp. 4511–4520, 2016.
- [71] J. Luo, D. Li, Y. Yang, H. Liu, J. Chen, and H. Wang, "Preparation of Au/reduced graphene oxide/hydrogenated TiO₂ nanotube arrays ternary composites for visible-light-driven photoelectrochemical water splitting," *J. Alloys Compd.*, vol. 661, pp. 380–388, 2016.
- [72] X. Zhang, Y. Liu, and Z. Kang, "3D branched ZnO nanowire arrays decorated with plasmonic Au nanoparticles for high-performance photoelectrochemical water splitting," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 6, pp. 4480–4489, 2014.
- [73] Z. Zhang, M. Choi, M. Baek, and K. Yong, "Novel Heterostructure of CdSe Nanobridge on ZnO Nanorods: Cd-Carboxyl-RGO-Assisted Synthesis and Enhanced Photoelectrochemical Efficiency," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 12,

- p. 1500737--n/a, 2016.
- [74] Z. Bao, X. Xu, G. Zhou, and J. Hu, "Constructing n-ZnO@Au heterogeneous nanorod arrays on p-Si substrate as efficient photocathode for water splitting," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 30, p. 305403, 2016.
- [75] B. K. Patra, S. Khilari, D. Pradhan, and N. Pradhan, "Hybrid Dot-Disk Au-CuInS₂ Nanostructures as Active Photocathode for Efficient Evolution of Hydrogen from Water," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 12, pp. 4358–4366, 2016.
- [76] S. R. Vaddipalli, S. R. Sanivarapu, S. Vengatesan, J. B. Lawrence, M. Eashwar, and G. Sreedhar, "Heterostructured Au NPs/CdS/LaBTC MOFs photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting: Stability enhancement via CdSe QDs to 2D-CdS nanosheets transformation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 35, pp. 23049–23059, 2016.
- [77] C. Li, X. Zhu, H. Zhang, Z. Zhu, B. Liu, and C. Cheng, "3D ZnO/Au/CdS Sandwich Structured Inverse Opal as Photoelectrochemical Anode with Improved Performance," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 18, p. 1500428–n/a, 2015.
- [78] P. Da, M. Cha, L. Sun, Y. Wu, Z. S. Wang, and G. Zheng, "High-performance perovskite photoanode enabled by Ni passivation and catalysis," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3452–3457, 2015.
- [79] H. Pan, "Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 584–601, May 2016.
- [80] J. A. Seabold and N. R. Neale, "All First Row Transition Metal Oxide Photoanode for Water Splitting Based on Cu₃V₂O₈," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 3, pp. 1005–1013, 2015.
- [81] D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, M. E. A. Warwick, K. Kaunisto, C. Sada, S. Turner, Y. Gönüllü, T. P. Ruoko, L. Borgese, E. Bontempi, G. Van Tendeloo, H. Lemmetyinen, and S. Mathur, "Fe₂O₃-TiO₂ Nano-heterostructure Photoanodes for Highly Efficient Solar Water Oxidation," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 17, pp. 1–11, 2015.
- [82] S. Sofiane and M. Bilel, "Effect of specific surface area on photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes, nanosheets and nanowires coated with TiC thin films," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 324, pp. 126–133, 2016.
- [83] J. Zhang, L. Wang, X. Liu, X. Li, and W. Huang, "High-performance CdS-ZnS core-shell nanorod array photoelectrode for photoelectrochemical hydrogen generation,"

- J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2, pp. 535–541, 2015.
- [84] Z. Zhang and P. Wang, “Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 2456–2464, 2012.
- [85] W. J. Lee, P. S. Shinde, G. H. Go, and C. H. Doh, “Cathodic shift and improved photocurrent performance of cost-effective Fe₂O₃ photoanodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5575–5579, 2014.
- [86] A. P. Singh, P. Arora, S. Basu, and B. R. Mehta, “Graphitic carbon nitride based hydrogen treated disordered titanium dioxide core-shell nanocatalyst for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical performance,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 13, pp. 5617–5628, 2016.
- [87] Z. Han, M. Wang, X. Chen, and S. Shen, “CdSe-sensitized branched CdS hierarchical nanostructures for efficient photoelectrochemical solar hydrogen generation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 16, pp. 11460–11466, 2016.
- [88] Y. Tang, R. Wang, Y. Yang, D. Yan, and X. Xiang, “Highly Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Efficiency Based on Triadic Quantum Dot/Layered Double Hydroxide/BiVO₄ Photoanodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.6b04937, 2016.
- [89] S. Kumar, A. P. Singh, C. Bera, M. Thirumal, B. R. Mehta, and A. K. Ganguli, “Visible-Light-Driven Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance of NaNbO₃/Ag₂S Core–Shell Heterostructures,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 14, pp. 1850–1858, 2016.
- [90] D.-Y. Wang, C.-H. Li, S.-S. Li, T.-R. Kuo, C.-M. Tsai, T.-R. Chen, Y.-C. Wang, C.-W. Chen, and C.-C. Chen, “Iron Pyrite/Titanium Dioxide Photoanode for Extended Near Infrared Light Harvesting in a Photoelectrochemical Cell,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. August 2015, p. 20397, 2016.
- [91] H. Zhang, D. Zhang, X. Qin, and C. Cheng, “Three-Dimensional CdS-Sensitized Sea Urchin Like TiO₂-Ordered Arrays as Efficient Photoelectrochemical Anodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 50, pp. 27875–27881, 2015.
- [92] P. Sudhagar, I. Herraiz-Cardona, H. Park, T. Song, S. H. Noh, S. Gimenez, I. M. Sero, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, C. Terashima, U. Paik, Y. S. Kang, A. Fujishima, and T. H. Han, “Exploring Graphene Quantum Dots/TiO₂ interface in photoelectrochemical reactions: Solar to fuel conversion,” *Electrochim. Acta*, vol.

- 187, pp. 249–255, 2016.
- [93] Z. Zhang, C. Gao, Z. Wu, W. Han, Y. Wang, W. Fu, X. Li, and E. Xie, “Toward efficient photoelectrochemical water-splitting by using screw-like SnO₂ nanostructures as photoanode after being decorated with CdS quantum dots,” *Nano Energy*, vol. 19, pp. 318–327, 2016.
- [94] Y. Dong, Y. Chen, P. Jiang, G. Wang, X. Wu, R. Wu, and C. Zhang, “Efficient and Stable MoS₂/CdSe/NiO Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Generation from Water,” *Chem. – An Asian J.*, vol. 10, no. 8, pp. 1660–1667, 2015.
- [95] Y. Li, R. Wang, H. Li, X. Wei, J. Feng, K. Liu, Y. Dang, and A. Zhou, “Efficient and Stable Photoelectrochemical Seawater Splitting with TiO₂@g-C₃N₄ Nanorod Arrays Decorated by Co-Pi,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 35, pp. 20283–20292, 2015.
- [96] Y. Chen, A. Li, X. Yue, L.-N. Wang, Z.-H. Huang, F. Kang, and A. A. Volinsky, “Facile fabrication of organic/inorganic nanotube heterojunction arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 27, pp. 13228–13235, 2016.
- [97] Y. Chen, Z. Qin, T. Chen, J. Su, X. Feng, and M. Liu, “Optimization of (Cu₂Sn)_xZn₃(1-x)S₃/CdS pn junction photoelectrodes for solar water reduction,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 63, pp. 58409–58416, 2016.
- [98] Q. Zeng, J. Bai, J. Li, L. Xia, K. Huang, X. Li, and B. Zhou, “A novel in situ preparation method for nanostructured α -Fe₂O₃ films from electrodeposited Fe films for efficient photoelectrocatalytic water splitting and the degradation of organic pollutants,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 8, pp. 4345–4353, 2015.
- [99] P. Arunachalam, A. Al-Mayouf, M. A. Ghanem, M. N. Shaddad, and M. T. Weller, “Photoelectrochemical oxidation of water using La(Ta,Nb)O₂N modified electrodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 27, pp. 11644–11652, 2016.
- [100] Y. Li, L. Zhang, A. Torres-Pardo, J. M. González-Calbet, Y. Ma, P. Oleynikov, O. Terasaki, S. Asahina, M. Shima, D. Cha, L. Zhao, K. Takanabe, J. Kubota, and K. Domen, “Cobalt phosphate-modified barium-doped tantalum nitride nanorod photoanode with 1.5% solar energy conversion efficiency.,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2566, 2013.
- [101] G. Ai, H. Li, S. Liu, R. Mo, and J. Zhong, “Solar Water Splitting by TiO₂/CdS/Co-Pi Nanowire Array Photoanode Enhanced with Co-Pi as Hole Transfer Relay and

- CdS as Light Absorber,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 35, pp. 5706–5713, 2015.
- [102] S. Emin, M. de Respinis, T. Mavrič, B. Dam, M. Valant, and W. A. Smith, “Photoelectrochemical water splitting with porous α -Fe₂O₃ thin films prepared from Fe/Fe-oxide nanoparticles,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 523, pp. 130–138, 2016.
- [103] D. K. Bora, A. Braun, R. Erni, U. Muller, M. Dobeli, and E. C. Constable, “Hematite-NiO/ α -Ni(OH)₂ heterostructure photoanodes with high electrocatalytic current density and charge storage capacity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 30, pp. 12648–12659, 2013.
- [104] M. Ma, X. Shi, K. Zhang, S. Kwon, P. Li, J. K. Kim, T. T. Phu, G.-R. Yi, and J. H. Park, “A 3D triple-deck photoanode with a strengthened structure integrality: enhanced photoelectrochemical water oxidation,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 6, pp. 3474–3481, 2016.
- [105] C. R. Lhermitte and B. M. Bartlett, “Advancing the Chemistry of CuWO₄ for Photoelectrochemical Water Oxidation,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 6, pp. 1121–1129, 2016.
- [106] T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, and K. Domen, “Photoelectrochemical properties of LaTiO₂N electrodes prepared by particle transfer for sunlight-driven water splitting,” *Chem. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 1120–1124, 2013.
- [107] Z. Wang, G. Liu, C. Ding, Z. Chen, F. Zhang, J. Shi, and C. Li, “Synergetic Effect of Conjugated Ni(OH)₂/IrO₂ Cocatalyst on Titanium-Doped Hematite Photoanode for Solar Water Splitting,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 34, pp. 19607–19612, 2015.
- [108] I. H. Kwak, H. S. Im, D. M. Jang, Y. W. Kim, K. Park, Y. R. Lim, E. H. Cha, and J. Park, “CoSe₂ and NiSe₂ Nanocrystals as Superior Bifunctional Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5327–5334, 2016.
- [109] S. Landsmann, Y. Surace, M. Trottmann, S. Dilger, A. Weidenkaff, and S. Pokrant, “Controlled Design of Functional Nano-Coatings: Reduction of Loss Mechanisms in Photoelectrochemical Water Splitting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 19, pp. 12149–12157, 2016.
- [110] Y. Xu, X. Wang, H. Chen, D. Kuang, and C. Su, “Toward High Performance Photoelectrochemical Water Oxidation: Combined Effects of Ultrafine Cobalt Iron Oxide Nanoparticle,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 24, pp. 4414–4421, 2016.
- [111] N. Srinivasan, Y. Shiga, D. Atarashi, E. Sakai, and M. Miyauchi, “A PEDOT-coated

- quantum dot as efficient visible light harvester for photocatalytic hydrogen production,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 113–121, 2015.
- [112] S. Xie, W. Wei, S. Huang, M. Li, P. Fang, X. Lu, and Y. Tong, “Efficient and stable photoelectrochemical water oxidation by ZnO photoanode coupled with Eu₂O₃ as novel oxygen evolution catalyst,” *J. Power Sources*, vol. 297, pp. 9–15, 2015.
- [113] J. Huang, Y. Ding, X. Luo, and Y. Feng, “Solvation effect promoted formation of p-n junction between WO₃ and FeOOH: A high performance photoanode for water oxidation,” *J. Catal.*, vol. 333, pp. 200–206, 2016.
- [114] J. Gan, X. Lu, B. B. Rajeeva, R. Menz, Y. Tong, and Y. Zheng, “Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation over Hydrogen-Reduced Nanoporous BiVO₄ with Ni-B i Electrocatalyst,” *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 9, pp. 1385–1395, Sep. 2015.
- [115] W. Li, S. W. Sheehan, D. He, Y. He, X. Yao, R. L. Grimm, G. W. Brudvig, and D. Wang, “Hematite-Based Solar Water Splitting in Acidic Solutions: Functionalization by Mono- and Multilayers of Iridium Oxygen-Evolution Catalysts,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 39, pp. 11428–11432, 2015.
- [116] H. P. Wang, K. Sun, S. Y. Noh, A. Kargar, M. L. Tsai, M. Y. Huang, D. Wang, and J. H. He, “High-performance a -Si/c-Si heterojunction photoelectrodes for photoelectrochemical oxygen and hydrogen evolution,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 2817–2824, 2015.
- [117] W. D. Chemelewski, H.-C. Lee, J.-F. Lin, A. J. Bard, and C. B. Mullins, “Amorphous FeOOH Oxygen Evolution Reaction Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 7, pp. 2843–2850, 2014.
- [118] S. Y. Lim, Y.-R. Kim, K. Ha, J.-K. Lee, J. G. Lee, W. Jang, J.-Y. Lee, J. H. Bae, and T. D. Chung, “Light-guided electrodeposition of non-noble catalyst patterns for photoelectrochemical hydrogen evolution,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 12, pp. 3654–3662, 2015.
- [119] Q. Li, M. Zheng, M. Zhong, L. Ma, F. Wang, L. Ma, and W. Shen, “Engineering MoS_x/Ti/InP Hybrid Photocathode for Improved Solar Hydrogen Production,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. July, p. 29738, 2016.
- [120] C. A. Downes and S. C. Marinescu, “Efficient Electrochemical and Photoelectrochemical H₂ Production from Water by a Cobalt Dithiolene One-Dimensional Metal-Organic Surface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 43, pp.

- 13740–13743, 2015.
- [121] M. Cabán-Acevedo, M. L. Stone, J. R. Schmidt, J. G. Thomas, Q. Ding, H.-C. Chang, M.-L. Tsai, J.-H. He, and S. Jin, “Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide.,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 12, pp. 1245–51, 2015.
- [122] M. Basu, Z.-W. Zhang, C.-J. Chen, P.-T. Chen, K.-C. Yang, C.-G. Ma, C. C. Lin, S.-F. Hu, and R.-S. Liu, “Heterostructure of Si and CoSe₂: A Promising Photocathode Based on a Non-noble Metal Catalyst for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 21, pp. 6211–6216, 2015.
- [123] Y. Chen, P. D. Tran, P. Boix, Y. Ren, S. Y. Chiam, Z. Li, K. Fu, L. H. Wong, and J. Barber, “Silicon Decorated with Amorphous Cobalt Molybdenum Sulfide Catalyst as an Efficient Photocathode for Solar Hydrogen Generation,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 3829–3836, 2015.
- [124] T. P. A. Ruberu, Y. Dong, A. Das, and R. Eisenberg, “Photoelectrochemical Generation of Hydrogen from Water Using a CdSe Quantum Dot-Sensitized Photocathode,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 4, pp. 2255–2259, 2015.
- [125] C.-Y. Lin, Y.-H. Lai, D. Mersch, and E. Reisner, “Cu₂O|NiO_x nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting,” *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 12, pp. 3482–3487, 2012.
- [126] B. Seger, D. S. Tilley, T. Pedersen, P. C. K. Vesborg, O. Hansen, M. Gratzel, and I. Chorkendorff, “Silicon protected with atomic layer deposited TiO₂: durability studies of photocathodic H₂ evolution,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 48, pp. 25902–25907, 2013.
- [127] D. V Esposito, I. Levin, T. P. Moffat, and A. A. Talin, “H₂ evolution at Si-based metal-insulator-semiconductor photoelectrodes enhanced by inversion channel charge collection and H spillover.,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 6, pp. 562–568, 2013.
- [128] T. J. Jacobsson, C. Platzter-Björkman, M. Edoff, and T. Edvinsson, “CuIn_xGa_{1-x}Se₂ as an efficient photocathode for solar hydrogen generation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 35, pp. 15027–15035, 2013.
- [129] J. Zhao, T. Minegishi, L. Zhang, M. Zhong, G. Gunawan, M. Nakabayashi, G. Ma, T. Hisatomi, M. Katayama, S. Ikeda, N. Shibata, T. Yamada, and K. Domen, “Enhancement of solar hydrogen evolution from water by surface modification with CdS and TiO₂ on porous CuInS₂ photocathodes prepared by an electrodeposition-sulfurization method,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 44, pp. 11808–11812,

2014.

- [130] Gunawan, W. Septina, T. Harada, Y. Nose, and S. Ikeda, "Investigation of the Electric Structures of Heterointerfaces in Pt- and In₂S₃-Modified CuInS₂ Photocathodes Used for Sunlight-Induced Hydrogen Evolution," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 29, pp. 16086–16092, 2015.
- [131] M. G. Mali, H. Yoon, B. N. Joshi, H. Park, S. S. Al-Deyab, D. C. Lim, S. Ahn, C. Nervi, and S. S. Yoon, "Enhanced Photoelectrochemical Solar Water Splitting Using a Platinum-Decorated CIGS/CdS/ZnO Photocathode," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 38, pp. 21619–21625, 2015.
- [132] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, "Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction," *Nat Mater*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, Jun. 2011.
- [133] J. Azevedo, L. Steier, P. Dias, M. Stefik, C. T. Sousa, J. P. Araújo, A. Mendes, M. Graetzel, and S. D. Tilley, "On the stability enhancement of cuprous oxide water splitting photocathodes by low temperature steam annealing," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 4044–4052, 2014.
- [134] Y. J. Jang, J. Lee, J. Lee, and J. S. Lee, "Solar Hydrogen Production from Zinc Telluride Photocathode Modified with Carbon and Molybdenum Sulfide," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 7748–7755, 2016.
- [135] L. Ye, D. Wang, and S. Chen, "Fabrication and Enhanced Photoelectrochemical Performance of MoS₂/S-Doped g-C₃N₄ Heterojunction Film," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5280–5289, 2016.
- [136] J. Zhou, S. Dai, W. Dong, X. Su, L. Fang, F. Zheng, X. Wang, and M. Shen, "Efficient and stable MoS₂ catalyst integrated on Si photocathodes by photoreduction and post-annealing for water splitting," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 21, 2016.
- [137] S. Kosar, Y. Pihosh, I. Turkevych, K. Mawatari, J. Uemura, Y. Kazoe, K. Makita, T. Sugaya, T. Matsui, D. Fujita, M. Tosa, Y. M. Struk, M. Kondo, and T. Kitamori, "Tandem photovoltaic–photoelectrochemical GaAs/InGaAsP–WO₃/BiVO₄ device for solar hydrogen generation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 4S, p. 04ES01, 2016.
- [138] K. Shin and J. H. Park, "Highly Transparent Dual-Sensitized Titanium Dioxide Nanotube Arrays for Spontaneous Solar Water Splitting Tandem Configuration,"

- ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 33, pp. 18429–18434, 2015.
- [139] X. Shi, H. Jeong, S. J. Oh, M. Ma, K. Zhang, J. Kwon, I. T. Choi, I. Y. Choi, H. K. Kim, J. K. Kim, and J. H. Park, “Unassisted photoelectrochemical water splitting exceeding 7% solar-to-hydrogen conversion efficiency using photon recycling,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, p. 11943, 2016.
- [140] V. González-Pedro, I. Zarazua, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, E. De La Rosa, I. Mora-Seró, and S. Giménez, “Panchromatic solar-to-H₂ conversion by a hybrid quantum dots-dye dual absorber tandem device,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 2, pp. 891–895, 2014.
- [141] Gurudayal, D. Sabba, M. H. Kumar, L. H. Wong, J. Barber, M. Grätzel, and N. Mathews, “Perovskite-Hematite Tandem Cells for Efficient Overall Solar Driven Water Splitting,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 3833–3839, 2015.
- [142] C. G. Morales-Guio, M. T. Mayer, A. Yella, S. D. Tilley, M. Grätzel, and X. Hu, “An Optically Transparent Iron Nickel Oxide Catalyst for Solar Water Splitting,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 31, pp. 9927–9936, 2015.
- [143] A. R. Bin, M. Yusoff, and J. Jang, “Highly efficient photoelectrochemical water splitting by a hybrid tandem perovskite solar cell,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 34, pp. 5824–5827, 2016.
- [144] D. Liang, G. Han, Y. Zhang, S. Rao, S. Lu, H. Wang, and Y. Xiang, “Efficient H₂ production in a microbial photoelectrochemical cell with a composite Cu₂O/NiOx photocathode under visible light,” *Appl. Energy*, vol. 168, pp. 544–549, 2016.
- [145] L. Han, F. F. Abdi, R. van de Krol, B. Dam, M. Zeman, and A. H. M. Smets, “Optical modeling of an efficient water splitting device based on bismuth vanadate photoanode and micromorph silicon solar cells,” *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*. pp. 3083–3086, 2014.
- [146] W. L. Kwong, C. C. Lee, and J. Messinger, “Transparent Nanoparticulate FeOOH Improves the Performance of a WO₃ Photoanode in a Tandem Water-Splitting Device,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 20, pp. 10941–10950, 2016.
- [147] J. H. Kim, H. Kaneko, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, and J. S. Lee, “Overall Photoelectrochemical Water Splitting using Tandem Cell under Simulated Sunlight,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 1, pp. 61–66, 2016.
- [148] P. S. Shinde, G. H. Go, and W. J. Lee, “Multilayered large-area WO₃ films on sheet and mesh-type stainless steel substrates for photoelectrochemical hydrogen

- generation,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 323–330, 2013.
- [149] T. Han, Y. Shi, X. Song, A. Mio, L. Valenti, F. Hui, S. Privitera, S. Lombardo, and M. Lanza, “Ageing mechanisms of highly active and stable nickel-coated silicon photoanodes for water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 21, pp. 8053–8060, 2016.
- [150] T. R. Hellstern, J. D. Benck, J. Kibsgaard, C. Hahn, and T. F. Jaramillo, “Engineering Cobalt Phosphide (CoP) Thin Film Catalysts for Enhanced Hydrogen Evolution Activity on Silicon Photocathodes,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 4, p. 1501758--n/a, 2016.
- [151] X. Q. Bao, D. Y. Petrovykh, P. Alpuim, D. G. Stroppa, N. Guldris, H. Fonseca, M. Costa, J. Gaspar, C. Jin, and L. Liu, “Amorphous oxygen-rich molybdenum oxysulfide Decorated p-type silicon microwire Arrays for efficient photoelectrochemical water reduction,” *Nano Energy*, vol. 16, pp. 130–142, 2015.
- [152] C. J. Chen, K. C. Yang, M. Basu, T. H. Lu, Y. R. Lu, C. L. Dong, S. F. Hu, and R. S. Liu, “Wide Range pH-Tolerable Silicon@Pyrite Cobalt Dichalcogenide Microwire Array Photoelectrodes for Solar Hydrogen Evolution,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5400–5407, 2016.
- [153] S. M. Shin, J. Y. Jung, M. J. Park, J. W. Song, and J. H. Lee, “Catalyst-free hydrogen evolution of Si photocathode by thermovoltage-driven solar water splitting,” *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 151–156, 2015.
- [154] L. Chen, J. Yang, S. Klaus, L. J. Lee, R. Woods-Robinson, J. Ma, Y. Lum, J. K. Cooper, F. M. Toma, L. W. Wang, I. D. Sharp, A. T. Bell, and J. W. Ager, “P-type transparent conducting oxide/n-type semiconductor heterojunctions for efficient and stable solar water oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 30, pp. 9595–9603, 2015.
- [155] L. Wang, H. Tang, and Y. Tian, “Carbon-shell-decorated p-semiconductor PbMoO₄ nanocrystals for efficient and stable photocathode of photoelectrochemical water reduction,” *J. Power Sources*, vol. 319, pp. 210–218, 2016.
- [156] J. Luo, L. Steier, M. K. Son, M. Schreier, M. T. Mayer, and M. Grätzel, “Cu₂O Nanowire Photocathodes for Efficient and Durable Solar Water Splitting,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 1848–1857, 2016.
- [157] M. Finken, A. Wille, B. Reuters, M. Heuken, H. Kalisch, and A. Vescan, “Investigations of the electrochemical stability of InGaN photoanodes in different

- electrolytes," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 252, no. 5, pp. 895–899, 2015.
- [158] H. Kim and B. L. Yang, "Effect of seed layers on TiO₂ nanorod growth on FTO for solar hydrogen generation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 17, pp. 5807–5814, 2015.
- [159] L. G. Bloor, R. Solarska, K. Bienkowski, P. J. Kulesza, J. Augustynski, M. D. Symes, and L. Cronin, "Solar-driven water oxidation and decoupled hydrogen production mediated by an electron-coupled-proton buffer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 21, pp. 6707–6710, 2016.
- [160] F. Urbain, J. Becker, V. Smirnov, J. Ziegler, F. Yang, B. Kaiser, W. Jaegermann, S. Hoch, A. Maljusch, U. Rau, and F. Finger, "Influence of the operating temperature on the performance of silicon based photoelectrochemical devices for water splitting," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 142–146, 2015.
- [161] B. Seger and P. V. Kamat, "Fuel Cell Geared in Reverse: Photocatalytic Hydrogen Production Using a TiO₂/Nafion/Pt Membrane Assembly with No Applied Bias," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 43, pp. 18946–18952, Oct. 2009.
- [162] W. Ma, J. Han, W. Yu, D. Yang, H. Wang, X. Zong, and C. Li, "Integrating Perovskite Photovoltaics and Noble-Metal-Free Catalysts toward Efficient Solar Energy Conversion and H₂S Splitting," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 9, pp. 6198–6206, 2016.
- [163] Z. Jiao, Y. Zhang, T. Chen, Q. Dong, G. Lu, and Y. Bi, "TiO₂ nanotube arrays modified with Cr-doped SrTiO₃ nanocubes for highly efficient hydrogen evolution under visible light," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 9, pp. 2654–2662, 2014.
- [164] J. Li, Y. Wang, T. Zhou, H. Zhang, X. Sun, J. Tang, L. Zhang, A. M. Al-Enizi, Z. Yang, and G. Zheng, "Nanoparticle Superlattices as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Water Splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 45, pp. 14305–14312, 2015.
- [165] T. He, L. Zu, Y. Zhang, C. Mao, X. Xu, J. Yang, and S. Yang, "Amorphous Semiconductor Nanowires Created by Site-Specific Heteroatom Substitution with Significantly Enhanced Photoelectrochemical Performance," *ACS Nano*, vol. 10, no. 8, pp. 7882–7891, 2016.
- [166] E. Binetti, Z. El Koura, N. Patel, A. Dashora, and A. Miotello, "Rapid hydrogenation of amorphous TiO₂ to produce efficient H-doped anatase for photocatalytic water splitting," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 500, pp. 69–73, 2015.

- [167] X. L. Zheng, J. P. Song, T. Ling, Z. P. Hu, P. F. Yin, K. Davey, X. W. Du, and S. Z. Qiao, "Water Splitting: Strongly Coupled Nafion Molecules and Ordered Porous CdS Networks for Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Hydrogen Evolution (*Adv. Mater.* 24/2016)," *Adv. Mater.*, p. 4943, 2016.
- [168] Z. Li, Z. Liu, B. Li, D. Li, C. Ge, and Y. Fang, "Novel CdS nanorods/g-C₃N₄ nanosheets 1-D/2-D hybrid architectures: an in situ growth route and excellent visible light photoelectrochemical performances," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 3, pp. 2904–2913, 2016.
- [169] Y. Yuan, Y. Huang, F. Ma, Z. Zhang, X. Wei, and G. Zhu, "Structural stability, band structure and optical properties of different BiVO₄ phases under pressure," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 14, pp. 1–12, 2016.
- [170] X. Meng, L. Wang, D. Liu, X. Wen, Q. Zhu, W. A. Goddard, and Q. An, "Discovery of Fe₂P-Type Ti(Zr/Hf)₂O₆ Photocatalysts toward Water Splitting," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 1335–1342, 2016.
- [171] K. Walczak, Y. Chen, C. Karp, J. W. Beeman, M. Shaner, J. Spurgeon, I. D. Sharp, X. Amashukeli, W. West, J. Jin, N. S. Lewis, and C. Xiang, "Modeling, Simulation, and Fabrication of a Fully Integrated, Acid-stable, Scalable Solar-Driven Water-Splitting System," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 3, pp. 544–551, 2015.
- [172] Y. Chen, C. Xiang, S. Hu, and N. S. Lewis, "Modeling the Performance of an Integrated Photoelectrolysis System with 10 × Solar Concentrators," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 10, pp. F1101–F1110, Jan. 2014.
- [173] S. Haussener, C. Xiang, J. M. Spurgeon, S. Ardo, N. S. Lewis, and A. Z. Weber, "Modeling, simulation, and design criteria for photoelectrochemical water-splitting systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 9922–9935, 2012.
- [174] C. Xiang, Y. Chen, and N. S. Lewis, "Modeling an integrated photoelectrolysis system sustained by water vapor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 3713–3721, 2013.
- [175] S. Haussener, S. Hu, C. Xiang, A. Z. Weber, and N. S. Lewis, "Simulations of the irradiation and temperature dependence of the efficiency of tandem photoelectrochemical water-splitting systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 3605–3618, 2013.
- [176] Y. K. Gaudy and S. Haussener, "Utilizing modeling, experiments, and statistics for the analysis of water-splitting photoelectrodes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 8, pp.

- 3100–3114, 2016.
- [177] J. Jin, K. Walczak, M. R. Singh, C. Karp, N. S. Lewis, and C. Xiang, “An experimental and modeling/simulation-based evaluation of the efficiency and operational performance characteristics of an integrated, membrane-free, neutral pH solar-driven water-splitting system,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 3371–3380, 2014.
- [178] Y. Zhao, N. C. Anderson, K. Zhu, J. A. Aguiar, J. A. Seabold, J. Van De Lagemaat, H. M. Branz, N. R. Neale, and J. Oh, “Oxidatively Stable Nanoporous Silicon Photocathodes with Enhanced Onset Voltage for Photoelectrochemical Proton Reduction,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2517–2525, 2015.
- [179] X. Feng, Y. Chen, Z. Qin, M. Wang, and L. Guo, “Facile Fabrication of Sandwich Structured WO₃ Nanoplate Arrays for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18089–18096, 2016.
- [180] R. Naeem, R. Yahya, A. Pandikumar, N. M. Huang, M. Misran, Z. Arifin, and M. Mazhar, “Photoelectrochemical properties of morphology controlled manganese, iron, nickel and copper oxides nanoball thin films deposited by electric field directed aerosol assisted chemical vapour deposition,” *Mater. Today Commun.*, vol. 4, pp. 141–148, 2015.
- [181] M. I. Díez-García and R. Gómez, “Investigating Water Splitting with CaFe₂O₄ Photocathodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 33, pp. 21387–21397, 2016.
- [182] A. Ikram, S. Sahai, S. Rai, S. Dass, R. Shrivastav, and V. R. Satsangi, “Improved charge transportation at PbS QDs/TiO₂ interface for efficient PEC hydrogen generation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 23, pp. 15815–15821, 2016.
- [183] J. Xiao, X. Hou, L. Zhao, and Y. Li, “A conductive ZnO:Ga/ZnO core-shell nanorod photoanode for photoelectrochemical water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 33, pp. 14596–14604, 2016.
- [184] H. Meng, K. Fan, J. Low, and J. Yu, “Electrochemically reduced graphene oxide on silicon nanowire arrays for enhanced photoelectrochemical hydrogen evolution,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 35, pp. 13717–13725, 2016.
- [185] R. E. Rex, Y. Yang, F. J. Knorr, J. Z. Zhang, Y. Li, and J. L. McHale, “Spectroelectrochemical Photoluminescence of Trap States in H-Treated Rutile TiO₂ Nanowires: Implications for Photooxidation of Water,” *J. Phys. Chem. C*, vol.

- 120, no. 6, pp. 3530–3541, 2016.
- [186] Q. B. Ma, J. Ziegler, B. Kaiser, D. Fertig, W. Calvet, E. Murugasen, and W. Jaegermann, “Solar water splitting with p-SiC film on p-Si: Photoelectrochemical behavior and XPS characterization,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 4, pp. 1623–1629, 2014.
- [187] S. Rai, A. Ikram, S. Sahai, S. Dass, R. Shrivastav, and V. R. Satsangi, “Morphological, optical and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃-GNP composite thin films,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 34, pp. 17671–17679, 2014.
- [188] L. Jin, B. AlOtaibi, D. Benetti, S. Li, H. Zhao, Z. Mi, A. Vomiero, and F. Rosei, “Near-Infrared Colloidal Quantum Dots for Efficient and Durable Photoelectrochemical Solar-Driven Hydrogen Production,” *Adv. Sci.*, p. n/a-n/a, 2016.
- [189] J. Sun, M. A. Memon, W. Bai, L. Xiao, B. Zhang, Y. Jin, Y. Huang, and J. Geng, “Controllable Fabrication of Transparent Macroporous Graphene Thin Films and Versatile Applications as a Conducting Platform,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 27, pp. 4334–4343, 2015.
- [190] J. Xiao, X. Zhang, and Y. Li, “A ternary g-C₃N₄/Pt/ZnO photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9080–9087, 2015.
- [191] M. Wang, F. Ren, J. Zhou, G. Cai, L. Cai, Y. Hu, D. Wang, Y. Liu, L. Guo, and S. Shen, “N Doping to ZnO Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting under Visible Light: Engineered Impurity Distribution and Terraced Band Structure,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. April, p. 12925, 2015.
- [192] Q. Liu, D. Ding, C. Ning, and X. Wang, “ α -Fe₂O₃/Ti–Nb–Zr–O composite photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 196, pp. 15–22, 2015.
- [193] D. Kong, M. Zhao, S. Li, F. Huang, J. Song, Y. Yuan, Y. Shen, and A. Xie, “Synthesis of TiO₂/rGO Nanocomposites with Enhanced Photoelectrochemical Performance and Photocatalytic Activity,” *Nano*, vol. 11, no. 01, p. 1650007, 2016.
- [194] X. Shi, K. Zhang, K. Shin, M. Ma, J. Kwon, I. T. Choi, J. K. Kim, H. K. Kim, D. H. Wang, and J. H. Park, “Unassisted photoelectrochemical water splitting beyond 5.7% solar-to-hydrogen conversion efficiency by a wireless monolithic photoanode/dye-sensitised solar cell tandem device,” *Nano Energy*, vol. 13, pp.

- 182–191, 2015.
- [195] R. Bhosale, S. Kelkar, G. Parte, R. Fernandes, D. Kothari, and S. Ogale, “NiS_{1.97}: A New Efficient Water Oxidation Catalyst for Photoelectrochemical Hydrogen Generation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 36, pp. 20053–20060, 2015.
- [196] W. Bo, Z. Liu, T. Hong, J. Han, K. Guo, X. Zhang, and D. Chen, “Trilaminar graphene/tremella-like CuInS₂/graphene oxide nanofilms and the enhanced activity for photoelectrochemical water splitting,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, no. 7, p. 295, 2015.
- [197] Y. Liu, F. Y. Su, Y. X. Yu, and W. De Zhang, “Nano g-C₃N₄ modified Ti-Fe₂O₃ vertically arrays for efficient photoelectrochemical generation of hydrogen under visible light,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 18, pp. 7270–7279, 2016.
- [198] B. Kumari, S. Sharma, N. Singh, V. R. Satsangi, S. Dass, and R. Shrivastav, “Chemically etched ZnO thin films, with surface-evolved nano-ridges, for efficient photoelectrochemical splitting of water,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 5, pp. 1311–1320, 2015.
- [199] V. Sharma, P. Kumar, J. Shrivastava, A. Solanki, V. R. Satsangi, S. Dass, and R. Shrivastav, “Synthesis and characterization of nanocrystalline Zn_{1-x}MxO (M = Ni, Cr) thin films for efficient photoelectrochemical splitting of water under {UV} irradiation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 7, pp. 4280–4290, 2011.
- [200] J. Su, P. Geng, X. Li, and G. Chen, “Graphene-linked graphitic carbon nitride/TiO₂ nanowire arrays heterojunction for efficient solar-driven water splitting,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 46, no. 8, pp. 807–817, 2016.
- [201] W. Yuan, J. Yuan, J. Xie, and C. M. Li, “Polymer-Mediated Self-Assembly of TiO₂@Cu₂O Core-Shell Nanowire Array for Highly Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6082–6092, 2016.
- [202] X. Xu, B. Feng, G. Zhou, Z. Bao, and J. Hu, “Efficient photon harvesting and charge collection in 3D porous RGO-TiO₂ photoanode for solar water splitting,” *Mater. Des.*, vol. 101, pp. 95–101, 2016.
- [203] C. Liu, Y. Yang, W. Li, J. Li, Y. Li, and Q. Chen, “In situ synthesis of Bi₂(S₃) sensitized WO₃ nanoplate arrays with less interfacial defects and enhanced photoelectrochemical performance,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 23451, Mar. 2016.
- [204] C. Liu, Y. Yang, W. Li, J. Li, Y. Li, Q. Shi, and Q. Chen, “Highly Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using Zn_xBi₂S_{3+x} Sensitized Platelike

- WO₃ Photoelectrodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 20, pp. 10763–10770, 2015.
- [205] Y. Li, X. Wei, X. Yan, J. Cai, A. Zhou, M. Yang, and K. Liu, “Construction of inorganic-organic 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ nanosheet arrays toward efficient photoelectrochemical splitting of natural seawater,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 15, pp. 10255–10261, 2016.
- [206] Y. Hu, X. Yan, Y. Gu, X. Chen, Z. Bai, Z. Kang, F. Long, and Y. Zhang, “Large-scale patterned ZnO nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 339, no. 1, pp. 122–127, 2015.
- [207] X. M. Li, W. Z. Wang, L. Zhang, D. Jiang, and Y. L. Zheng, “Water-exfoliated MoS₂ catalyst with enhanced photoelectrochemical activities,” *Catal. Commun.*, vol. 70, pp. 53–57, 2015.
- [208] S. Jiang, Y. Li, X. Zhang, and Y. Li, “Enhancing the photoelectrochemical water splitting activity of rutile nanorods by removal of surface hydroxyl groups,” *Catal. Today*, vol. 259, pp. 360–367, 2015.
- [209] N. M. Vuong, J. L. Reynolds, E. Conte, and Y. I. Lee, “H:ZnO Nanorod-Based Photoanode Sensitized by CdS and Carbon Quantum Dots for Photoelectrochemical Water Splitting,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24323–24331, 2015.
- [210] Q. Wang, J. Lian, J. Li, R. Wang, H. Huang, B. Su, and Z. Lei, “Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production of Flower-like Cadmium Sulfide Decorated by Histidine,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. August, p. 13593, 2015.
- [211] U. Shaislamov, K. Krishnamoorthy, S. J. Kim, A. Abidov, B. Allabergenov, S. Kim, S. Choi, R. Suresh, W. M. Ahmed, and H. J. Lee, “Highly stable hierarchical p-CuO/ZnO nanorod/nanobranched photoelectrode for efficient solar energy conversion,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2253–2262, 2016.
- [212] S. Han, S. Liu, S. Yin, L. Chen, and Z. He, “Electrodeposited Co-Doped Fe₃O₄ Thin Films as Efficient Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction,” *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 942–949, 2016.
- [213] G. Liu, S. Ye, P. Yan, F. Xiong, P. Fu, Z. Wang, Z. Chen, J. Shi, and C. Li, “Enabling an integrated tantalum nitride photoanode to approach the theoretical photocurrent limit for solar water splitting,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 1327–1334, 2016.

- [214] Q.-B. Ma, J. P. Hofmann, A. Litke, and E. J. M. Hensen, "Cu₂O photoelectrodes for solar water splitting: Tuning photoelectrochemical performance by controlled faceting," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 178–186, 2015.
- [215] L.-H. Lai, W. Gomulya, M. Berghuis, L. Protesescu, R. J. Detz, J. N. H. Reek, M. V Kovalenko, and M. A. Loi, "Organic–Inorganic Hybrid Solution-Processed H₂-Evolving Photocathodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 34, pp. 19083–19090, 2015.
- [216] J. Klett, J. Ziegler, A. Radetinac, B. Kaiser, R. Schafer, W. Jaegermann, F. Urbain, J.-P. Becker, V. Smirnov, and F. Finger, "Band engineering for efficient catalyst-substrate coupling for photoelectrochemical water splitting," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 16, pp. 10751–10757, 2016.
- [217] F. Hu, Y. Zou, L. Wang, Y. Wen, and Y. Xiong, "Photostable Cu₂O photoelectrodes fabricated by facile Zn-doping electrodeposition," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 34, pp. 15172–15180, 2016.
- [218] Y. Kuang, Q. Jia, H. Nishiyama, T. Yamada, A. Kudo, and K. Domen, "A Front-Illuminated Nanostructured Transparent BiVO₄ Photoanode for >2% Efficient Water Splitting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 2, p. 1501645--n/a, 2016.
- [219] A. Ikram, S. Sahai, S. Rai, S. Dass, R. Shrivastav, and V. R. Satsangi, "Enhanced photoelectrochemical conversion performance of ZnO quantum dots sensitized α -Fe₂O₃ thin films," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 16, pp. 5583–5592, 2015.
- [220] J. Liu, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, J. Kubota, and K. Domen, "Effect of particle size of La₅Ti₂Cu₅O₇ on photoelectrochemical properties in solar hydrogen evolution," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 13, pp. 4848–4854, 2016.
- [221] F. Urbain, J.-P. Becker, V. Smirnov, J. Ziegler, F. Yang, B. Kaiser, W. Jaegermann, S. Hoch, A. Maljusch, U. Rau, and F. Finger, "Influence of the operating temperature on the performance of silicon based photoelectrochemical devices for water splitting," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, Part 1, pp. 142–146, Feb. 2016.
- [222] L. Han, F. F. Abdi, R. van de Krol, R. Liu, Z. Huang, H.-J. Lewerenz, B. Dam, M. Zeman, and A. H. M. Smets, "Efficient Water-Splitting Device Based on a Bismuth Vanadate Photoanode and Thin-Film Silicon Solar Cells," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 10, pp. 2832–2838, 2014.
- [223] Y. Tan, S. Zhang, R. Shi, W. Wang, and K. Liang, "Visible light active

- Ce/Ce₂O/CeO₂/TiO₂ nanotube arrays for efficient hydrogen production by photoelectrochemical water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 12, pp. 5437–5444, 2016.
- [224] A. Y. Faid and N. K. Allam, “Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 83, pp. 80221–80225, 2016.
- [225] X. Zhang, M. Zeng, J. Zhang, A. Song, and S. Lin, “Improving photoelectrochemical performance of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays with cosensitization of PbS and CdS quantum dots,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 10, pp. 8118–8126, 2016.
- [226] Y. Li, H. Yu, C. Zhang, W. Song, G. Li, Z. Shao, and B. Yi, “Effect of water and annealing temperature of anodized TiO₂ nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 107, pp. 313–319, 2013.
- [227] R. S. Vishwanath and S. Kandaiah, “Electrochemical preparation of crystalline γ -CuI thin films through potential-controlled anodization of copper and its photoelectrochemical investigations,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, no. 7, pp. 2093–2102, 2016.
- [228] N. Saveh-Shemshaki, M. Latifi, R. Bagherzadeh, M. Malekshahi Byranvand, N. Naseri, and A. Dabirian, “Synthesis of mesoporous functional hematite nanofibrous photoanodes by electrospinning,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 27, no. 3, pp. 358–365, 2016.
- [229] C. Guo, X. Tong, and X. Guo, “Solvothermal synthesis of FeS₂ nanoparticles for photoelectrochemical hydrogen generation in neutral water,” *Mater. Lett.*, vol. 161, pp. 220–223, 2015.
- [230] B.-J. Li, P.-F. Yin, Y.-Z. Zhou, Z.-M. Gao, T. Ling, and X.-W. Du, “Single crystalline Cu₂ZnSnS₄ nanosheet arrays for efficient photochemical hydrogen generation,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 4, pp. 2543–2549, 2015.
- [231] M. Zirak, M. Zhao, O. Moradlou, M. Samadi, N. Sarikhani, Q. Wang, H.-L. Zhang, and A. Z. Moshfegh, “Controlled engineering of WS₂ nanosheets–CdS nanoparticle heterojunction with enhanced photoelectrochemical activity,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 141, pp. 260–269, 2015.
- [232] B. Wang, Z. Liu, J. Han, T. Hong, J. Zhang, Y. Li, and T. Cui, “Hierarchical graphene/CdS/Ag₂S sandwiched nanofilms for photoelectrochemical water

- splitting,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 334–343, 2015.
- [233] A. Pareek, P. Paik, and P. H. Borse, “Stable hydrogen generation from Ni- and Co-based co-catalysts in supported CdS PEC cell,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 27, pp. 11120–11128, 2016.
- [234] S. Masudy-Panah, R. S. Moakhar, C. S. Chua, A. Kushwaha, T. I. Wong, and G. K. Dalapati, “Rapid thermal annealing assisted stability and efficiency enhancement in a sputter deposited CuO photocathode,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 35, pp. 29383–29390, 2016.
- [235] F. Fumagalli, S. Bellani, M. Schreier, S. Leonardi, H. C. Rojas, A. Ghadirzadeh, G. Tullii, A. Savoini, G. Marra, L. Meda, M. Gratzel, G. Lanzani, M. T. Mayer, M. R. Antognazza, and F. Di Fonzo, “Hybrid organic-inorganic H₂-evolving photocathodes: understanding the route towards high performance organic photoelectrochemical water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 6, pp. 2178–2187, 2016.
- [236] Z. Cheng, X. Zhan, F. Wang, Q. Wang, K. Xu, Q. Liu, C. Jiang, Z. Wang, and J. He, “Construction of CuInS₂/Ag sensitized ZnO nanowire arrays for efficient hydrogen generation,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 99, pp. 81723–81727, 2015.
- [237] J. A. Aguiar, N. C. Anderson, and N. R. Neale, “Revealing the semiconductor-catalyst interface in buried platinum black silicon photocathodes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 21, pp. 8123–8129, 2016.
- [238] U. Sim, J. Moon, J. An, J. H. Kang, S. E. Jerng, J. Moon, S.-P. Cho, B. H. Hong, and K. T. Nam, “N-doped graphene quantum sheets on silicon nanowire photocathodes for hydrogen production,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1329–1338, 2015.
- [239] M. H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y.-Z. Chen, J. Nah, T. S. Matthews, Y.-L. Chueh, J. W. Ager, and A. Javey, “p-Type InP Nanopillar Photocathodes for Efficient Solar-Driven Hydrogen Production,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 51, p. 10760, 2012.
- [240] T. W. Kim and K.-S. Choi, “Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting,” *Science (80-.)*, vol. 343, no. 6174, p. 990 LP-994, Feb. 2014.
- [241] J. A. Seabold and K.-S. Choi, “Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen

- Evolution Catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 4, pp. 2186–2192, Feb. 2012.
- [242] L. Wang, C.-Y. Lee, and P. Schmuki, “Influence of annealing temperature on photoelectrochemical water splitting of α -Fe₂O₃ films prepared by anodic deposition,” *Electrochim. Acta*, vol. 91, pp. 307–313, 2013.
- [243] R. L. Spray and K.-S. Choi, “Photoactivity of Transparent Nanocrystalline Fe₂O₃ Electrodes Prepared via Anodic Electrodeposition,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 3701–3709, 2009.
- [244] D. Kang, T. W. Kim, S. R. Kubota, A. C. Cardiel, H. G. Cha, and K.-S. Choi, “Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12839–12887, Dec. 2015.
- [245] Y. Liang, T. Tsubota, L. P. A. Mooij, and R. van de Krol, “Highly Improved Quantum Efficiencies for Thin Film BiVO₄ Photoanodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 35, pp. 17594–17598, 2011.
- [246] J. Ji and X. Pei, “Large-area ordered P-type Si nanohole arrays as photocathode for highly efficient hydrogen production by photoelectrochemical water splitting,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 5, pp. 5468–5474, 2016.
- [247] S. Rai, A. Ikram, S. Sahai, S. Dass, R. Shrivastav, and V. R. Satsangi, “Photoactivity of MWCNTs modified α -Fe₂O₃ photoelectrode towards efficient solar water splitting,” *Renew. Energy*, vol. 83, pp. 447–454, 2015.
- [248] X. Zhang, B. Zhang, Z. Zuo, M. Wang, and Y. Shen, “N/Si co-doped oriented single crystalline rutile TiO₂ nanorods for photoelectrochemical water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 18, pp. 10020–10025, 2015.
- [249] N. ul H. Alvi, P. E. D. Soto Rodriguez, P. Aseev, V. J. Gomez, A. ul H. Alvi, W. ul Hassan, M. Willander, and R. Nitzel, “InN/InGa_N quantum dot photoelectrode: Efficient hydrogen generation by water splitting at zero voltage,” *Nano Energy*, vol. 13, pp. 291–297, 2015.
- [250] M. H. Lee, K. Takei, J. Zhang, R. Kapadia, M. Zheng, Y. Z. Chen, J. Nah, T. S. Matthews, Y. L. Chueh, J. W. Ager, and A. Javey, “P-Type InP nanopillar photocathodes for efficient solar-driven hydrogen production,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 43, pp. 10760–10764, 2012.
- [251] J. Li, X. Gao, B. Liu, Q. Feng, X. B. Li, M. Y. Huang, Z. Liu, J. Zhang, C. H. Tung, and L. Z. Wu, “Graphdiyne: A Metal-Free Material as Hole Transfer Layer to Fabricate Quantum Dot-Sensitized Photocathodes for Hydrogen Production,” *J.*

- Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 12, pp. 3954–3957, 2016.
- [252] X.-B. Li, B. Liu, M. Wen, Y.-J. Gao, H.-L. Wu, M.-Y. Huang, Z.-J. Li, B. Chen, C.-H. Tung, and L.-Z. Wu, “Hole-Accepting-Ligand-Modified CdSe QDs for Dramatic Enhancement of Photocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Evolution by Solar Energy,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 4, p. 1500282--n/a, 2016.
- [253] S. Cho, J.-W. Jang, L. Li, J. Jian, H. Wang, and J. L. MacManus-Driscoll, “Self-Assembled Heteroepitaxial Oxide Nanocomposite for Photoelectrochemical Solar Water Oxidation,” *Chem. Mater.*, p. acs.chemmater.6b00122, 2016.
- [254] J. G. Lee, D. Y. Kim, J. H. Lee, M. W. Kim, S. An, H. S. Jo, C. Nervi, S. S. Al-Deyab, M. T. Swihart, and S. S. Yoon, “Scalable Binder-Free Supersonic Cold Spraying of Nanotextured Cupric Oxide (CuO) Films as Efficient Photocathodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15406–15414, 2016.
- [255] A. U. Pawar, C. W. Kim, M. J. Kang, and Y. S. Kang, “Crystal facet engineering of ZnO photoanode for the higher water splitting efficiency with proton transferable nafion film,” *Nano Energy*, vol. 20, pp. 156–167, 2016.
- [256] B. Pattengale, J. Ludwig, and J. Huang, “Atomic insight into the W-doping effect on carrier dynamics and photoelectrochemical properties of BiVO₄ photoanodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1421–1427, 2016.
- [257] P. Y. Kuang, Y. Z. Su, G. F. Chen, Z. Luo, S. Y. Xing, N. Li, and Z. Q. Liu, “G-C₃N₄ decorated ZnO nanorod arrays for enhanced photoelectrocatalytic performance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, pp. 296–303, 2015.
- [258] Y. Liu, P. Chen, Y. Chen, H. Lu, J. Wang, Z. Yang, Z. Lu, M. Li, and L. Fang, “In situ ion-exchange synthesis of SnS₂/g-C₃N₄ nanosheets heterojunction for enhancing photocatalytic activity,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 13, pp. 10802–10809, 2016.
- [259] U. S. EPA, “Toxicological Review of Urea (Final Report),” *U.S. Environ. Prot. Agency*, 2011.
- [260] A. N. Rollinson, J. Jones, V. Dupont, and M. V Twigg, “Urea as a hydrogen carrier: a perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1216–1224, 2011.
- [261] D. A. Daramola, D. Singh, and G. G. Botte, “Dissociation Rates of Urea in the Presence of NiOOH Catalyst: A DFT Analysis,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 43, pp. 11513–11521, Nov. 2010.

- [262] R. L. King and G. G. Botte, "Hydrogen production via urea electrolysis using a gel electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2773–2778, 2011.
- [263] L. Fearn, R. Formarier, C. Génevaux, and A. Hunter, "Optimisation of a low-cost urine treatment system for resource recovery," *Desalination*, vol. 248, no. April, 2015.
- [264] K. Rajeshwar, R. McConnell, K. Harrison, and S. Licht, "Renewable Energy and the Hydrogen Economy," in *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, K. Rajeshwar, R. McConnell, and S. Licht, Eds. New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 1–18.
- [265] C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, "Hydrogen Generation by Water Splitting," in *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, C. A. Grimes, O. K. Varghese, and S. Ranjan, Eds. Boston, MA: Springer US, 2008, pp. 35–113.
- [266] I. Dincer and A. S. Joshi, "Hydrogen Production Methods," in *Solar Based Hydrogen Production Systems*, I. Dincer and A. S. Joshi, Eds. New York, NY: Springer New York, 2013, pp. 7–20.
- [267] N. Briguglio and V. Antonucci, "Overview of PEM Electrolysis for Hydrogen Production," in *PEM Electrolysis for Hydrogen Production*, CRC Press, 2015, pp. 1–9.