

# Desarrollo de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico en diferentes condiciones para su aplicación en el área energética.

Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental  
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear

**Tesis Doctoral**

Patricia Batista Grau

Directores: Dra. Rita Sánchez Tovar

Dr. Ramón M. Fernández Domene

Tutor: Dr. José García Antón

Valencia, 2021



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**Universitat Politècnica de València**

**Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y  
Medioambiental**

**Departamento de Ingeniería Química y Nuclear**

---



**UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA**



**Desarrollo de nanoestructuras de ZnO  
mediante anodizado electroquímico en  
diferentes condiciones para su aplicación en  
el área energética.**

**Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial**

**Tesis Doctoral**

**Patricia Batista Grau**

Dirigida por:

**Dra. Rita Sánchez Tovar**

**Dr. Ramón M. Fernandez Domene**

Tutor:

**Dr. José García Antón**

Valencia, Junio 2021





D. JOSÉ GARCÍA ANTÓN, Dña. RITA SÁNCHEZ TOVAR Y D. RAMÓN M. FERNÁNDEZ DOMENE, Catedrático de Universidad en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València, y Profesores Ayudantes Doctor en el Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de València.

CERTIFICAN:

Que la Ingeniera Química Dña. PATRICIA BATISTA GRAU ha realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València y bajo nuestra dirección o tutela el siguiente trabajo para optar al Grado de Doctor en Ingeniería y Producción Industrial: "Desarrollo de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico en diferentes condiciones para su aplicación en el área energética".

Y para que así conste firman la presente en Valencia a 13 de mayo de 2021.

Fdo. Dr. D. José García Antón

Fdo. Dra. D. Rita Sánchez Tovar



Fdo. Dr. D. Ramón M. Fernández Domene



*A mi madre,  
por estar siempre*





## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores, Rita Sánchez Tovar y Ramón M. Fernández Domene, y a mi tutor, José García Antón. Ellos se han encargado y se encargan de generar y transmitir los conocimientos sobre los que se construye esta Tesis Doctoral. Sin ellos, su experiencia y su dedicación a la electroquímica, esta Tesis no habría tenido lugar. Además, he de agradecer en particular a Rita y a Ramón por su confianza, su capacidad para guiar, su disposición a ayudar, su atención y sus palabras de aliento.

En segundo lugar, querría agradecer a todas las personas con las que he compartido esta experiencia dentro de la universidad, principalmente por su compañía y, además, por su apoyo. En particular, a todos mis compañeros de *Barracón* (más bien compañeros y vecinos de *Barracón*), con los que he compartido bastantes *cafés* (y *tés*, y *aguas con vitaminas*), especialmente antes de la llegada del SARS-CoV-2. También, al personal del *ISIRYM* y del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear.

En tercer lugar y no menos importante, me gustaría agradecer a mi madre y a Celes, por *infinitas* cosas. Entre ellas, por oír hablar de esta Tesis Doctoral durante *días y días*, por ser comprensivos, y por ofrecerme su incesante apoyo más allá (mucho más allá) de lo académico-laboral.

De forma más general, me gustaría agradecer también a mi familia (la valenciana y la canaria) y a mi familia política, a *Las 4 Fantásticas*,

y a aquellos/as que han estado *ahí* durante este tiempo y todavía están *ahí*, más cerca o más lejos.

(También, me gustaría agradecer a mi cánido, aunque no se entere. Por estar siempre cerca mientras trabajaba en la Tesis Doctoral, y, a veces (pocas), molestar con su presencia.)

Por último, querría expresar mi gratitud a la Generalitat Valenciana y al Fondo Social Europeo por su apoyo económico a través de la subvención *GJIDI/2018/A/067*. Asimismo, me gustaría agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad y al Ministerio de Ciencia e Innovación- Agencia Estatal de Investigación, por su financiación a través de los proyectos *CTQ2016-79203-R* y (*PID2019-105844RB-I00*)/ (*AEI/10.13039/501100011033*), respectivamente.

## Resumen

La presente Tesis Doctoral se centra en el desarrollo de nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) mediante anodizado electroquímico en diferentes condiciones para su aplicación en el área energética, en particular, en la producción de hidrógeno mediante la rotura fotoelectrocatalítica de la molécula de agua. El hidrógeno es un vector energético que se plantea como solución al problema asociado a la intermitencia diurna y estacional de la energía solar y a la variabilidad en la demanda de energía. Por otra parte, el ZnO es un material semiconductor prometedor como fotocatalizador para la producción de hidrógeno debido a sus características y propiedades. En este contexto, el ZnO es un material muy abundante, y por extensión, relativamente barato, no es tóxico y presenta una energía de banda prohibida de 3,37 eV, lo que le permite la absorción de fotones en la región UV del espectro solar. Asimismo, las posiciones de sus bandas de energía son apropiadas para llevar a cabo la fotoelectrólisis del agua.

En la presente Tesis Doctoral la síntesis de nanoestructuras de ZnO se llevó a cabo mediante anodizado electroquímico, puesto que este método presenta múltiples ventajas frente a otros métodos de síntesis habituales. En general, el anodizado electroquímico constituye un método rápido, sencillo y eficaz de síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante el que es posible diseñar las características superficiales de las nanoestructuras (tamaño y morfología) a través del control de sus parámetros. Como resultado de una revisión bibliográfica en profundidad, se analizó la influencia de los parámetros del anodizado en las características superficiales de las

nanoestructuras. Además, se investigaron aquellos parámetros cuya influencia todavía no había sido analizada. Por una parte, se estudió la influencia de emplear diferentes condiciones hidrodinámicas de flujo (dadas por la variación de la velocidad de rotación del electrodo). Por otra parte, se estudió la influencia conjunta de modificar el electrolito con la adición de un disolvente orgánico (etanol o glicerol en distintas proporciones) y variar la velocidad de rotación del electrodo. Las muestras de ZnO sintetizadas se sometieron a una caracterización morfológica, estructural, electroquímica y fotoelectroquímica y se estudiaron sus propiedades para ser empleadas como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno.

De acuerdo con los resultados, las diferentes condiciones de anodizado dieron lugar a diversas nanoestructuras de ZnO con diferentes características superficiales y fotoelectrocatalíticas. Así, se obtuvieron nanoestructuras de elevada área superficial con morfologías de nanocables de distintos tamaños, nanotubos, nanoesferas y nanoesponjas. Asimismo, tras el calentamiento térmico las muestras presentaron una estructura cristalina hexagonal wurtzita con elevada cristalinidad y la presencia de defectos estructurales. Igualmente, las nanoestructuras sintetizadas presentaron una elevada fotoactividad, dada por los valores elevados de densidad de fotocorriente, presentando propiedades apropiadas para su utilización en la producción de hidrógeno. La muestra que presentó el valor de densidad de fotocorriente más elevado ( $0,34 \text{ mA/cm}^2$ ) fue la muestra de nanocables de ZnO anodizada a 0 rpm en un electrolito con un contenido en etanol del 10 % en volumen. En la aplicación de dicha muestra en la producción de hidrógeno se obtuvo un volumen teórico de hidrógeno de 1,55 litros por hora de sol y metro cuadrado de ZnO.

## Resum

La present Tesi Doctoral se centra en el desenvolupament de nanoestructures d'òxid de zinc (ZnO) mitjançant anoditzat electroquímic en diferents condicions per a l'aplicació en l'àrea energètica, en particular, en la producció d'hidrogen mitjançant el trencament fotoelectrocatalític de la molècula d'aigua. L'hidrogen és un vector energètic que es planteja com a solució al problema associat a la intermitència diürna i estacional de l'energia solar i a la variabilitat en la demanda d'energia. D'altra banda, el ZnO és un material semiconductor prometedor com a fotocatalitzador per a la producció d'hidrogen degut a les seues característiques i propietats. En aquest context, el ZnO és un material molt abundant, i per extensió, relativament barat, no és tòxic i presenta una energia de banda prohibida de 3,37 eV, la qual cosa li permet l'absorció de fotons a la regió UV de l'espectre solar. Així mateix, les posicions de les seues bandes d'energia són apropiades per a dur a terme la fotoelectròlisi de l'aigua.

En la present Tesi Doctoral la síntesi de nanoestructures de ZnO es va dur a terme mitjançant anoditzat electroquímic, ja que aquest mètode presenta múltiples avantatges enfront d'altres mètodes de síntesi habituals. En general, l'anoditzat electroquímic constitueix un mètode ràpid, senzill i eficaç de síntesi de nanoestructures de ZnO mitjançant el qual és possible dissenyar les característiques superficials de les nanoestructures (grandària i morfologia) a través del control dels seus paràmetres. Com a resultat d'una revisió bibliogràfica en profunditat, es va analitzar la influència dels paràmetres de l'anoditzat en les característiques superficials de les

nanoestructures. A més, es van investigar aquells paràmetres la influència dels quals encara no havia sigut analitzada. D'una banda, es va estudiar la influència d'emprar diferents condicions hidrodinàmiques de flux (donades per la variació de la velocitat de rotació de l'elèctrode). D'altra banda, es va estudiar la influència conjunta de modificar l'electròlit amb l'addició d'un dissolvent orgànic (etanol o glicerol en diferents proporcions) i variar la velocitat de rotació de l'elèctrode. Les mostres de ZnO sintetitzades es van sotmetre a una caracterització morfològica, estructural, electroquímica i fotoelectroquímica i es van estudiar les seues propietats per a ser emprades com fotocatalitzadors en la producció d'hidrogen.

D'acord amb els resultats, les diferents condicions d'anoditzat van donar lloc a diverses nanoestructures de ZnO amb diferents característiques superficials i fotoelectrocatalítiques. Així, es van obtenir nanoestructures d'elevada àrea superficial amb morfologies de nanocables de diferents grandàries, nanotubs, nanoesferes i nanoesponges. Així mateix, després del calfament tèrmic les mostres van presentar una estructura cristal·lina hexagonal wurtzita amb elevada cristallinitat i la presència de defectes estructurals. Igualment, les nanoestructures sintetitzades van presentar una elevada fotoactivitat, donada pels valors elevats de densitat de fotocorrent, presentant propietats apropiades per a la seua utilització en la producció d'hidrogen. La mostra que va presentar el valor de densitat de fotocorrent més elevat ( $0,34 \text{ mA/cm}^2$ ) va ser la mostra de nanocables de ZnO anoditzada a 0 rpm en un electròlit amb un contingut en etanol del 10% en volum. En l'aplicació d'aquesta mostra en la producció d'hidrogen es va obtenir un volum teòric d'hidrogen de 1,55 litres per hora de sol i metre quadrat de ZnO.

## **Abstract**

This Doctoral Thesis focuses on the development of zinc oxide (ZnO) nanostructures by electrochemical anodization under different conditions for its application in the energy area, in particular, in the production of hydrogen through photoelectrochemical water splitting. Hydrogen is an energy vector that is proposed as a solution to the problem associated with the diurnal and seasonal intermittency of solar energy and the variability in the energy demand. On the other hand, ZnO is a promising semiconductor material as a photocatalyst for hydrogen production due to its characteristics and properties. In this context, ZnO is a very abundant material, and by extension, relatively cheap, it is non-toxic and has a band-gap energy of 3.37 eV, which allows it to absorb photons in the UV region of the solar spectrum. Besides, the positions of ZnO energy bands are appropriate to carry out photoelectrochemical water splitting.

In the present Doctoral Thesis, the synthesis of ZnO nanostructures was carried out by electrochemical anodization, since this method has multiple advantages compared to other common synthesis methods. In general, electrochemical anodization constitutes a fast, simple, and effective method of synthesis of ZnO nanostructures by means of which it is possible to design the surface characteristics of the nanostructures (size and morphology) by controlling anodization parameters. As a result of an in-depth bibliographic review, the influence of anodization parameters on the surface characteristics of nanostructures was analyzed. In addition, those parameters whose influence had not yet been analyzed were investigated. On the one hand, the influence of using different

controlled hydrodynamic conditions (given by the variation of the rotation speed of the electrode) was studied. On the other hand, the influence of both modifying the electrolyte with the addition of an organic solvent (ethanol or glycerol in different proportions) and varying the electrode rotation speed was studied. The synthesized ZnO samples were subjected to a morphological, structural, electrochemical and photoelectrochemical characterization and their properties were studied to be used as photocatalysts in hydrogen production.

According to the results, the different anodization conditions gave rise to various ZnO nanostructures with different surface and photoelectrocatalytic characteristics. Thus, high surface area nanostructures were obtained with morphologies of nanowires of different sizes, nanotubes, nanospheres and nanosponges. Likewise, after thermal annealing the samples presented a wurtzite hexagonal crystalline structure with high crystallinity and the presence of structural defects. Likewise, the synthesized nanostructures presented high photoactivity, given by the high values of photocurrent density, presenting appropriate properties for their use in the production of hydrogen. The sample that presented the highest photocurrent density value ( $0.34 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ) was the ZnO nanowires anodized at 0 rpm in an electrolyte with an ethanol content of 10 % by volume. In the application of this sample in the hydrogen production, a theoretical volume of hydrogen of 1.55 liters per hour of sun and square meter of ZnO was obtained.



## Lista de publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral

### *Artículos científicos*

- **P. Batista-Grau**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting, *Surface and Coatings Technology* 381 (2020) 125197. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125197
- **P. Batista-Grau**, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 880 (2021) 114933. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114933>.
- **P. Batista-Grau**, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, ZnO nanostructures: Synthesis by anodization and applications in photoelectrocatalysis, *Reviews in Chemical Engineering* (aceptado para su publicación).
- **P. Batista-Grau**, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Indirect charge transfer of holes via surface states in ZnO nanowires for photoelectrocatalytic applications. *Electrochimica Acta* (under review).

## Congresos

- **P. Batista-Grau**, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón. ZnO nanostructures anodized under hydrodynamic conditions for hydrogen production. Congreso Internacional Giornate dell'Elettrochimica Italiana (GEI 2019).
- **P. Batista-Grau**, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón. Synthesis of ZnO nanostructures in different ethanol containing electrolytes for hydrogen production, Congreso Internacional 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2020).
- **P. Batista-Grau**, R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene, J. García-Antón. Nanoestructuras de óxido de zinc de diferentes morfologías para la fotoelectrólisis del agua. Congreso internacional "V Workshop de la Red E3TECH / I Workshop Iberoamericano a Distancia 'Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica' (V E3TECH)".

## Libros

- R. M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, G. Roselló Márquez, **P. Batista Grau**, José García Antón. *Capítulo 17, Foelectrocatalisis en procesos medioambientales y energéticos*, dentro del libro *Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica*, Editorial Reverte, Barcelona (2020). ISBN 978-84-291-7075-7.
- R. M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, G. Roselló Márquez, **P. Batista Grau**, José García Antón. *Capítulo 11, Métodos de control de la corrosión: un ahorro de material y de energía*, dentro del libro *Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica*, Editorial Reverte, Barcelona (2020). ISBN 978-84-291-7075-7.
- R. M. Fernández-Domene, G. Roselló-Márquez, **P. Batista-Grau**, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón. *P. Batista-Grau, Fundamentos de teoría Electroquímica*, Editorial de la Universitat Politècnica de València (2020). ISBN 978-84-9048-870-6.



# Prólogo

La presente Tesis Doctoral estudia la síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) mediante anodizado electroquímico para su aplicación en el área energética, en particular, para la producción de hidrógeno. Esta Tesis Doctoral se desarrolla en 6 capítulos, cuyo contenido se expone brevemente a continuación.

En el Capítulo 1 se realiza una introducción teórica sobre distintos aspectos relevantes que contextualizan el trabajo llevado a cabo en la presente Tesis Doctoral.

En el Capítulo 2 se exponen los objetivos que se pretenden alcanzar con la realización de la Tesis Doctoral. También se explica detalladamente la estructura de la Tesis Doctoral.

En el Capítulo 3 se exponen los métodos experimentales llevados a cabo en la realización de la Tesis Doctoral.

En el Capítulo 4 se exponen los resultados y la discusión de los mismos. Este capítulo está dividido en 6 secciones. Dado que esta Tesis Doctoral es una Tesis por compendio de artículos, los artículos científicos elaborados para la difusión de los resultados forman parte las diferentes secciones.

En el Capítulo 5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos.

Finalmente, en el Capítulo 6 se detallan las conclusiones de la Tesis Doctoral.



# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1. Antecedentes .....	3
2. Semiconductores.....	6
2.1. Teoría de bandas .....	6
2.2. Portadores de carga en semiconductores .....	8
2.3. Química de defectos .....	11
3. Principios de fotoelectrocatalisis.....	15
3.1. La radiación solar.....	15
3.2. Procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos.....	16
3.3. La interfase semiconductor-electrolito .....	19
3.3.1 Doble capa y región de carga espacial .....	20
3.3.2. Potencial, capacitancia y campo eléctrico en la interfase.	22
3.3.3. Doblado de las bandas de un semiconductor .....	24
3.3.4. Influencia del potencial aplicado sobre los niveles de energía .....	26
3.4. Niveles de energía en iluminación.....	28
3.5. Comportamiento corriente potencial.....	30
3.5.1. En condiciones de oscuridad .....	30
3.5.2. En condiciones de iluminación.....	32
3.6. Estados superficiales .....	33
4. Producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis .....	36

4.1. Hidrógeno como vector energético.....	36
4.2. Rotura fotoelectrocatalítica del agua (water splitting) .....	36
4.3. Diseño de un fotocatalizador para la producción de hidrógeno	39
5. Nanoestructuras de ZnO .....	43
5.1. Propiedades fundamentales.....	44
5.2. Métodos de síntesis .....	47
5.2.1. Síntesis en fase vapor .....	47
5.2.2. Síntesis en fase líquida.....	49
5.2.3. Anodizado electroquímico.....	50
6. Bibliografía .....	57
<b>Capítulo 2. Objetivos y estructura .....</b>	<b>73</b>
1. Objetivos .....	75
2. Estructura.....	78
<b>Capítulo 3. Métodos experimentales .....</b>	<b>83</b>
1. Formación de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico.....	85
1.1. Acondicionamiento de las muestras .....	85
1.2. Anodizado electroquímico .....	86
1.3. Post-anodizado .....	90
2. Caracterización morfológica y estructural.....	92
2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).....	93
2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	94



---

2.3. Espectroscopía confocal láser Raman .....	95
2.4. Difracción de rayos X (XRD) .....	97
2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	98
3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica .....	100
3.1. Descripción de la celda fotoelectroquímica .....	100
3.2. Densidad de corriente frente a potencial aplicado .....	102
3.2. Ensayo de estabilidad .....	104
3.4. Análisis de Mott-Schottky .....	105
3.5. Espectroscopía de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) ....	107
4. Producción de hidrógeno mediante fotoelectrólisis del agua .....	111
5. Bibliografía .....	114
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión .....</b>	<b>119</b>
<u>Sección primera: ZnO nanostructures: Synthesis by anodization and Applications in Photoelectrocatalysis</u> .....	121
Abstract .....	122
1. Introduction .....	123
2. ZnO properties .....	126
3. Synthesis methods .....	129
3.1. Vapor-phase methods .....	129
3.2. Liquid-phase methods .....	131
3.3. Electrochemical anodization .....	134
4. Applications in photoelectrocatalysis .....	159
4.1. Photoelectrochemical water splitting .....	160

4.2. Dye-sensitized solar cells (DSSCs) .....	164
4.3. Photodegradation of organic pollutants .....	169
5. Conclusions.....	173
Acknowledgements .....	175
References.....	175
<i><u>Sección segunda: Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting ...</u></i>	
Abstract.....	202
Keywords: .....	202
1. Introduction .....	203
2. Experimental procedure .....	206
3. Results and discussion.....	207
3.1. Current density transients during anodization.....	207
3.2. Raman spectroscopy characterization.....	209
3.3. Morphological characterization with FE-SEM images.....	213
3.4. Photoelectrochemical water splitting measurements .....	217
4. Conclusions.....	220
Acknowledgements .....	222
References.....	222

---

<u>Sección tercera: Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition</u> .....	229
Abstract.....	230
Keywords: .....	230
1. Introduction .....	231
2. Experimental procedure .....	233
3. Results and discussion.....	235
3.1. Analysis of the anodization current density vs. time.....	235
3.2. Raman characterization .....	238
3.3. Morphology of the ZnO nanostructures .....	241
3.3.1. Samples anodized in ethanol containing electrolyte.....	241
3.3.2. Samples anodized in glycerol containing electrolyte .....	244
3.4. Photoelectrochemical measurements.....	246
3.4.1. Statistical analysis of the influence of anodization conditions on the photoelectrochemical response.....	252
4. Conclusions.....	259
Acknowledgements .....	260
References.....	261
<u>Sección cuarta: Photoelectrochemical characterization of ZnO nanowires synthesized by rapid anodization</u> .....	269
Abstract.....	270
1. Introduction .....	271

2. Experimental procedure .....	272
3. Results and discussions .....	273
3.1. Current density versus time during anodization .....	273
3.2. Structural characterization .....	275
3.3. Morphological characterization .....	277
3.4. Electrochemical and photoelectrochemical characterization ..	277
4. Conclusions .....	280
Acknowledgements .....	280
References .....	282
<u>Sección quinta: Indirect charge transfer of holes via surface states in ZnO nanowires for photoelectrocatalytic applications</u> .....	285
Abstract .....	286
1. Introduction .....	287
2. Experimental procedure .....	291
2.1. Synthesis .....	291
2.2. Morphological characterization .....	291
2.3. Structural characterization .....	292
2.3. Electrochemical and photoelectrochemical characterization ..	292
3. Results and discussion .....	294
3.1. Morphological and structural characterization .....	294
3.1.1. Field Emission Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy .....	294
3.1.2. Raman spectra .....	295

---

3.1.3. XRD and XPS analysis .....	297
3.2. Electrochemical and photoelectrochemical characterization..	301
3.2.1. Comparison between ZnO compact layer and nanowires .....	301
3.2.2. Mott-Schottky analysis of the ZnO nanowires .....	303
3.2.2. PEIS study of the charge transfer mechanism for the ZnO nanowires .....	304
4. Conclusions.....	311
Acknowledgements .....	312
References.....	314
<i><u>Sección sexta: Cálculo teórico de la producción de hidrógeno empleando nanocables de ZnO</u></i> .....	329
1. Introducción.....	329
2. Procedimiento experimental .....	333
3. Resultados y discusión.....	334
4. Conclusiones.....	335
Referencias .....	336
<b>Capítulo 5. Resumen de resultados.....</b>	<b>339</b>
<b>Capítulo 6. Final conclusions.....</b>	<b>353</b>



# Capítulo 1

---

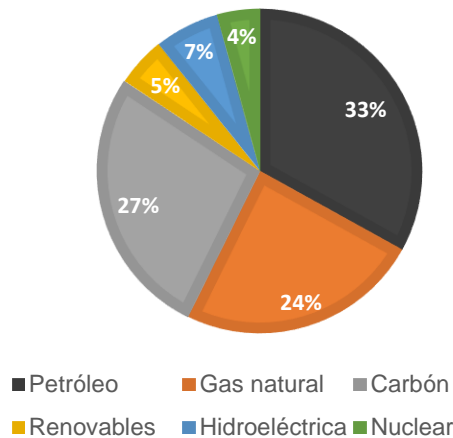
## Introducción





## 1. Antecedentes

El sistema con el que la humanidad satisface sus necesidades energéticas está basado en los hidrocarburos o recursos fósiles, que comprenden el carbón, el petróleo y el gas natural [1,2]. La Figura 1.1 muestra la distribución de la producción de energía primaria mundial en el año 2019 desglosada por fuentes de energía [3]. La producción de energía empleando combustibles fósiles alcanzó el 84.3 % de la producción de energía mundial total, lo que evidencia la gran dependencia que existe en la actualidad sobre este tipo de recursos para satisfacer la demanda energética.



**Figura 1.1** Consumo de energía primaria mundial del año 2019 desglosado por fuentes de energía [3].

Esta dependencia de los recursos fósiles tiene asociados dos grandes problemas. En primer lugar, los combustibles fósiles son agotables y están limitados por su distribución geográfica y su facilidad de extracción [1]. Se estima que los recursos fósiles que se consumen en un año por la actividad humana tardan en ser producidos por la naturaleza alrededor de un millón de años, por lo que un sistema energético basado en estos recursos no es sostenible. Además, se prevé que la población mundial crezca de 7300 a 9700 millones de personas en 2050 [4]. Este crecimiento continuo de la población y la economía global [5] provoca un incremento en la demanda de energía. Ante esta perspectiva, surge la necesidad de encontrar fuentes de energía inagotables y sostenibles que puedan satisfacer una demanda energética continuamente creciente.

En segundo lugar, la utilización masiva de combustibles fósiles desde la revolución industrial ha causado un incremento de la concentración de  $\text{CO}_2$  y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera [1]. En particular, las concentraciones atmosféricas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  no tienen precedentes en los últimos 800000 años [6]. Estos y otros gases de origen antropogénico son responsables del calentamiento global [6]. Este calentamiento global produce un impacto en el sistema climático que se ha relacionado con el aumento del nivel del mar, así como con diferentes fenómenos meteorológicos que incluyen el aumento y la disminución extremas de la temperatura, así como el aumento de las precipitaciones intensas [6]. Estos efectos provocan catástrofes naturales y crisis humanitarias derivadas de ellas. No obstante, la dimensión de la problemática es todavía mayor, dado que el cambio climático compromete al equilibrio de la vida que hay en la Tierra.

Dada la problemática energética planteada, surge la necesidad de reconducir el sistema energético hacia la descarbonización mediante el desarrollo e implementación de un sistema de energía sostenible y limpio que satisfaga la demanda de energía a largo plazo limitando el impacto negativo sobre el medio ambiente.

Las energías renovables juegan un papel fundamental en esta transición energética dada su naturaleza inagotable y su menor impacto ambiental. Entre estas fuentes de energía se encuentran la eólica, la solar, la geotérmica y la hidroeléctrica, entre otras. En sus proyecciones, la U.S. Energy Information Administration (EIA) estima que la generación de energía con renovables crecerá hasta representar el 38 % del total en 2050 [5]. En particular, se estima que la mayor fuente de producción de energía renovable será la energía solar, representando un 48 % de la energía renovable total en 2050 [5]. Esto no es de extrañar, puesto que el sol es la fuente de energía más abundante [7]. En este sentido, se estima que la energía procedente de la radiación solar que alcanza la superficie de la Tierra en una hora es superior a la consumida por la actividad humana en un año [8].

La forma más eficiente de transformar la energía procedente de la radiación solar en energía química útil es a través de procesos fotocatalíticos o fotoelectrocatalíticos. Estos se fundamentan en la absorción de luz por parte de un semiconductor en contacto con un electrolito.

## 2. Semiconductores

Antes de comprender los fundamentos de los procesos fotocatalíticos o fotoelectrocatalíticos, es conveniente esclarecer algunas propiedades electrónicas de los semiconductores, ya que estos materiales se utilizan ampliamente como fotocatalizadores.

### 2.1. Teoría de bandas

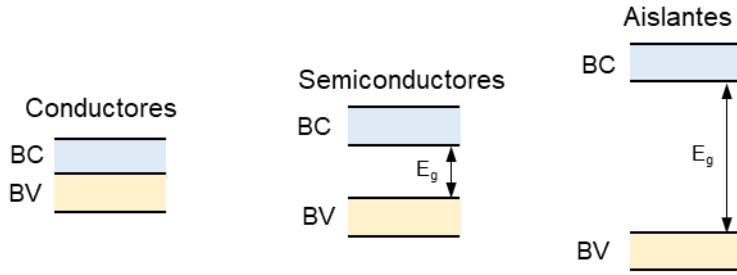
En los átomos, los electrones se disponen en capas o niveles de distinta energía. En las moléculas estos niveles energéticos se solapan y dan lugar a orbitales moleculares. En las estructuras sólidas, la banda se considera un continuo de niveles de energía debido a que las diferencias energéticas entre los orbitales moleculares adyacentes son muy pequeñas [9]. La banda de energía externa que está parcialmente llena, se denomina banda de conducción. Por otra parte, la banda de energía que está completamente llena se denomina banda de valencia, quedando la banda de conducción en el nivel de energía inmediatamente superior. De esta forma, la **banda de valencia** es la banda llena de mayor energía y la **banda de conducción** es la banda vacía de menor energía [9,10].

La diferencia energética entre el extremo superior de la banda de valencia y el extremo inferior de la banda de conducción se denomina **energía de banda prohibida** o band gap ( $E_g$ ) y representa la energía necesaria que se requiere para que un electrón de la banda de valencia se excite y pase a la banda de conducción [10].

En un sólido, los electrones de la banda de valencia permiten los enlaces entre los átomos de una molécula o un cristal, mientras que la **conductividad eléctrica** se produce por la movilidad de los electrones en la banda de conducción. Para ello, se requiere que la banda de conducción esté parcialmente llena [9].

En función de la proximidad de la banda de valencia y la de conducción y por tanto de la facilidad con la que un electrón de la banda de valencia se excite y pase a la banda de conducción, los materiales se comportarán como conductores, semiconductores o aislantes eléctricos.

Como se puede observar en la Figura 1.2, en los materiales **conductores** (generalmente metales) la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran muy próximas o incluso se superponen, lo que les permite conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente o a temperaturas muy bajas. En el extremo opuesto se encuentran los materiales **aislantes**, que no conducen la corriente eléctrica debido a que la brecha energética ( $E_g$ ) que separa la banda de valencia y la banda de conducción es demasiado grande. Sin embargo, los materiales **semiconductores** tienen una menor energía de banda prohibida ( $E_g$ ), y aunque a temperaturas muy bajas no conducen la corriente eléctrica, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo se supera esta brecha energética y se produce el paso de la corriente eléctrica [9–11].



**Figura 1.2.** Posiciones de la banda de valencia, BV, y la banda de conducción, BC, en conductores, semiconductores y aislantes eléctricos.

## 2.2. Portadores de carga en semiconductores

Por el principio de exclusión de Pauli, los electrones no pueden existir en estados de energía idénticos. Para los electrones de la banda de valencia de los semiconductores, el **nivel de Fermi ( $E_F$ )** representa la energía en el cero absoluto (0 K) a la cual la probabilidad de encontrar un electrón es de  $\frac{1}{2}$  [10,12]. El nivel de Fermi se puede considerar como el potencial electroquímico del electrón. El valor de la energía del nivel de Fermi viene dado por la ecuación (1.1), donde  $E_C$  y  $N_C$  son la energía y la densidad de estados en el borde inferior de la banda de conducción,  $E_V$  y  $N_V$  la energía y la densidad de estados en borde superior de la banda de valencia, respectivamente,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  o  $8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta (K) [9].

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C) + \frac{1}{2} \left( kT \ln \frac{N_V}{N_C} \right) \quad (1.1)$$

Cuando un electrón de la banda de valencia de un semiconductor es excitado a la banda de conducción, en esta última se tendrá un

electrón libre, mientras que en la banda de valencia se generará una vacante o hueco ( $h^+$ ) [10]. Un hueco es un estado energético que indica que un átomo tiene estados energéticos disponibles en su capa de valencia y está cargado positivamente [10]. Además, un hueco se considera móvil, debido a que puede moverse por la transferencia de un electrón al mismo [9]. De esta forma, en un semiconductor se tienen dos **portadores de carga**, los **electrones** y los **huecos**, y su conductividad vendrá dada por la concentración de ambos tipos de portadores de carga. La concentración de electrones,  $n$  y huecos,  $p$ , de un semiconductor en el equilibrio (en unidades de volumen, generalmente  $\text{cm}^{-3}$ ) puede aproximarse por la función estadística de Boltzmann [9,12]:

$$n_i \approx N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (1.2)$$

$$p_i \approx N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (1.3)$$

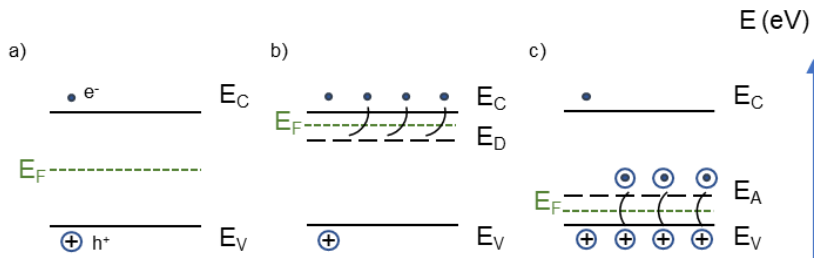
Despejando de las ecuaciones anteriores, se puede conocer la distancia energética entre la banda de conducción y el nivel de Fermi (ecuación 1.4), y entre el nivel de Fermi y la banda de valencia (ecuación 1.5) [9,12].

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{n_i} \quad (1.4)$$

$$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{p_i} \quad (1.5)$$

En un **semiconductor intrínseco** o puro la concentración de electrones y huecos es la misma ( $n=p$ ), ya que la excitación de un electrón a la banda de conducción conlleva la formación necesaria de

un hueco en la banda de valencia [13]. Además, el nivel de Fermi se sitúa aproximadamente en el medio de la banda prohibida [13] (Figura 1.3a). La concentración de portadores de carga en el caso de este tipo de semiconductores es tan baja en condiciones ambientales que les proporciona una elevada resistividad [9].



**Figura 1.3.** Esquema de los niveles de energía de un semiconductor intrínseco (a), extrínseco tipo n (b) y extrínseco tipo (p).

Sin embargo, un **semiconductor extrínseco** presenta impurezas. Estas impurezas pueden ser donantes de electrones (D) oceptoras de electrones (A) [13]. En el caso de que las impurezas sean donantes de electrones, cerca del extremo inferior de la banda de conducción se introducen niveles de energía ocupados, desplazando el nivel de Fermi hacia la banda de conducción (Figura 1.3b). Esto tiene sentido, pues refleja que la probabilidad de encontrar un electrón se encuentra más próxima a la banda de conducción. En este caso se denominan **semiconductores extrínsecos de tipo n**. Los electrones son los portadores de carga mayoritarios, siendo su concentración en el semiconductor mucho mayor a la de huecos,  $n \gg p$ . Análogamente, si se introducen impurezas aceptoras de electrones, los portadores de carga mayoritarios son los huecos,  $p \gg n$ , y el nivel de Fermi se



desplaza hacia la parte superior de la banda de valencia (Figura 1.3 (c)). Estos se denominan **semiconductores extrínsecos de tipo p**.

En un semiconductor extrínseco de tipo n, dado que la concentración de electrones generados por excitación es mucho menor que la que aportan las especies donantes, la primera se considera despreciable y la concentración de electrones,  $n$ , viene dada por la concentración de átomos donantes,  $N_D$ . De la misma forma, la concentración de huecos en un semiconductor extrínseco de tipo p viene dada por la concentración de aceptores,  $N_A$ . Sustituyendo en las ecuaciones 1.4 e 1.5 [9,12,14]:

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (1.6)$$

$$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (1.7)$$

En las ecuaciones anteriores, se puede observar que la diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción y de valencia, respectivamente, es una función logarítmica de la densidad de donantes y aceptores, en cada caso. Conforme aumenta la densidad de donantes y aceptores, el nivel de Fermi se sitúa más cerca de la banda de conducción y de valencia, respectivamente.

### 2.3. Química de defectos

En los óxidos metálicos semiconductores no estequiométricos, los defectos puntuales en su estructura cristalina les proporcionan un comportamiento de tipo n o tipo p, dado que actúan como especies donantes o aceptoras de electrones [9].

Todos los sólidos contienen defectos en su estructura cristalina. Estos defectos se encuentran “disueltos” en la estructura. Los defectos pueden ser intrínsecos o extrínsecos, según se den en una sustancia pura o con impurezas, respectivamente, y pueden ser asimismo puntuales o extendidos. Los defectos puntuales ocurren en sitios localizados y son errores aleatorios en una red periódica que implican la presencia de un átomo en un lugar que no está habitualmente ocupado o la ausencia de un átomo en su posición habitual [15]. Para describir los defectos en los materiales iónicos se utiliza la notación de Kröger-Vink que se muestra a continuación:



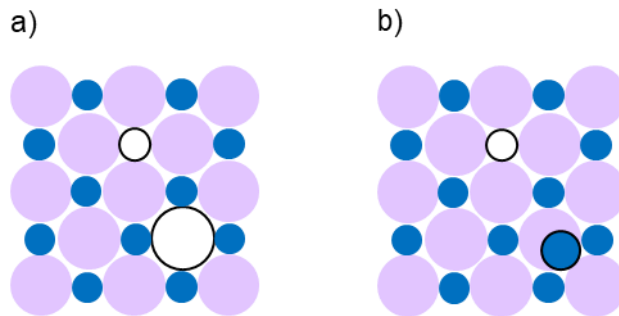
**S**: notación química del elemento que debería ocupar la posición estructural, o *i* si se trata de un intersticio de la red.

**A**: átomo o ión que ocupa la posición estructural. *V*, si es una vacante que ocupa la posición de *S*; *e*, si es un electron y *h* si es un hueco electrónico.

**C**: carga efectiva: (•) si es positiva, (‘) si es negativa y (x) si es neutra.

W. Schottky y J. Frenkel identificaron dos tipos de defectos puntuales, que reciben el nombre de ellos [15]. Un **defecto de Schottky** (Figura 1.4a) es una **vacante** en una posición estructural, es decir, es un defecto puntual en el que falta un átomo o ión de su sitio normal en la estructura [16,17]. En óxidos metálicos estequiométricos, para que la carga esté equilibrada, el número de vacantes en los sitios

de cationes y aniones es proporcional a su estequiometría [9]. Así en un óxido metálico  $MO_x$ , por cada vacante catiónica del ión metálico hay  $x$  vacantes de oxígeno. Un **defecto de Frenkel** (Figura 1.4b) es un defecto puntual en el que un átomo o ión se ha desplazado a un sitio intersticial de la estructura [16,17]. De esta forma, en óxidos metálicos estequiométricos la concentración de vacantes metálicas es igual a la de iones intersticiales.



**Figura 1.4.** Representación esquemática de un defecto de Schottky (a) y un defecto de Frenkel (b) para un compuesto estequiométrico 1:1.

Sin embargo, **en compuestos no estequiométricos**, la neutralidad de carga eléctrica de los defectos puntuales se conserva por la formación de defectos electrónicos que compensan la carga [9].

En un óxido metálico deficitario en oxígeno,  $MO_{x-y}$ , se forman vacantes de oxígeno debido a que un átomo de oxígeno de un sitio normal de la red se transfiere al estado gaseoso [17]:



En esta ecuación la vacante de oxígeno es neutra (x), por lo que los dos electrones del anión  $O^{2-}$  se encuentran asociados con la vacante o sus inmediaciones. Estos dos electrones pueden excitarse, dependiendo de la temperatura y de la concentración de vacantes, actuando la **vacante de oxígeno** como un **donante de electrones** según las siguientes ecuaciones [9]:



Por otra parte, en un óxido metálico no estequiométrico una forma alternativa de la deficiencia de oxígeno es un exceso relativo de metal con respecto a la composición estequiométrica,  $M_{1+y}O_x$ . En este caso, los defectos están constituidos por **átomos metálicos intersticiales**. Esto conlleva la transferencia de un átomo  $M$  regular hacia un sitio intersticial,  $M_i^x$ . Este último puede ser ionizado de forma sucesiva según la ecuación (1.11), siendo igualmente un **donante de electrones** [9].



Por el contrario, el exceso de oxígeno y la deficiencia metálica en óxidos metálicos no estequiométricos, conlleva la formación de vacantes metálicas, que se comportan como especies **aceptoras de electrones** y dan lugar a comportamientos de tipo p.

De esta forma, el tipo de semiconductividad (n o p) depende de los defectos puntuales que es probable que se introduzcan en el óxido metálico, lo que viene determinado por la facilidad con el que el metal

se oxida o reduce. De esta forma, si el metal es fácilmente oxidable, se espera que en su estructura se produzca una deficiencia de oxígeno y presente comportamiento tipo n, mientras que si se reduce fácilmente se espera que presente comportamiento de tipo p [15].

A modo de conclusión, para un semiconductor de tipo n, como el óxido de zinc, el control sobre los defectos de su estructura cristalina, en forma de vacantes de oxígeno o átomos de zinc intersticiales, permite la modificación de la concentración de los portadores de carga, y por extensión, de sus propiedades electrónicas.

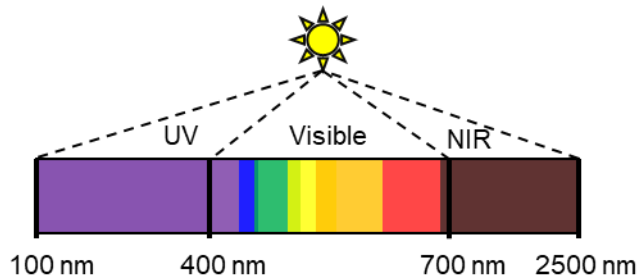
### 3. Principios de fotoelectrocatalisis

#### 3.1. La radiación solar

El Sol emite energía en forma de radiación [18]. La ecuación (1.12) describe la relación entre la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los fotones de la radiación y su energía ( $E$ ), siendo  $\nu$  la frecuencia,  $h$  la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J·s) y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío ( $3 \cdot 10^8$  m·s<sup>-1</sup>) [19].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.12)$$

Así, la luz del **espectro solar** se divide en diferentes regiones según su longitud de onda o su energía. El 96.3% del total de la radiación se incluye en longitudes de onda de entre 200 a 2500 nm, correspondientes a parte de la región ultravioleta (UV), visible e infrarrojo cercano (NIR) como se puede observar en la Figura 1.5 [18,19].



**Figura 1.5.** Espectro de la radiación solar.

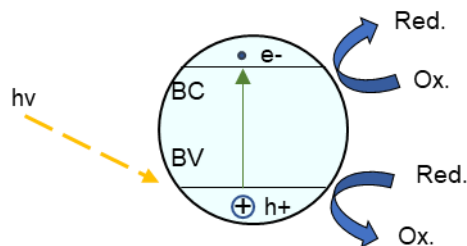
La **constante solar** es la cantidad de energía que se recibe en forma de radiación solar en la parte externa de la atmósfera terrestre por unidad de tiempo y unidad de superficie y tiene un valor promedio de  $1367 \text{ W/m}^2$  [20]. Esta cantidad se conoce como “un Sol” o **AM 0 (air mass zero)**. La atmósfera absorbe y dispersa parte de esta radiación, por lo que la radiación que atraviesa la atmósfera y alcanza la superficie de la Tierra presenta un máximo de  $964 \text{ W/m}^2$  y se conoce con el nombre de **AM 1.5 (air mass 1.5)** [19].

### 3.2. Procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos

La **fotocatálisis** estudia las reacciones fotoquímicas inducidas por la luz. El término “fotocatálisis” puede dar lugar a confusión. Como podría parecer no hace referencia a una reacción catalizada por la luz, sino a una reacción en la que la luz actúa como reactivo y se consume en el proceso químico teniendo lugar una fotorreacción o una reacción fotoinducida (si  $\Delta G > 0$ ) o fotoactivada (si  $\Delta G < 0$ ) [21].

En un **proceso fotocatalítico** en el que se tiene un semiconductor en contacto con un electrolito, cuando el semiconductor es irradiado con fotones de mayor energía que su energía de banda prohibida ( $E_g$ ),

los electrones de la banda de valencia se transfieren a la banda de conducción, generándose pares electrón-hueco [22]. Estos pares electrón-hueco se pueden recombinar liberando energía térmica o se pueden separar espacialmente por la acción de un campo eléctrico. En este último caso, los electrones fotogenerados interactúan con el electrolito y participan en reacciones de reducción, mientras que los huecos fotogenerados participan en reacciones de oxidación como se muestra en la Figura 1.6 [23].



**Figura 1. 6.** Proceso fotocatalítico inducido por la irradiación de un semiconductor.

Por otra parte, la **fotoelectrocatalisis** estudia los procesos fotocatalíticos con un control del potencial sobre el electrodo semiconductor.

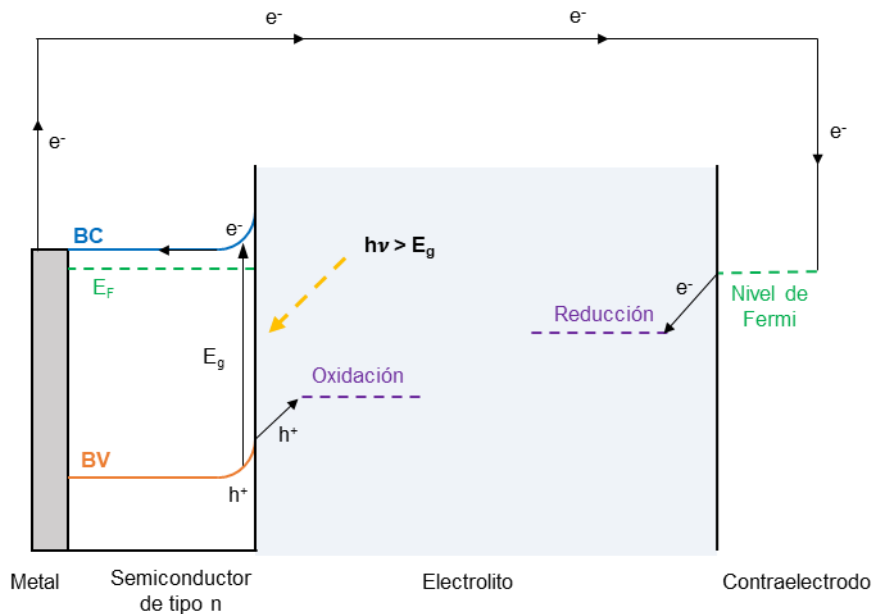
Un **proceso fotoelectrocatalítico** se lleva a cabo en una celda fotoelectroquímica. Existen diversas configuraciones de celda, pero una de las más sencillas consiste en un electrodo semiconductor de tipo n (fotoánodo), un contraelectrodo metálico (cátodo) y un electrodo de referencia, inmersos en un electrolito y expuestos a la luz.

En una celda fotoelectroquímica que emplea un semiconductor de tipo n, cuando el fotoánodo es irradiado con luz de longitud de onda

menor a su energía de banda prohibida se produce la formación de pares electrón-hueco. Parte de estos pares electrón-hueco se recombinan y otra parte se separan por la acción de un campo eléctrico. Por la dirección del campo eléctrico, los huecos fotogenerados se dirigen hacia la superficie del semiconductor participando en las reacciones de oxidación del electrolito, mientras que los electrones se dirigen a la parte trasera del semiconductor en contacto óhmico con un metal conductor y se desplazan mediante un circuito externo hacia el contraelectrodo metálico, sobre el que se producen las reacciones de reducción del electrolito [24]. Este proceso se esquematiza en la Figura 1.7.

La aplicación de un potencial sobre el electrodo presenta ciertas ventajas. Los procesos fotocatalíticos poseen usualmente bajas eficiencias debido a la recombinación de los pares electrón-hueco. Además, la posición de las bandas de valencia y conducción de los fotocatalizadores no siempre coincide con el potencial que se requiere para poder llevar a cabo las reacciones redox deseadas. La aplicación de un potencial externo provoca un campo eléctrico que facilita la separación efectiva de estos pares, incrementando así la eficiencia fotoelectrocatalítica [24]. Asimismo, mejora la cinética de los procesos de transferencia de carga [25] y aporta la energía o el sobrepotencial que se requiere para llevar a cabo las reacciones redox deseadas.





**Figura 1.7.** Esquema de un proceso fotoelectrocatalítico.

Los procesos fotoelectrocatalíticos tienen múltiples aplicaciones. Entre estas se encuentran la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes, las celdas solares sensibilizadas por colorantes o la rotura fotoelectrocatalítica de la molécula de agua [26]. Este último proceso se verá en el apartado 4.2 de este capítulo.

### 3.3. La interfase semiconductor-electrolito

La eficiencia fotocatalítica o fotoelectrocatalítica de los semiconductores depende de procesos de recombinación y transferencia de carga que tienen lugar en la interfase semiconductor/electrolito [27]. Por tanto, el estudio de las características de la interfase es crucial en la optimización del rendimiento de los semiconductores para su aplicación como

fotoánodos en procesos fotoelectroquímicos, en general, y en la producción de hidrógeno, en particular [28,29].

En un sistema fotoelectroquímico, el potencial electroquímico del semiconductor viene dado por el **nivel de Fermi,  $E_F$** , mientras que el del electrolito viene determinado por su **potencial redox** [30].

Para transformar la escala del nivel de Fermi con respecto al potencial de referencia del electrodo normal de hidrógeno (ENH) se utiliza la aproximación de la ecuación (1.13) [31,32], donde  $q$  es la carga eléctrica (para un electrón:  $q = -1$ ),  $E_F$  es la energía del nivel de Fermi en el vacío y  $U_{F,redox}(ENH)$  es el potencial del nivel de Fermi en la escala normal de hidrógeno.

$$E_F(\text{vacío}) = -q U_{F,redox}(ENH) - 4.4 \text{ eV} \quad (1.13)$$

Como se puede observar, la escala de energía en el vacío se mide en eV, mientras que la escala electroquímica, en este caso en referencia al electrodo normal de hidrógeno (ENH), se mide en V, siendo el crecimiento de ambas escalas opuesto. Así, los niveles de mayor energía (eV) presentan potenciales más negativos (V), y los de menor energía (eV) presentan potenciales menos negativos (V).

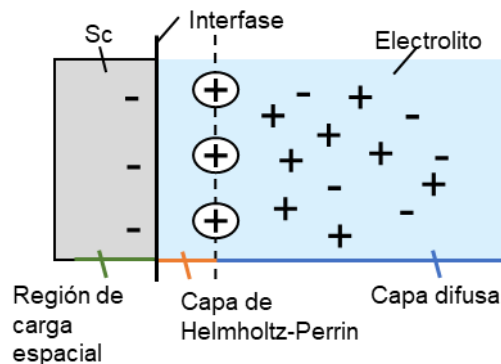
### 3.3.1 Doble capa y región de carga espacial

Cuando un semiconductor se pone en contacto con un electrolito el potencial electroquímico del semiconductor y el del electrolito se igualan hasta alcanzar el equilibrio. Para ello, se produce la reorganización de las cargas, generándose un gradiente de potencial en la interfase, tanto hacia el electrolito como hacia el seno del

semiconductor [32,33]. Este gradiente de potencial genera comportamientos capacitivos que pueden ser explicados por la formación de una doble capa eléctrica desde la interfase hacia el electrolito y de una región de carga espacial desde la superficie hasta el seno del semiconductor (Figura 1.8) [33,34].

La **doble capa eléctrica** está formada por dos contribuciones [32,34]:

- **Capa de Helmholtz-Perrin.** En esta capa se acumulan los iones de carga opuesta del electrolito de forma ordenada.
- **Capa de Gouy-Chapman o capa difusa.** En esta capa los iones se distribuyen de forma difusa.



**Figura 1. 8.** Esquema de la doble capa de la interfase semiconductor (Sc)/electrolito y de la región de carga espacial.

Por otra parte, en un semiconductor el número de portadores de carga no es tan elevado como en los metales. Esto hace que la carga que se genera para compensar la carga del electrolito, en lugar de concentrarse en la superficie del semiconductor, se distribuya desde

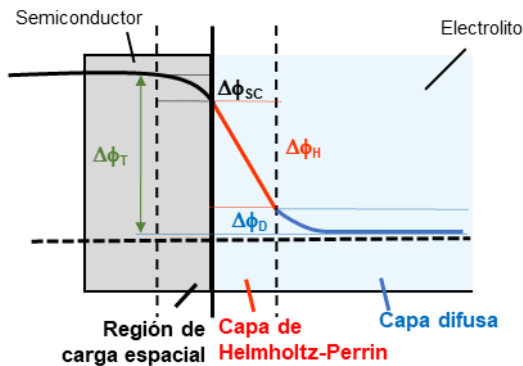
ésta hacia el interior, formándose una **región o capa de carga espacial** en el semiconductor.

### 3.3.2. Potencial, capacitancia y campo eléctrico en la interfase

En la interfase semiconductor-electrolito se genera una diferencia o gradiente de potencial, que se ha esquematizado en la Figura 1.9 [32]. Esta diferencia de potencial total se denomina **potencial de Galvani** [32,35] y viene dada por la siguiente expresión [32,34]:

$$\Delta\phi_T = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_H + \Delta\phi_D \quad (1.14)$$

donde  $\Delta\phi_{SC}$ ,  $\Delta\phi_H$  y  $\Delta\phi_D$  son las caídas de potencial en la región de carga espacial del semiconductor, la capa de Helmholtz-Perrin y la capa Gouy-Chapman o capa difusa, respectivamente. La **caída de potencial en el semiconductor**,  $\Delta\phi_{SC}$ , viene dada por la diferencia entre el potencial electroquímico del nivel de Fermi del semiconductor antes de que se ponga en contacto con el electrolito y el potencial redox del electrolito.



**Figura 1.9.** Distribución del potencial en la interfase semiconductor-electrolito.

El gradiente de potencial genera un comportamiento capacitivo en la interfase semiconductor-electrolito. La **capacitancia total**,  $C$ , puede calcularse como la suma de las capacitancias de las tres capas en serie a través de la ecuación (1.16), donde  $C_{SC}$ ,  $C_H$  y  $C_D$  son las capacitancias de la región de carga espacial del semiconductor, de la capa de Helmholtz-Perrin y la capa Gouy-Chapman o capa difusa, respectivamente [33,34,36].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (1.16)$$

El término de la capacitancia asociada a la capa difusa sólo es significativo en disoluciones muy diluidas ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M), por lo que puede despreciarse (1.17) [33,34].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1.17)$$

Para óxidos metálicos semiconductores con un **alto nivel de defectos** en su estructura ( $N_{D,A}$  entre  $10^{18}$ - $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) la expresión de la capacitancia en la interfase vendrá dada por la ecuación (1.17).

Sin embargo, para óxidos metálicos semiconductores con un **nivel de defectos no muy elevado** ( $N_{D,A}$  entre  $10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ ), debido a que el espesor de la región de carga espacial es mucho mayor que el de la doble capa, la capacitancia en ésta última será mucho mayor, por tanto se podrá despreciar su contribución en la ecuación (1.17). De esta forma, la capacitancia total en la interfase vendrá dada por la capacitancia de la región de la capa espacial del semiconductor (ecuación 1.18) [34]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} \quad (1.18)$$

Adicionalmente, en la región de carga espacial de un semiconductor se genera un **campo eléctrico** determinado por la distribución de potencial a su través. Este campo eléctrico generado en la región de carga espacial es el responsable de la **separación de las cargas** fotoinducidas en el semiconductor en un proceso fotocatalítico. La fuerza de este campo eléctrico y la separación de las cargas será mayor conforme aumenta la densidad de defectos del semiconductor,  $N_{D,A}$ , y la caída de potencial a su través,  $\Delta\phi_{SC}$  [15,34].

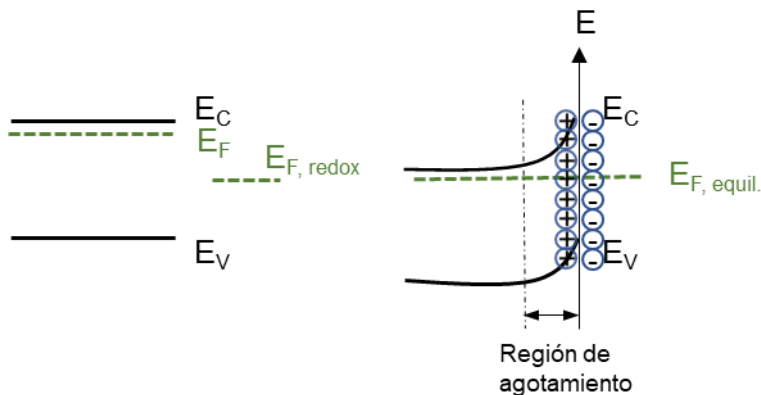
Por último, cabe mencionar que el **espesor de la región de carga espacial ( $W$ )** se relaciona con la densidad de defectos del semiconductor y con la caída de potencial a su través. Así, este espesor aumenta conforme disminuye  $N_{D,A}$ , y conforme aumenta  $\Delta\phi_{SC}$  [33,34].

### 3.3.3. Doblado de las bandas de un semiconductor

En un óxido metálico semiconductor de **tipo n**, la energía del nivel de Fermi se sitúa generalmente por encima del potencial redox del electrolito, por lo que para que se alcance el equilibrio se producirá la transferencia de electrones del semiconductor hacia el electrolito hasta que se neutralice la diferencia de potenciales, siendo el potencial en el equilibrio esencialmente el valor del potencial redox del electrolito [33].

Con la transferencia de electrones del semiconductor hacia el electrolito, se eliminan los portadores de carga del semiconductor más

fácilmente ionizables (que son los que se producen como consecuencia de los defectos en la estructura cristalina) y se genera una zona de empobrecimiento de electrones con una carga neta positiva, asociada con la región de carga espacial del semiconductor, denominada región de agotamiento. En la ecuación (1.6) se puede observar que con la disminución de la densidad de portadores de carga se produce un incremento en la diferencia energética entre la banda de conducción y el nivel de Fermi. De esta forma, se producirá el “**doblado**” de las **bandas hacia arriba** en la región de carga espacial, mientras que en el seno del semiconductor la diferencia entre la banda de conducción y el nivel de Fermi en el equilibrio permanecerá constante (Figura 1.10) [34].



**Figura 1.10.** Izquierda: Posición de las bandas antes del equilibrio. Derecha: doblado de las bandas en el equilibrio para un semiconductor de tipo n.

En un semiconductor de tipo p, sucede de forma inversa y se produce el doblamiento de sus bandas de energía “hacia abajo”.

### 3.3.4. Influencia del potencial aplicado sobre los niveles de energía

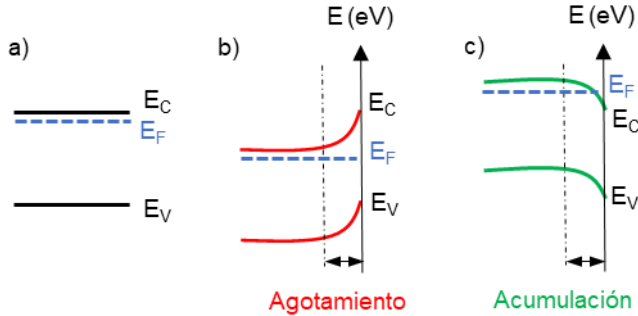
En un semiconductor en contacto con un electrolito, al aplicar un potencial controlado sobre el semiconductor se producen modificaciones en su nivel de Fermi.

A un determinado valor del potencial aplicado, el nivel de Fermi del semiconductor coincide con el potencial redox del electrolito. En esta situación no hay transferencia neta de carga entre el semiconductor y el electrolito. De esta forma, no se genera una región de carga espacial ni un campo eléctrico asociado y las bandas del semiconductor no se doblarán (Figura 1.11a). Este potencial se denomina **potencial de banda plana**,  $U_{FB}$  (flat-band potential) [33,34,36]. Como se puede intuir por la definición de potencial de banda plana, en un sistema electroquímico el valor de  $U_{FB}$  variará dependiendo del electrolito empleado.

En un **semiconductor de tipo n**, para valores de potencial aplicado menos negativos al potencial de banda plana, es decir,  $U_A (V) > U_{FB} (V)$ , se produce la transferencia de electrones de los portadores de carga del semiconductor hacia el electrolito. De esta forma, en la región de carga espacial se producen estados de **agotamiento** de los portadores de carga (Figura 1.11b) y por la ecuación (1.6), se producirá el doblado de las bandas hacia arriba. Sin embargo, para valores de potencial aplicado más negativos al potencial de banda plana, es decir,  $U_A (V) < U_{FB} (V)$ , la región de carga espacial tiene un exceso de portadores de carga (electrones) y



se dice que está en estado de **acumulación**, doblándose las bandas hacia abajo por la ecuación (1.6) (Figura 1.10 c) [34,37].



**Figura 1.11.** Bandas de un semiconductor de tipo n cuando (a)  $U_A (V) = U_{FB} (V)$ , (b)  $U_A (V) > U_{FB} (V)$  y (c)  $U_A (V) < U_{FB} (V)$ .

La transferencia de carga en el semiconductor dependerá de si la región de carga espacial está en estado de agotamiento o acumulación. Así, si está en estado de acumulación, habrá un exceso de portadores de carga que favorecen la transferencia electrónica y le proporcionarán un comportamiento similar al de un metal conductor, mientras que si está en agotamiento habrá pocos portadores de carga disponibles y la transferencia de electrones será más lenta [34].

Para un semiconductor de tipo p, sucede de forma inversa y a potenciales aplicados más negativos al potencial de banda plana se producirán regiones de empobrecimiento en el semiconductor, y a potenciales aplicados menos negativos al potencial de banda plana se producirán regiones de acumulación.

Por otra parte, la **caída de potencial de la región de carga espacial**,  $\phi_{sc}$ , vendrá dada por la diferencia entre el potencial aplicado,  $U_A$ , y el potencial de banda plana,  $U_{FB}$ .

### 3.4. Niveles de energía en iluminación

En un **semiconductor de tipo n**, en condiciones de oscuridad dado que los portadores de carga mayoritarios son los electrones, el nivel de Fermi se sitúa cerca de la banda de conducción del semiconductor. Sin embargo, en condiciones de iluminación la densidad de huecos fotogenerados aumenta considerablemente. De esta forma, se forman los **cuasi-niveles de Fermi** correspondientes a los potenciales electroquímicos de los portadores de carga (electrones y huecos) en condiciones de iluminación [38,39].

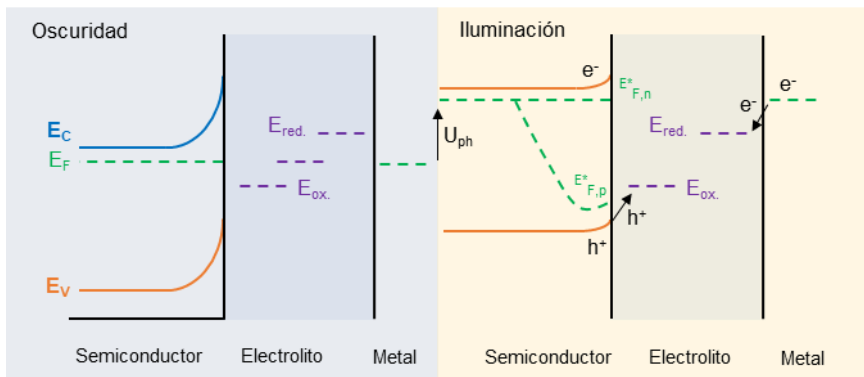
Se ha de tener en cuenta que la luz incide del lado de la superficie del semiconductor. Se generarán pares electrón-hueco tanto en la superficie del semiconductor como hacia el interior. La **longitud de Debye,  $L_D$** , representa el valor de longitud en la que se producirá la separación efectiva de las cargas. Esta longitud incluye la separación producida por el **campo eléctrico** de la región de la carga espacial y, adicionalmente, la separación asociada a **procesos de difusión** hacia el interior. Más allá de esta longitud, los pares electrón-hueco experimentarán recombinación [32,38].

La densidad de electrones y huecos en condiciones de iluminación en un punto determinado del semiconductor vendrá dada por la densidad de electrones y huecos en la oscuridad,  $n_0$  y  $p_0$ , respectivamente, más la adición de la densidad de electrones y huecos fotogenerados  $\Delta n$  y  $\Delta p$ , respectivamente [38,39]:

$$n(x) = n_0 + \Delta n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_{F,n}^*}{kT}\right] \quad (1.19)$$

$$p(x) = p_0 + \Delta p = N_V \exp\left[-\frac{E_{F,p}^* - E_V}{kT}\right] \quad (1.20)$$

Debido a que en un semiconductor de tipo n la densidad de electrones en oscuridad es elevada, apenas se producirá una variación en la densidad de electrones por la contribución de los electrones fotogenerados y, por tanto, el **cuasi-nivel de Fermi de los electrones**,  $E_{F,n}^*$ , no variará en relación con la energía del borde de conducción. Sin embargo, al ser los huecos los portadores de carga minoritarios, los huecos fotogenerados tendrán una contribución significativa en la densidad de huecos, aproximándose ésta a la concentración de huecos fotogenerados. De esta forma, el **cuasi-nivel de Fermi de los huecos**,  $E_{F,p}^*$ , se alejará del nivel de Fermi existente y se situará cada vez más próximo a la banda de valencia conforme aumenta la densidad de huecos (al aproximarse hacia la superficie del semiconductor) [38,39].



**Figura 1.12.** Diagramas de energía para la interfase semiconductor (tipo n)/electrolito en condiciones de oscuridad e iluminación. Téngase en cuenta que el semiconductor está conectado eléctricamente al contraelectrodo metálico (metal).

Como se puede observar en la Figura 1.12, en condiciones de iluminación, el cuasi-nivel de Fermi de los electrones aumenta con respecto al nivel de Fermi en equilibrio en oscuridad y el nivel de Fermi de los huecos disminuye. Por tanto, las condiciones de iluminación facilitan que se produzcan las reacciones de reducción por los electrones y de oxidación por los huecos, debido a las posiciones más favorables de los niveles energéticos, próximos al valor de la energía de la banda de conducción y de la banda de valencia del semiconductor.

Asimismo, en condiciones de iluminación en las que no hay un control sobre el potencial, debido a la generación de electrones y huecos, la concentración de estos aumenta en la superficie y el doblado de las bandas disminuye reduciéndose el espesor de la región de carga espacial. Esto provoca que el campo eléctrico generado en la interfase semiconductor/electrolito sea de menor intensidad y, de esta forma, los portadores de carga fotogenerados sean más propensos a experimentar recombinación. Con la polarización por la aplicación de un potencial externo se induce la formación de un campo eléctrico en la interfase mediante el que se favorece la separación efectiva de los electrones y huecos fotogenerados y la transferencia de carga.

### **3.5. Comportamiento corriente potencial**

#### **3.5.1. En condiciones de oscuridad**

En el equilibrio, la tasa o velocidad de electrones que fluyen desde la superficie del semiconductor hacia el electrolito debe ser igual a la velocidad de los electrones que fluyen en sentido contrario. Sin

embargo, así como en cualquier sistema químico, la transferencia de carga en la interfase no se produce en el equilibrio. En un estado de no-equilibrio, la velocidad de electrones que fluye del semiconductor hacia el electrolito no será igual a la que fluye en sentido contrario, ya que, aunque los coeficientes cinéticos permanezcan fijados, las concentraciones de productos y reactivos diferirán de los del equilibrio. De esta forma, se producirá una corriente neta a través de la interfase semiconductor-electrolito.

En un sistema en oscuridad, la **corriente** que circula en la **interfase semiconductor-electrolito** se puede expresar en función del potencial aplicado a través de la expresión [40]:

$$I = - I_0 \left[ \exp \left( - \frac{qU_A}{kT} \right) - 1 \right] \quad (1.21)$$

Donde  $I_0$  es la **corriente de intercambio**,  $I_0 = Kn_{so}$  y representa el valor de la corriente en el equilibrio. En esta última expresión,  $K$  es una constante que engloba parámetros cinéticos y  $n_{so}$  es la concentración de electrones en la superficie del semiconductor en condiciones de equilibrio. Como se deduce de la ecuación 1.21, conforme mayor sea la concentración de electrones en la superficie del semiconductor en el equilibrio, mayor será la corriente de intercambio y a su vez, la corriente neta en la oscuridad. El término  $n_{so}$  incluye la caída de potencial en la región de carga espacial en el equilibrio, por lo que se verá influido por el potencial redox del electrolito o por la presencia de estados superficiales en el semiconductor.

Esta expresión indica que la corriente interfacial se define como negativa (**corriente catódica**) cuando el electrodo tiende a donar electrones hacia el electrolito para reducirlo. La dirección de potencial aplicado para que se de esta situación se llama **polarización inversa** (*reverse bias*) [30,37,40].

Por otra parte, la corriente se define como positiva (**corriente anódica**) cuando el electrolito sea el que done los electrones al semiconductor, oxidándose. La dirección de potencial aplicado para que se de esta situación se llama **polarización directa** [30,37,40].

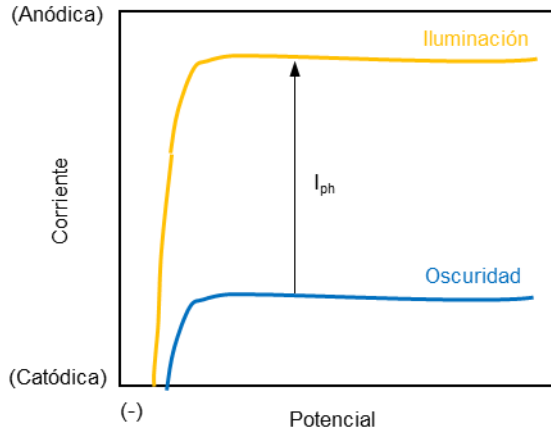
### 3.5.2. En condiciones de iluminación

La corriente que se genera en condiciones de iluminación presenta la contribución de la corriente generada por ambos portadores de carga: electrones y huecos [32,37,38].

En un semiconductor de tipo n, la concentración de electrones no varía significativamente bajo iluminación. Por tanto, la corriente que se genera como consecuencia de este tipo de portadores de carga exhibirá un comportamiento similar al descrito en condiciones de oscuridad (ecuación 1.21) [38,39]. Por el contrario, la densidad de portadores minoritarios, es decir, de huecos, se incrementará significativamente con la iluminación pudiendo aproximarse el valor de la corriente generada por los huecos,  $I_{ph}$ , al flux de fotones adsorbidos por el semiconductor multiplicado por la carga del electrón [38,39].

De esta forma, la curva de corriente frente al potencial describirá un comportamiento igual al de condiciones de oscuridad desplazada

un valor constante de  $I_{ph}$  de corriente anódica a lo largo de todo el rango de potencial aplicado [32,38].



**Figura 1. 13.** Comportamiento corriente-potencial de la interfase semiconductor (tipo n)/electrolito en condiciones de oscuridad y de iluminación.

### 3.6. Estados superficiales

Los estados superficiales son modificaciones que se producen en la superficie con respecto al seno del semiconductor. Todo cristal es finito y está limitado por su superficie exterior, lo que produce una alteración en la periodicidad de la estructura cristalina del semiconductor [33]. Por tanto, los estados superficiales aparecen como consecuencia de la terminación repentina de la red cristalina [41]. Asimismo, pueden deberse a la adsorción de moléculas del electrolito, vacantes y otros defectos estructurales que se dan sobre la superficie [34]. En el caso de semiconductores en contacto con electrolitos acuosos, la adsorción de moléculas de agua sobre la

superficie generalmente concluye en la formación de terminaciones –OH sobre ella [41].

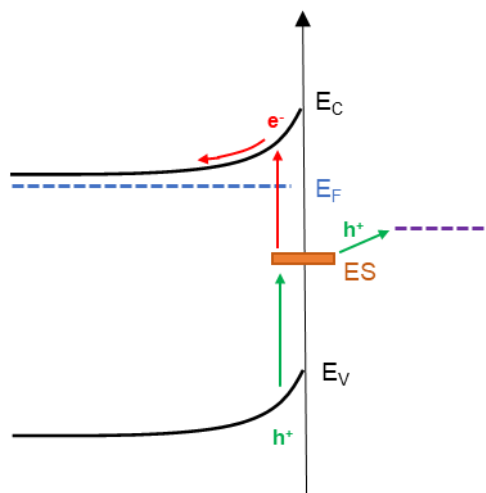
La formación de estos estados superficiales hace que en la superficie se introduzcan estados electrónicos localizados distintos a los que se tienen en el seno del semiconductor [33,34]. Únicamente los estados superficiales que tienen energías dentro de la banda prohibida del semiconductor tienen una influencia en sus propiedades eléctricas o fotocatalíticas [34].

Así, la existencia de estos estados electrónicos entre la banda de valencia y la banda de conducción puede producir principalmente dos efectos [32]. Por una parte, pueden actuar atrapando los electrones y los huecos, creando centros adicionales de recombinación y de generación de portadores de carga [32,33] Por otra parte, pueden actuar como niveles energéticos que median en la transferencia de carga, produciendo variaciones importantes en la cinética de estos procesos [32,33].

En la transferencia de carga a través de estados superficiales, cuando se aplica un potencial de polarización directa (*anodic bias*), los electrones retenidos en los estados superficiales pueden pasar a la banda de conducción, generándose huecos en los estados superficiales que intervienen en la oxidación del electrolito. Asimismo, los huecos fotogenerados en la banda de valencia pasan a los estados superficiales, desde donde se produce la oxidación del electrolito [33] (véase la Figura 1.14). De esta forma, la densidad de corriente que se genera en la transferencia de carga a través de estados superficiales presenta tanto la contribución de los portadores



de carga fotogenerados, como de los electrones que pasan a la banda de conducción desde los estados superficiales por la aplicación de un potencial [28]. Por tanto, la transferencia de carga a través de estados superficiales puede proporcionar densidades de corriente más altas que la transferencia de carga a través de la banda de valencia [28,42]. Además, la difusión de huecos a través de los estados superficiales mejora la cinética de la transferencia de carga [42] y por extensión, disminuye la recombinación de los pares electrón hueco y puede proporcionar valores más pequeños del potencial de inicio de la fotocorriente (*onset*) [28,42].



**Figura 1.14.** Transferencia de huecos en la interfase semiconductor (de tipo n)/electrolito a través de estados superficiales (ES).

## 4. Producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis

### 4.1. Hidrógeno como vector energético

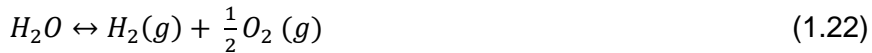
El principal reto de la descarbonización hacia una transición 100 % de energía renovable es la naturaleza variable e intermitente de estos recursos [8]. En particular, la energía solar presenta variación diurna y estacional. Esto requiere el desarrollo de sistemas de almacenamiento a gran escala que permita balancear el suministro y la demanda variable de energía [1]. El almacenamiento en vectores energéticos, como el hidrógeno, puede ser la solución a este problema. El **hidrógeno** es una solución económicamente eficiente para el almacenamiento, transporte y exportación a gran escala de energías renovables, en general, y de energía solar, en particular [28].

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo. En nuestro planeta se encuentra principalmente formando parte del agua y compuestos orgánicos. No es tóxico y como producto de su combustión se forma vapor de agua, por lo que no se produce la formación de CO<sub>2</sub> y otros gases tóxicos. Además, el rendimiento energético del hidrógeno es de 122 kJ/g, 2,75 veces mayor que el de los hidrocarburos o combustibles fósiles [2].

### 4.2. Rotura fotoelectrocatalítica del agua (*water splitting*)

El agua es la fuente de hidrógeno más abundante [43]. La electrólisis del agua consiste en la rotura de la molécula de agua para producir oxígeno e hidrógeno gaseosos según la ecuación 1.22. Esta reacción es endotérmica ( $\Delta G = 237,2$  kJ/mol) y requiere del aporte de una energía mínima de 1,23 eV para que tenga lugar [7,44]. En la

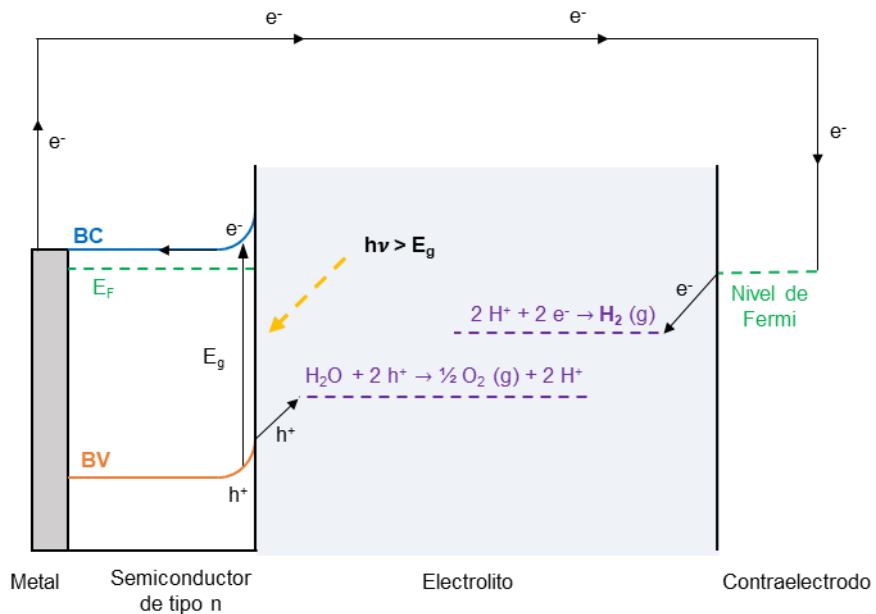
práctica este valor se sitúa entre 1,6-1,8 eV, incluyendo la energía de un sobrepotencial por pérdidas y una energía para que se lleve a cabo a una velocidad razonable [19].



La descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno puede llevarse a cabo mediante electrólisis en una celda electroquímica aplicando un potencial. En este caso, la energía necesaria para llevar a cabo esta reacción no se obtiene a partir de fuentes renovables. Además, mediante este sistema se obtienen pérdidas de energía alcanzando eficiencias máximas de celda del 80 % [45]. Si se combina una celda fotovoltaica con una celda electroquímica la energía requerida para que la reacción se lleve a cabo sí se obtiene de una fuente renovable de energía, la energía solar, aunque el principal inconveniente de este sistema es el elevado coste de la celda fotovoltaica y las bajas eficiencias [43]. Una alternativa a este método en la que se combina en una sola etapa una *celda solar* y una *celda electroquímica* es la utilización de **celdas fotoelectroquímicas**. En este tipo de celdas se obtienen eficiencias más altas que en el caso anterior [24,43]. Además, usualmente se emplean materiales semiconductores como fotocatalizadores, siendo razonablemente económicos. Esto hace que la descomposición del agua empleando una celda fotoelectroquímica sea una forma prometedora y rentable de producir hidrógeno a partir de energía solar [43].

Una celda fotoelectroquímica sencilla para la rotura fotoelectrocatalítica del agua o *water splitting* está compuesta por un fotoánodo semiconductor, un cátodo metálico y un electrodo de

referencia, todos inmersos en un electrolito acuoso. En condiciones de iluminación, el semiconductor absorbe fotones de energía superior al valor de su energía de banda prohibida y, como consecuencia, se produce la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, formándose un hueco en la banda de valencia. Los huecos fotogenerados se dirigen hacia la superficie del semiconductor donde se produce la oxidación del agua para formar oxígeno gaseoso. Por otra parte, los electrones fotogenerados se dirigen a la parte trasera del semiconductor en contacto óhmico con un metal conductor y se desplazan mediante un circuito externo hacia el contraelectrodo metálico, sobre el que se produce la reducción del agua para formar hidrógeno gaseoso [7,23,44,46]. El potencial externo aplicado favorece la transferencia de carga y disminuye la recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Este proceso se ha esquematizado en la Figura 1.15.



**Figura 1.15.** Esquema del proceso de fotoelectrólisis del agua empleando un semiconductor de tipo n.

### 4.3. Diseño de un fotocatalizador para la producción de hidrógeno

En primera instancia, para que un material sea apto para ser utilizado ampliamente como fotocatalizador debe presentar una baja toxicidad y ser abundante o fácil de extraer y, por extensión, tener un precio económico. Además, ciertas propiedades del fotoánodo semiconductor representan un papel fundamental en la eficiencia de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis [24]. Por tanto, para la elección de un fotocatalizador para esta aplicación, se deben tener en cuenta las siguientes características del semiconductor:

- Energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

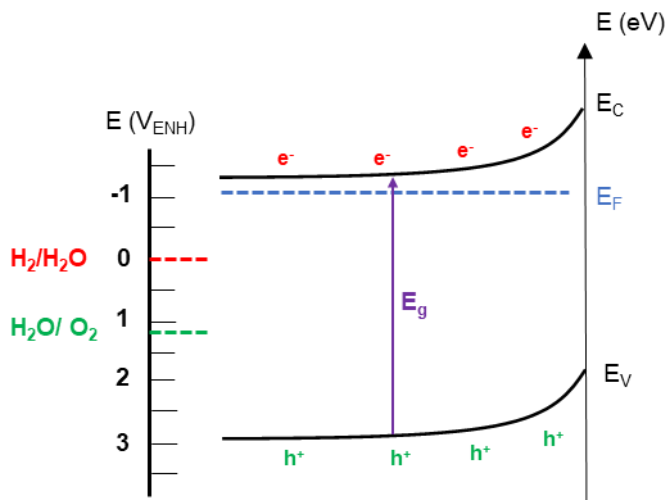
Según la expresión que relaciona la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los fotones de la radiación y su energía ( $E$ ) (ecuación 1.12), un semiconductor absorberá los fotones de la luz que presenten longitudes de onda inferiores al valor de su energía de banda prohibida o band gap. Así, semiconductores con valores más bajos de  $E_g$  serán capaces de absorber fotones de longitudes de onda más largas que aquellos con valores más elevados de  $E_g$  [47].

Por otra parte, para que se lleve a cabo la fotoelectrólisis del agua, el valor de energía de banda prohibida del semiconductor tiene que ser mayor a la energía que se requiere para llevar a cabo esta reacción, es decir,  $E_g$  debe ser mayor a 1.23 eV [7,44]. El valor de  $E_g$  debe ser todavía más elevado si se considera un sobrepotencial por pérdidas y una energía adicional para mejorar la cinética de la reacción.

En resumen, el valor de  $E_g$  tiene que ser lo suficientemente pequeño para que permita la absorción de fotones de longitudes de onda mayores y lo suficientemente grande para que se pueda producir la reacción de descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno gaseosos.

- Posiciones de banda apropiadas.

Además de tener una energía de banda prohibida suficiente para garantizar que se produzca la reacción de descomposición del agua, es indispensable que las posiciones de las bandas de conducción y de la banda de valencia del fotocatalizador sean las apropiadas para que las reacciones redox tengan lugar. Por una parte, el potencial redox para la evolución del hidrógeno es  $0 \text{ V}_{\text{ENH}}$ , por lo que la banda de conducción debería situarse a energías por encima de este valor, es decir, a potenciales más negativos de  $0 \text{ V}_{\text{ENH}}$  [44,48–50]. Por otra parte, el potencial redox para la evolución del oxígeno es  $1,23 \text{ V}_{\text{ENH}}$ , por lo que la banda de valencia debería situarse a energías por debajo de este potencial, es decir, a potenciales más positivos que  $1,23 \text{ V}_{\text{ENH}}$  [44,48–50]. Esto se esquematiza en la Figura 1.16.



**Figura 1. 16.** Posiciones de las bandas de energía requeridas para que se lleven a cabo las reacciones redox de descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno gaseosos.

- Potencial de banda plana ( $U_{FB}$ ).

El potencial de banda plana es un parámetro importante que se emplea para evaluar el rendimiento de un fotocatalizador en el proceso de *water splitting* [51]. Así, conforme menor sea la diferencia entre  $U_{FB}$  del semiconductor y el potencial de inicio de la fotocorriente (*onset*) en el proceso, mayor será la eficiencia de la celda, dado que el potencial que se requiere aplicar para que se produzca la separación efectiva de las cargas y se minimice la recombinación de los pares electrón-hueco será menor [24,52].

- Estructura cristalina y defectos estructurales.

Para que se produzca la separación de las cargas y se minimice la recombinación, es necesario que el transporte de los electrones y los huecos en el semiconductor sea bueno. La conductividad eléctrica del fotocatalizador se puede modificar variando los defectos en su estructura cristalina [53]. La densidad de estos defectos, normalmente vacantes de oxígeno y átomos intersticiales, debe ser suficientemente alta como para mejorar la conductividad eléctrica del material. A su vez, el fotocatalizador debe presentar elevada cristalinidad para minimizar la recombinación de los portadores de carga [25].

- Estabilidad frente a la fotocorrosión

El material semiconductor debe ser estable en las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de *water splitting* (electrolito, potencial aplicado, iluminación, etc) [24].



- Área superficial

El área superficial del fotocatalizador tiene un impacto muy grande en el rendimiento del proceso de *water splitting*. Una estrategia muy extendida para aumentar el área superficial de los semiconductores es la nanoestructuración. La elevada área superficial de la forma nanoestructurada aumenta la absorción de luz por parte del semiconductor y, en consecuencia, se forman más portadores de carga (electrones y huecos) [54]. Asimismo, incrementa el número de sitios electroactivos, lo que favorece la transferencia de carga en la interfase/semiconductor electrolito [24]. Además, la nanoestructuración disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco debido a que las rutas de difusión de los portadores de carga son más cortas [55]. Por último, debido a las dimensiones más pequeñas, la nanoestructuración podría mejorar la fotoactividad del fotocatalizador debido a la aparición de efectos de confinamiento cuántico [56].

## 5. Nanoestructuras de ZnO

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico de fórmula molecular ZnO. En la naturaleza se encuentra en forma mineral en la cincita, que presenta un color entre amarillo y rojizo debido a la presencia de manganeso y otras impurezas.

Antes de que las propiedades eléctricas del ZnO despertaran el interés por este material, el polvo de ZnO fue empleado a finales de 1800 en acuarelas y pinturas al óleo por su color blanco.

Con el florecimiento de la ciencia de materiales en el siglo XX, el ZnO fue uno de los primeros compuestos en ser investigado en profundidad. Así, en 1935 aparece por primera vez una publicación [57] sobre difracción de electrones con polvos de ZnO y tres años más tarde, en 1938, la primera imagen de un microscopio electrónico de transmisión de barrido de un cristal de ZnO [58].

Por otra parte, desde la aplicación en 1972 del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en una celda fotoelectroquímica para la rotura fotoelectrocatalítica de la molécula de agua [59], más de 130 materiales semiconductores, incluyendo óxidos metálicos, nitruros o sulfuros, han sido estudiados y desarrollados para su aplicación como fotocatalizadores en celdas fotoelectroquímicas, entre los que el dióxido de titanio ha sido el más estudiado [60].

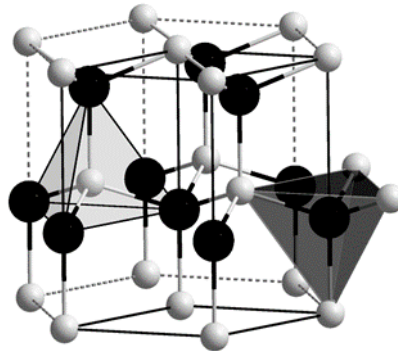
El estudio del óxido de zinc ha continuado a lo largo de los años, pero es en las últimas décadas cuando este compuesto está generando un verdadero interés. El ZnO tiene una energía de banda prohibida similar a la del dióxido de titanio, pero con la ventaja de que posee una mayor difusividad [61] y entre 10 y 100 veces una mayor movilidad electrónica [62], lo que le proporciona una gran conductividad. Además, no es tóxico [63], es más barato [60,64] y más fácil de sintetizar [65] que el  $\text{TiO}_2$ . Todo esto hace del ZnO un sustituto prometedor del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.

### 5.1. Propiedades fundamentales

El óxido de zinc es un material semiconductor de tipo n [66] de la familia II-VI. Puede cristalizar presentando las estructuras de blanda de zinc, cloruro de sodio y wurtzita hexagonal. A temperatura

ambiente la estructura cristalina termodinámicamente más estable que presenta el ZnO es la hexagonal wurtzita. No obstante, la estructura de blenda de zinc se puede obtener haciendo crecer el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, mientras que la estructura de NaCl se puede obtener a presiones relativamente altas [67].

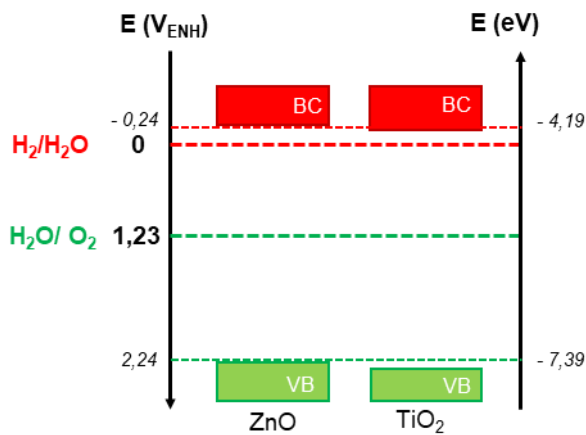
Como se puede observar en la Figura 1.17, la estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal en la que cada átomo de oxígeno (del grupo II) está rodeado por cuatro átomos de zinc (del grupo IV) y viceversa, de forma que se encuentran coordinados en las esquinas de un tetraedro. La estructura cristalina wurtzita del óxido de zinc pertenece al grupo espacial  $C_{6v}^4$  o  $P6_3mc$ .



**Figura 1.17.** Estructura cristalina hexagonal wurtzita donde las esferas negras y blancas representan los átomos de zinc y oxígeno, respectivamente.

Asimismo, el óxido de zinc tiene una amplia energía de banda prohibida de 3.44 eV a bajas temperaturas y de 3.37 eV a temperatura ambiente [68]. Así, absorbe fotones de longitud de onda inferior a 368 nm, correspondiente a la región UV del espectro solar.

La posición de sus bandas de energía permite la descomposición del agua por fotoelectrocatalisis en oxígeno e hidrógeno gaseosos [7,42,49,69]. La energía de la banda de conducción y de valencia del ZnO es -4,19 eV y -7,39 eV, respectivamente (en el vacío) [70], lo que según la ecuación 1.13 equivale a -0,24  $V_{ENH}$  para la banda de conducción y a 2,95  $V_{ENH}$  para la banda de valencia, como se puede observar en la Figura 1.18.



**Figura 1. 18.** Posiciones de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) del ZnO y del TiO<sub>2</sub> respecto a los potenciales de oxidación y reducción del agua,

Las propiedades conductoras del óxido de zinc vienen dadas por defectos puntuales en su estructura cristalina. Los defectos puntuales que se forman en la estructura cristalina del óxido de zinc son las vacantes de oxígeno y los átomos de zinc intersticiales [53]. Como se ha visto, estos defectos constituyen centros donantes de electrones, confiriéndoles un comportamiento de semiconductor de tipo n. El conocimiento de estas características es fundamental, puesto que con

el control de estos defectos se pueden diseñar las propiedades electrónicas del óxido de zinc.

Por último, una característica muy importante del óxido de zinc es que es muy versátil y se puede obtener en diversas morfologías nanoestructuradas. Las diferentes morfologías tienen una influencia significativa en las propiedades del ZnO [71]. Estas morfologías pueden ser unidimensionales, como nanotubos y nanocables, bidimensionales, como nanohojas y nanogránulos, y tridimensionales como nanoflores o copos de nieve [72].

## **5.2. Métodos de síntesis**

Hasta el momento, se han utilizado diversos métodos de síntesis para la obtención de nanoestructuras de óxido de zinc, entre los que destacan la de síntesis en fase vapor y la síntesis en fase líquida.

### **5.2.1. Síntesis en fase vapor**

La síntesis en fase vapor engloba diversas técnicas. En términos generales, implica la evaporación de un precursor y su deposición en un sustrato sobre el que se forman las nanoestructuras [73,74]. Dentro de este método, según el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras se tiene la deposición física de vapor y la deposición química de vapor [75].

En la **deposición física de vapor** el precursor en forma de sólido o polvo es evaporado energéticamente a través de diferentes técnicas y condensa (se deposita) sobre un sustrato. El material precursor puede ser el óxido de zinc o el zinc metálico. En el último caso, al

vapor se le ha de añadir oxígeno o algún agente oxidante para que se forme el óxido metálico. En esta técnica el contenido en oxígeno, la cristalinidad y la estequiometría deseada se consigue a través de un calentamiento térmico posterior [75]. Dentro de estas técnicas destacan la evaporación térmica [76] y la pulverización catódica (*sputtering*) [77], que emplean el suministro de calor y el bombardeo iónico, respectivamente, como fuente de energía para la evaporación del precursor [24]. Asimismo, la deposición por láser pulsado (PLD) [78], la deposición por haz de electrones (EBPVD) [79] y la deposición mediante arco catódico (Arc-PVD) [80] son técnicas de síntesis de deposición física en fase vapor.

Por otra parte, en la **deposición química de vapor** uno o varios precursores volátiles reaccionan o se descomponen sobre la superficie de un sustrato, formándose el óxido de zinc [81]. Los subproductos volátiles de la reacción son eliminados empleando una corriente gaseosa. Dentro de esta técnica destacan la deposición por pirólisis de aerosol (*spray pyrolysis*) [82] y la deposición química organometálica en fase de vapor (*OMCVD*) [83].

En general, las técnicas incluidas en la síntesis en fase vapor utilizan equipos y condiciones de operación muy caros, como el uso de metales nobles como catalizadores, temperaturas elevadas y bajas presiones [71].

### 5.2.2. Síntesis en fase líquida

En la actualidad, debido a sus numerosas ventajas, la síntesis en fase líquida ha aparecido como uno de los métodos de síntesis más importantes. Entre estas ventajas se encuentran el bajo coste de producción, escalabilidad, el uso de temperaturas reducidas y un mayor control en la morfología [81]. Entre las técnicas comprendidas en la síntesis en fase líquida destacan el método sol-gel, la síntesis hidrotermal y el anodizado electroquímico [24].

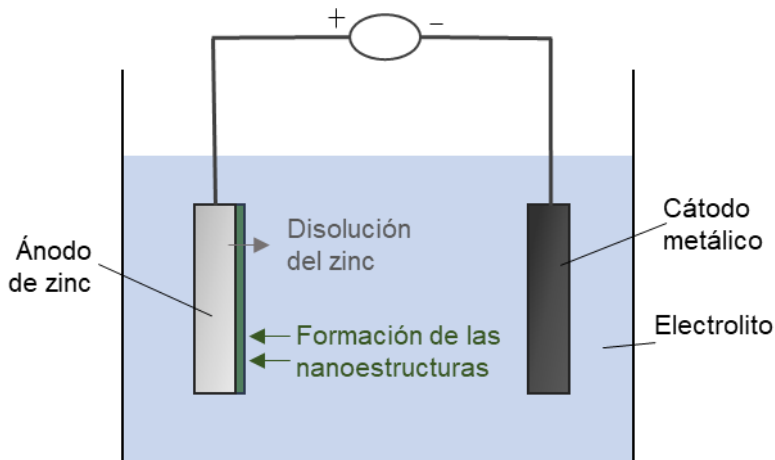
El **método sol-gel** es una técnica ampliamente estudiada para la formación de materiales nanoestructurados. En este método, una disolución precursora gelifica en una red tras experimentar varias reacciones de hidrólisis y condensación. A continuación, el gel formado se deshidrata y se somete a un tratamiento térmico para obtener las nanoestructuras de ZnO [81,84].

La **síntesis hidrotermal** es una técnica en la que se produce la síntesis de ZnO a través de una serie de reacciones en medio acuoso en condiciones de temperatura y presión superiores a la ambiente. En este proceso, se introducen una mezcla de precursores en un autoclave sellado y se eleva la temperatura por encima del punto de ebullición del agua produciéndose el aumento drástico de la presión. El ajuste de los parámetros de reacción (el tipo y la concentración de los precursores, los agentes estabilizadores y la temperatura y el tiempo de reacción) se utiliza para tener un control sobre el ZnO obtenido [24,85].

### 5.2.3. Anodizado electroquímico

El anodizado electroquímico es uno de los métodos de síntesis de nanoestructuras de ZnO más rápidos y sencillos [86,87], además de ser relativamente económico [64,71] y permitir la síntesis a escala industrial [64,87]. Por este motivo, se ha escogido como método de síntesis para las nanoestructuras de ZnO de la presente Tesis.

El anodizado se lleva a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos inmersos en un electrolito (véase la Figura 1.19). El zinc metálico actúa como el ánodo de la celda y un metal noble o inerte actúa como el cátodo. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos se produce la disolución del zinc metálico, lo que unido a la difusión de los iones presentes en el electrolito conduce a la formación final de una capa de nanoestructuras sobre la superficie del electrodo de zinc [71].



**Figura 1. 19.** Esquema del proceso de anodizado electroquímico del zinc.

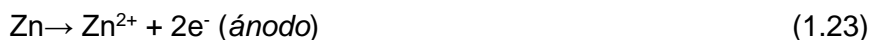


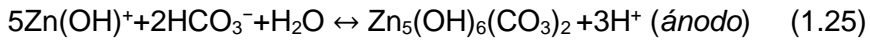
La técnica de anodizado ofrece un gran control en la formación de nanoestructuras de ZnO, ya que, ajustando sus parámetros se puede modificar la velocidad de formación, el tamaño y la morfología de las nanoestructuras sintetizadas [54]. Esto permite controlar el diseño del ZnO y de su comportamiento fotoelectrocatalítico.

### Mecanismo de formación de las nanoestructuras de ZnO

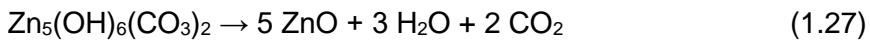
Dado que el zinc presenta inestabilidad en medios ácidos [88], los electrolitos basados en bicarbonatos son muy apropiados para su síntesis. Por este motivo, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se emplean electrolitos basados en disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) para la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico.

En el proceso de anodizado electroquímico de zinc, cuando se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo de zinc metálico y el cátodo, se produce la disolución del zinc según la ecuación (1.23). Atendiendo a la bibliografía [86,87], en electrolitos basados en disoluciones acuosas de bicarbonato, el Zn<sup>2+</sup> reacciona con las especies del electrolito según las ecuaciones 1.24 y 1.25 y precipita sobre la superficie del electrodo de zinc metálico formando nanoestructuras de hidrocincita, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Mientras, en el cátodo se produce la formación de hidrógeno gaseoso (ecuación 1.26).





Tras el anodizado, el electrodo nanoestructurado se ha de someter a un tratamiento térmico con la finalidad de transformar la hidrocincita formada durante el anodizado en óxido de zinc siguiendo la siguiente reacción de descomposición [86,87]:



Parámetros del anodizado que controlan el proceso de formación de las nanoestructuras

Como el proceso mediante el que se forman las nanoestructuras en el anodizado electroquímico de zinc es un proceso de disolución-precipitación, con el control de los parámetros del anodizado que afectan tanto a la disolución como a la precipitación de las nanoestructuras, se puede controlar el crecimiento y la formación de las nanoestructuras de ZnO. De esta forma, se tiene un control sobre la morfología y propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas.

Considerando la ecuación 1.23, en la que el zinc metálico se disuelve dando lugar a  $\text{Zn}^{+2}$  y electrones, la velocidad de disolución del electrodo de zinc (reflejada en la densidad de corriente frente al tiempo registrada durante el anodizado) está gobernada por la velocidad de procesos como la transferencia de electrones en la superficie del electrodo, la transferencia de materia y otras reacciones [89]. La **transferencia de carga** se describe por la ecuación de Butler-

Volmer, mientras que la **transferencia de materia** hacia un electrodo se describe por la ecuación de Nernst-Planck [89]. Esta última considera las contribuciones de procesos de difusión, migración y convección.

Durante el anodizado electroquímico la precipitación de nanoestructuras se produce cuando la concentración de las especies disueltas en la superficie del electrodo de zinc metálico es mayor a la dada por la constante de solubilidad. De esta forma, este proceso se ve afectado tanto por la formación de  $Zn^{+2}$  como por la transferencia de materia de las especies iónicas del seno de la disolución electrolítica a la superficie del electrodo metálico de zinc.

Teniendo en cuenta esto, algunos de los parámetros que afectan a la disolución-precipitación de las nanoestructuras durante el anodizado son:

- Composición del electrolito. Con la adición de un disolvente a un electrolito acuoso se ven alteradas propiedades como las que se describen a continuación:
  - *Viscosidad del electrolito*. Esta afecta a la contribución de la difusión en la transferencia de materia. En disoluciones que presenten una mayor viscosidad, la formación de las nanoestructuras se verá retrasada.
  - *Constante dieléctrica del electrolito*. El valor de esta afecta a la precipitación de las nanoestructuras. Dado que esta se puede definir como la medida de la habilidad de un

disolvente para disminuir las fuerzas de atracción entre iones en disolución, una disminución en la constante dieléctrica del disolvente conducirá a que se produzca la precipitación de los iones en disolución a concentraciones más bajas.

- Convección mecánica (velocidad de rotación del electrodo). El anodizado en condiciones hidrodinámicas dadas por la rotación del electrodo de disco rotatorio produce dos efectos contrarios. Por una parte, retira y distribuye el  $Zn^{+2}$  retrasando la precipitación. Por otra parte, favorece la transferencia de materia (contribución de la convección) de las especies en disolución desde el seno del electrolito hacia la superficie del electrodo, acelerando la precipitación [89]. También, al favorecer esa transferencia de materia se puede aumentar la velocidad de disolución del zinc metálico a  $Zn^{+2}$  si el proceso está controlado por fenómenos de difusión.
- Tiempo de anodizado: es un parámetro que afecta al crecimiento de las nanoestructuras. Más tiempo de anodizado no implica necesariamente el mayor crecimiento de las nanoestructuras, en longitud, por ejemplo. Este tiempo tiene que ser el adecuado para que se produzca la precipitación de nanoestructuras hasta cubrir la superficie del electrodo. Cuando no se pueda disolver más zinc metálico porque la superficie está totalmente cubierta, el zinc que precipitará será el que se encuentra disuelto junto con las especies del electrolito. Si el anodizado se prolongase durante más tiempo,

las nanoestructuras podrían redisolverse y formarse hasta finalizar el anodizado.

- Temperatura del electrolito: este es un parámetro que afecta de manera transversal a la disolución y precipitación de las nanoestructuras, ya que afecta a parámetros como la conductividad, difusión y solubilidad de las especies, entre otros.

La Tabla 1 muestra a modo de resumen lo explicado anteriormente.

**Tabla 1.** Resumen de la influencia de los parámetros del anodizado electroquímico en el proceso de formación de las nanoestructuras mediante disolución-precipitación.

<b>Parámetro del anodizado</b>		<b>Afecta a:</b>
Potencial		Disolución del zinc metálico (formación de $Zn^{+2}$ )
Tiempo		Formación de las nanoestructuras
Temperatura		Disolución y precipitación de nanoestructuras
Condiciones hidrodinámicas de flujo		Precipitación de las nanoestructuras Difusión en la transferencia de materia
Composición del electrolito	Conductividad	Disolución del zinc metálico
	Viscosidad	Difusión en la transferencia de materia (velocidad de formación de nanoestructuras).
	Constante dieléctrica	Precipitación de las nanoestructuras

Por todo lo comentado, en la presente Tesis Doctoral se sintetizarán nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico y se aplicarán como fotoánodos de una celda fotoelectroquímica para producción de hidrógeno mediante fotoelectrólisis del agua.

## 6. Bibliografía

- [1] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 3847–3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [2] S.E. Hosseini, M.A. Wahid, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 850–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>.
- [3] BP, Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing, (2020) 66. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [4] United Nations Department of Public Information, Informe de la ONU, *Perspect. La Población Mund.* 2019. 2050 (2019) 2.
- [5] E. Information, *Annual Energy Outlook 2020*, (2020).
- [6] R. Del, Q. Informe, D.E.L. Ippc, *Cambio Climático : Informe de síntesis*, (n.d.).
- [7] M. Tahir, S. Tasleem, B. Tahir, Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven

- photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 15985–16038.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.071>.
- [8] N.S. Lewis, Toward cost-effective solar energy use, *Science* (80-. ). 315 (2007) 798–801.  
<https://doi.org/10.1126/science.1137014>.
- [9] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Propiedades electrónicas de los semiconductores, in: *Principios de Foelectroquímica*, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 17–34.
- [10] Lereño-Bardallo, *Fundamentos de la electrónica y los semiconductores*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz, Cádiz (España), 2018.  
<https://elibro.net/es/ereader/upv/106562?page=1>.
- [11] A. Rockett, Defects in Semiconductors, in: *Mater. Sci. Semicond.*, Springer, 2008: pp. 290–356.
- [12] J. RodríguezMartínez, *Fundamentos de física para semiconductores*, Ediciones USTA, 2017.
- [13] A. Rockett, The Physics of Solids, in: *Mater. Sci. Semicond.*, Springer, 2008: pp. 21–72.
- [14] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F.J. De Las Nieves, Oxide/Electrolyte interface: Electron transfer phenomena, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 39 (4) (2000) 498–502.



- [15] P.. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, Hagerman, The structures of simple solids, in: Shriver Atkins' Inorg. Chem., W. H. Freeman and Company, New York, 2010: pp. 65–110. [https://doi.org/10.1007/978-1-84628-986-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-84628-986-6_2).
- [16] H. Mehrer, Diffusion in Solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [17] D.K. Chakrabarty, Nonstoichiometry in Solids, in: Solid State Chem., New Academic Science, 2010: pp. 57–65. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliotecaupves-ebooks/detail.action?docID=3382460>.
- [18] M. Iqbal, The Solar constant and its spectral distribution, in: An Introd. to Sol. Radiat., 1983: pp. 43–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373750-2.X5001-0>.
- [19] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Introducción, in: Principios de Fotoelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 9–16.
- [20] U. Çakir, E. Şahin, A Solar Energy Calculation Study for the Buildings in Bayburt in Order to Get Optimum Benefit from the Sun Directly, in: I. Dincer, A. Midilli, K. Haydar (Eds.), Prog. Exergy, Energy, Environ., Springer International Publishing Switzerland, 2014: pp. 886–896. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-04681-5>.

- [21] P. Suppan, *Chemistry and Light*, 1994. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/9781847550439>.
- [22] P.J. Boddy, The structure of the semiconductor-electrolyte interface, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 199–244. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(65\)85024-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(65)85024-0).
- [23] R. van de Krol, M. Grätzel, *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*, Springer, 2012. <https://doi.org/10.10007/978-1-4614-1380-6>.
- [24] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, G. Roselló Márquez, P. Batista Grau, J. García Antón, Fotelectrocatalisis en procesos medioambientales y energéticos, in: *Apl. Medioambientales y Energéticas La Tecnol. Electroquímica*, Editorial Reverté, Barcelona, 2020: pp. 347–366.
- [25] J. Joy, J. Mathew, S.C. George, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 4804–4817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.099>.
- [26] R.M. Fernández-Domene, G. Roselló Márquez, P. Batista Grau, R. Sánchez Tovar, J. García Antón, *Electroquímica y sociedad. Aplicaciones y perspectivas futuras*, in: *Fundam. Teoría Electroquímica*, Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2020.
- [27] V. Cristino, S. Marinello, A. Molinari, S. Caramori, S. Carli, R. Boaretto, R. Argazzi, L. Meda, C.A. Bignozzi, Some aspects of

- the charge transfer dynamics in nanostructured WO<sub>3</sub> films, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2995–3006. <https://doi.org/10.1039/c5ta06887h>.
- [28] L. Bertoluzzi, P. Lopez-Varo, J.A. Jiménez Tejada, J. Bisquert, Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: Insight from impedance spectroscopy, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2873–2879. <https://doi.org/10.1039/c5ta03210e>.
- [29] H. Ge, H. Tian, Y. Zhou, S. Wu, D. Liu, X. Fu, X.M. Song, X. Shi, X. Wang, N. Li, Influence of surface states on the evaluation of the flat band potential of TiO<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 2401–2406. <https://doi.org/10.1021/am404743a>.
- [30] V.M. Arutyunyan, Physical properties of the semiconductor-electrolyte interface, *Sov. Phys. Uspekhi.* 32 (6) (1989) 521–542.
- [31] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Springer US, 1980.
- [32] Y.Y. Gurevich, Y. V. Pleskov, Photoelectrochemistry of Semiconductors, in: *Semicond. Semimetals*, 1983: pp. 255–328. [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(08\)60277-X](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(08)60277-X).
- [33] J. González Velasco, Electroquímica con electrodos semiconductores, in: *Fotoelectroquímica Semicond. Su Apl. a La Conversión y Almac. Energía Sol.*, Editorial Reverté,

Barcelona, 2015: pp. 159–333.

- [34] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, La interfase semiconductor/electrolito en el equilibrio, in: Principios de Foelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 35–64.
- [35] T.S. Jayadevaiah, Semiconductor-electrolyte interface devices for solar energy conversion, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 399–400. <https://doi.org/10.1063/1.1655524>.
- [36] J.A. Turner, Energetics of the semiconductor-electrolyte interface, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 327–329. <https://doi.org/10.1021/ed060p327>.
- [37] R.H. Wilson, Electron transfer processes at the semiconductor-electrolyte interface, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 10:1 (1980) 1–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10408438008243628>.
- [38] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Absorción de luz en el semiconductor, in: Principios de Foelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 77–92.
- [39] J. González Velasco, Foelectroquímica, in: Foelectroquímica Semicond. Su Apl. a La Conversión y Almac. Energía Sol., Editorial Reverté, Barcelona, 2015: pp. 335–452.

- [40] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Procesos de transferencia de carga en oscuridad, in: Principios de Fotoelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 65–76.
- [41] D.K. Chakrabarty, Solid Surface, in: Solid State Chem., New Academic Science, 2010. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliotecaupves-ebooks/detail.action?docID=3382460>.
- [42] S. Kumar, K. Ojha, A.K. Ganguli, Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes, Adv. Mater. Interfaces. 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/admi.201600981>.
- [43] Y. Li, J.Z. Zhang, Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials, Laser Photonics Rev. 4 (2010) 517–528. <https://doi.org/10.1002/lpor.200910025>.
- [44] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 128 (2014) 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>.
- [45] S. Dutta, Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy. 15 (1990) 379–386. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(90\)90194-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(90)90194-4).
- [46] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Celdas fotoelectroquímicas, in:

- Principios de Fotoelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 93–118.
- [47] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Estrategias de diseño de fotoelectrodos semiconductores, in: Principios de Fotoelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 119–131.
- [48] S.N.H. Jaafar, L.J. Minggu, K. Arifin, M.B. Kassim, W.R.D. Wan, Natural dyes as TiO<sub>2</sub> sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: An overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 698–709. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.118>.
- [49] J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1360–1384. <https://doi.org/10.1039/c4cy00974f>.
- [50] L. Wang, J. Zhao, H. Liu, J. Huang, Design, modification and application of semiconductor photocatalysts, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 93 (2018) 590–602. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.004>.
- [51] I. The, PHOTOELECTROCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION, in: T. OHTA (Ed.), *Solar-Hydrogen Energy Syst.*, Pergamon, 1979: pp. 137–169. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022713-9.50013-6>.

- [52] A. Hankin, J.C. Alexander, G.H. Kelsall, Constraints to the flat band potential of hematite photo-electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 16176–16186. <https://doi.org/10.1039/c4cp00096j>.
- [53] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports Prog. Phys.* 72 (2009). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [54] P. Batista-Grau, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition, *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114933. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114933>.
- [55] A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 69 (2017) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.
- [56] A.L. Stroyuk, A.I. Kryukov, S.Y. Kuchmii, V.D. Pokhodenko, Quantum size effects in semiconductor photocatalysis, *Theor. Exp. Chem.* 41 (2005) 207–228. <https://doi.org/10.1007/s11237-005-0042-8>.
- [57] H.J. Yearian, Intensity of diffraction of electrons by ZnO, *Phys. Rev.* 48 (1935) 631–639. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.48.631>.

- [58] M. Von Ardenne, 4.4 Reminiscences on the origins of the scanning electron microscope and the electron microprobe, in: *Adv. Imaging Electron Phys.*, 1996. [https://doi.org/10.1016/S1076-5670\(08\)70062-4](https://doi.org/10.1016/S1076-5670(08)70062-4).
- [59] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [60] S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso, G. Saracco, Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7775–7786. <https://doi.org/10.1039/c4cp05857g>.
- [61] P.S. Archana, R. Jose, C. Vijila, S. Ramakrishna, Improved electron diffusion coefficient in electrospun TiO<sub>2</sub> nanowires, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 21538–21542. <https://doi.org/10.1021/jp908238q>.
- [62] A. Sanz-Marco, R. Sánchez-Tovar, M.M. Bajo, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Cathodoluminescence characterization of ZnO/ZnS nanostructures anodized under hydrodynamic conditions, *Electrochim. Acta*. 269 (2018) 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.046>.
- [63] Y. Ji, One-step method for growing of large scale ZnO nanowires on zinc foil, *Mater. Lett.* 138 (2015) 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.095>.



- [64] M.C. Huang, T. Wang, B.J. Wu, J.C. Lin, C.C. Wu, Anodized ZnO nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.174>.
- [65] S. Farhad, N. Tanvir, M. Bashar, M. Hossain, M. Sultana, N. Khatun, Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 53 (2018) 233–244. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v53i4.39186>.
- [66] S.E. Harrison, Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures, *Phys. Rev.* 93 (1954) 52–62. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.52>.
- [67] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [68] A. Mang, K. Reimann, S. Rübenacke, Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.* 94 (1995) 251–254. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2).
- [69] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J.M. Estivalis-Martínez, J. García-Antón, How does anodization time affect morphological and photocatalytic properties of iron oxide nanostructures?, *J. Mater. Sci. Technol.* 38 (2020) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.046>.

- [70] M.A. Viswanathan, B, and Scibioh, Photoelectrochemistry., Photoelectrochemistry, Alpha Science International Ltd, 2014.
- [71] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2557–2562. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.104>.
- [72] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [73] B. Buesser, S.E. Pratsinis, Design of nanomaterial synthesis by aerosol processes, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012) 103–127. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-080930>.
- [74] H. Şengül, T.L. Theis, S. Ghosh, Toward sustainable nanoproducs: An overview of nanomanufacturing methods, *J. Ind. Ecol.* 12 (2008) 329–359. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00046.x>.
- [75] M.T. Swihart, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 127–133. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4).
- [76] S. Vyas, P. Giri, S. Singh, P. Chakrabarti, Comparative Study of As-Deposited ZnO Thin Films by Thermal Evaporation, Pulsed Laser Deposition and RF Sputtering Methods for Electronic and Optoelectronic Applications, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 3401–

3407. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3861-y>.
- [77] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, Deposition and characterization of sputtered ZnO films, Superlattices Microstruct. 42 (2007) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.04.081>.
- [78] J.B. Franklin, B. Zou, P. Petrov, D.W. McComb, M.P. Ryan, M.A. McLachlan, Optimised pulsed laser deposition of ZnO thin films on transparent conducting substrates, J. Mater. Chem. 21 (2011) 8178–8182. <https://doi.org/10.1039/c1jm10658a>.
- [79] N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan, A.F. Zerrouk, Influence of thermal annealing on optical and electrical properties of ZnO films prepared by electron beam evaporation, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 525–529. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/6/322>.
- [80] R.J. Mendelsberg, S.H.N. Lim, Y.K. Zhu, J. Wallig, D.J. Milliron, A. Anders, Achieving high mobility ZnO: Al at very high growth rates by dc filtered cathodic arc deposition, J. Phys. D. Appl. Phys. 44 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/23/232003>.
- [81] M.A. Virji, A.B. Stefaniak, A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures, Compr. Mater. Process. 8 (2014) 103–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00811-6>.

- [82] S. Kundu, R. Majumder, R. Ghosh, M. Pal Chowdhury, Superior positive relative humidity sensing properties of porous nanostructured Al:ZnO thin films deposited by jet-atomizer spray pyrolysis technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 4618–4625. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00754-x>.
- [83] J.Y. Park, H. Oh, J.J. Kim, S.S. Kim, Growth of ZnO nanorods via metalorganic chemical vapor deposition and their electrical properties, *J. Cryst. Growth.* 287 (2006) 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.058>.
- [84] S. Yue, Z. Yan, Y. Shi, G. Ran, Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method, *Mater. Lett.* 98 (2013) 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.037>.
- [85] A.R. Marlinda, N. Yusoff, A. Pandikumar, N.M. Huang, O. Akbarzadeh, S. Sagadevan, Y.A. Wahab, M.R. Johan, Tailoring morphological characteristics of zinc oxide using a one-step hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17535–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.109>.
- [86] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and thermal treatment, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 226 (2017) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.003>.
- [87] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, Formation of ZnO

- nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.035>.
- [88] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. <https://doi.org/10.1039/c6ra18747a>.
- [89] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001.



# Capítulo 2

---

## Objetivos y estructura





## 1. Objetivos

El **objetivo global** de la Tesis Doctoral es el de sintetizar y caracterizar nuevas nanoestructuras semiconductoras de óxido de zinc (ZnO) para su aplicación en el área energética. Con esto se pretende plantear una solución a uno de los grandes retos que tiene hoy en día la sociedad: eliminar la dependencia de los hidrocarburos o combustibles fósiles e implementar un nuevo modelo de energía sostenible y limpio basado en energías renovables. La producción de hidrógeno como vector de energía se plantea como una solución limpia y sostenible a la actual problemática energética. Mediante la fotoelectrólisis del agua se produce hidrógeno gaseoso a partir de la luz solar empleando las nanoestructuras de ZnO sintetizadas como fotocatalizadores.

Los **objetivos particulares** que se presentan son los siguientes:

**a) Revisión bibliográfica de la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico.** Para llevar a cabo una investigación sobre la síntesis de nanoestructuras de ZnO es imprescindible conocer qué ha sido analizado y evaluado previamente y qué falta por investigar. Por este motivo, se realizará una revisión bibliográfica de la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico que abarcará los resultados publicados en artículos científicos hasta el momento. De esta forma, se analizará cómo afectan los distintos parámetros del anodizado a las características morfológicas y estructurales, así como a las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las nanoestructuras de ZnO.

Por otra parte, a partir de estos resultados se orientará la síntesis de nanoestructuras de ZnO a la investigación de aquellos parámetros del anodizado cuya influencia en las características y propiedades de las nanoestructuras de ZnO sintetizadas todavía no haya sido investigada.

**b) Síntesis de nanoestructuras de ZnO con elevada área superficial y optimización del proceso de anodizado electroquímico.** El electrodo semiconductor nanoestructurado es la parte fundamental de las celdas fotoelectrocatalíticas. Para su uso en estos dispositivos, se requiere que estas nanoestructuras expongan una elevada superficie activa al electrolito. Para ello, se empleará el anodizado electroquímico como método de síntesis de nanoestructuras ordenadas y en contacto directo con el colector de carga, que será el propio metal. Asimismo, se llevará a cabo la optimización de las variables del proceso de anodizado electroquímico que no han sido previamente investigadas en la bibliografía.

**c) Caracterización morfológica y estructural de las nanoestructuras fabricadas.** La morfología y estructura cristalina de las muestras están estrechamente relacionadas con sus propiedades fotoelectrocatalíticas. Las nanoestructuras fabricadas se caracterizarán mediante distintas técnicas para evaluar su morfología y estructura cristalina. Además, se realizará una caracterización estructural más exhaustiva de la muestra de ZnO que presente el rendimiento fotoelectrocatalítico más elevado.

**d) Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras fabricadas.** Puesto que la aplicación de las nanoestructuras que se fabriquen será una aplicación en la que hay

transferencia y transporte de electrones, así como generación de portadores de carga mediante la acción de luz incidente, las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las mismas son esenciales para estudiar su comportamiento como fotoelectrodos. Consecuentemente, se evaluarán las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las muestras de ZnO mediante diversas técnicas. Además, se realizará una caracterización electroquímica y fotoelectroquímica más exhaustiva de la muestra de ZnO que presente el rendimiento fotoelectrocatalítico más elevado.

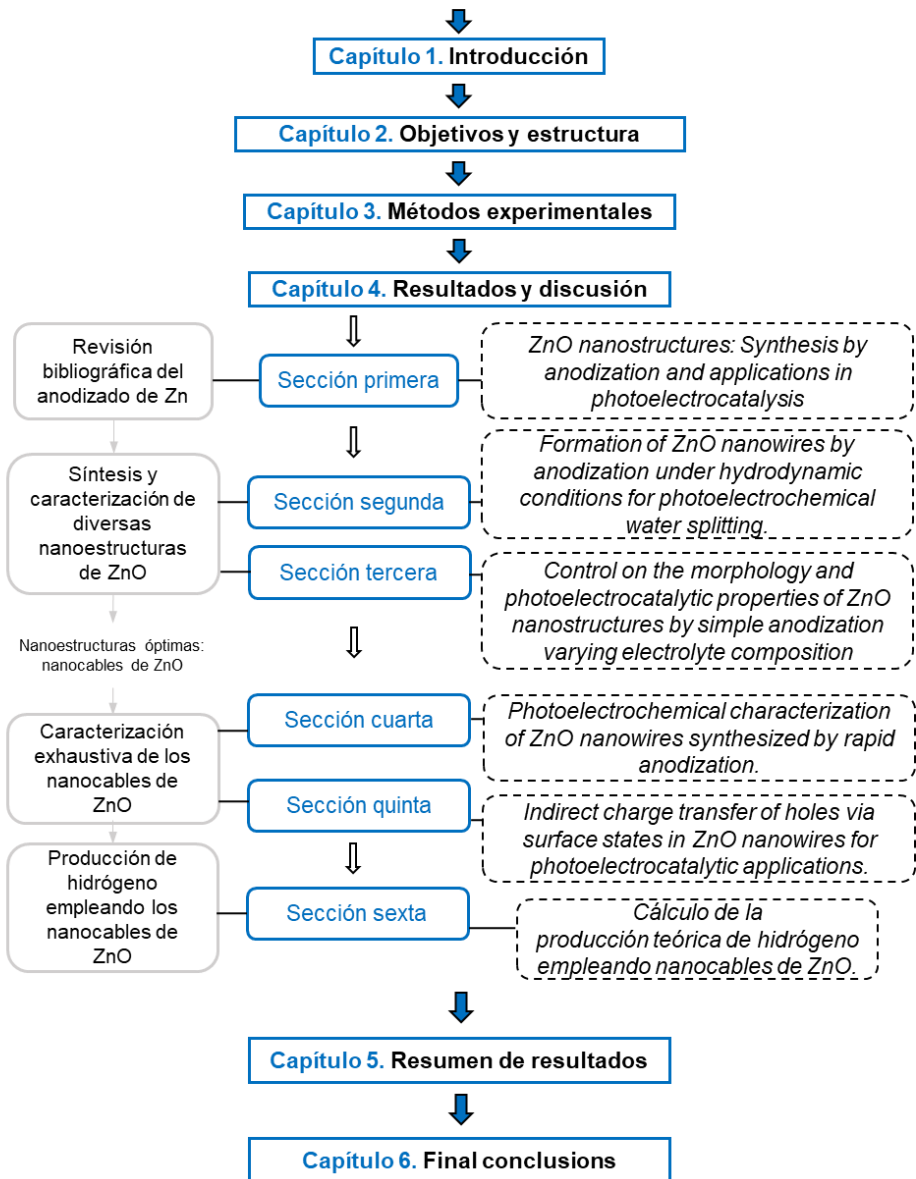
**e) Aplicación de las nanoestructuras en el área energética.** Las nanoestructuras sintetizadas se aplicarán como fotoánodos para la fotoelectrólisis del agua y se calculará la producción teórica de hidrógeno obtenida empleando como fotoánodo la muestra de ZnO que presente el rendimiento fotoelectrocatalítico más elevado.

## 2. Estructura

En la Figura 2.1 se muestra un esquema donde se expone la estructura de la presente Tesis Doctoral. Como se puede observar, la presente Tesis Doctoral está constituida por 6 capítulos. A su vez, el capítulo 4 está formado por 6 secciones.

En el **Capítulo 1** se realiza una introducción teórica sobre distintos aspectos relevantes para la presente Tesis Doctoral. En primer lugar, se exponen los *antecedentes* que justifican el interés de emplear los recursos naturales, como la energía solar, para llevar a cabo distintos procesos sostenibles y limpios basados en la fotoelectrocatalisis. A continuación, se desarrollan los *fundamentos de los materiales semiconductores*, que son los materiales más ampliamente utilizados como fotocatalizadores. Posteriormente, se exponen los *principios de la fotoelectrocatalisis de semiconductores* y la *producción de hidrógeno* mediante esta técnica. Asimismo, se exponen los *requisitos* que ha de satisfacer un fotocatalizador para su utilización en la producción de hidrógeno. Después, se muestran las *propiedades fundamentales del ZnO* y se hace una pequeña revisión de los distintos métodos de síntesis de nanoestructuras de ZnO. Finalmente, se explica el mecanismo de formación de *nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico* y se analiza desde una perspectiva teórica cómo pueden afectar los *parámetros* del anodizado a la formación de las nanoestructuras.

**Desarrollo de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico en diferentes condiciones para su aplicación en el área energética**



**Figura 2.1.** Estructura de la presente Tesis Doctoral.

El **Capítulo 2** recoge los objetivos que se pretende alcanzar con la realización de la Presente Tesis Doctoral, así como su estructura.

En el **Capítulo 3** se exponen los métodos experimentales llevados a cabo en la realización de la presente Tesis Doctoral. En primer lugar, se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis de las nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico. Posteriormente, se explica el procedimiento experimental y los fundamentos teóricos de las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras. Por último, se explica el procedimiento de formación de hidrógeno empleando como fotocatalizador el ZnO sintetizado y el cálculo de la producción teórica de hidrógeno.

En el **Capítulo 4** se exponen los resultados y la discusión de los resultados obtenidos. Este capítulo está dividido en 6 secciones. Dado que esta Tesis Doctoral es una Tesis por compendio de artículos, las secciones 1, 2, 3 y 5 corresponden a un artículo científico. Todas las secciones de la 1 a la 6 están divididas en los apartados siguientes: introducción, procedimiento experimental, resultados y discusión y conclusiones.

La *sección primera* consiste en un artículo de revisión bibliográfica del anodizado de zinc. En este artículo se realiza una revisión de la influencia de los parámetros del anodizado en las características superficiales de las nanoestructuras del ZnO. Posteriormente, se analiza desde una perspectiva general la influencia de estas características en la aplicación de las nanoestructuras de ZnO como fotoánodos de distintas aplicaciones fotoelectrocatalíticas (producción de hidrógeno mediante fotoelectrólisis del agua, celdas solares

fotosensibilizadas por colorantes y fotodegradación de compuestos orgánicos).

La *sección segunda* presenta un artículo científico en el que se lleva a cabo la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico empleando distintas condiciones hidrodinámicas de flujo (a través de la variación de la velocidad de rotación del electrodo). Además, en este artículo se realiza la caracterización morfológica, estructural, electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras sintetizadas.

La *sección tercera* consiste en un artículo científico en el que se realiza la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico variando simultáneamente la composición del electrolito y la velocidad de rotación del electrodo. Asimismo, en este artículo se realiza la caracterización morfológica, estructural, electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras sintetizadas.

De las dos secciones anteriores, se obtienen las condiciones óptimas de síntesis para la formación de los nanocables de ZnO que presentan el mejor rendimiento fotoelectrocatalítico.

En la *sección cuarta* se realiza una caracterización más exhaustiva de las propiedades fotoelectroquímicas de los nanocables de ZnO que presentan el mejor rendimiento fotoelectrocatalítico y se compara con una muestra que presenta un rendimiento menor.

En la *sección quinta* se expone un artículo científico en el que se realiza una caracterización más exhaustiva de las propiedades morfológicas, estructurales, electroquímicas y fotoelectroquímicas de

los nanocables de ZnO que presentan el mejor rendimiento fotoelectrocatalítico. Algunas de estas propiedades se comparan con una capa compacta de ZnO.

En la *sección sexta* se presenta la insolación anual en Europa y en España, así como la importancia de la producción de hidrógeno a partir de la energía solar. Además, se calcula la producción teórica de hidrógeno empleando los nanocables de ZnO sintetizados que presentaron el mejor rendimiento fotoelectrocatalítico.

En el **Capítulo 5** se expone un resumen de los resultados obtenidos en la Tesis Doctoral.

Por último, en el **Capítulo 6** se exponen las conclusiones finales de la presente Tesis Doctoral.



# Capítulo 3

---

## Métodos experimentales



En este capítulo se expone el procedimiento experimental llevado a cabo en la síntesis y caracterización morfológica, estructural, electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras de ZnO y en su aplicación para la producción de hidrógeno. Además, se realiza una breve explicación de los fundamentos teóricos de los métodos y técnicas empleados en la caracterización.

## **1. Formación de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico**

La síntesis de nanoestructuras de ZnO se llevó a cabo mediante el anodizado electroquímico de zinc. Para ello, se empleó una barra de zinc metálico que se sometió a un proceso de acondicionamiento previo al anodizado. Además, tras el proceso de anodizado las muestras se sometieron a un tratamiento térmico para obtener nanoestructuras de ZnO con elevada cristalinidad.

### **1.1. Acondicionamiento de las muestras**

Para llevar a cabo el anodizado electroquímico realizado en la presente Tesis Doctoral se utilizaron barras cilíndricas de zinc metálico de elevada pureza (99,999 %) y unas dimensiones de 8 mm de diámetro y 25 cm de longitud. En primer lugar, las barras de 25 cm se cortaron en barras más pequeñas de 5 cm para que fuesen más manejables. Como resultado del proceso de mecanizado y del proceso de cortado, las barras presentaban una superficie no homogénea. Con la finalidad de obtener una superficie homogénea y libre de impurezas, la superficie de la barra de zinc se sometió a un

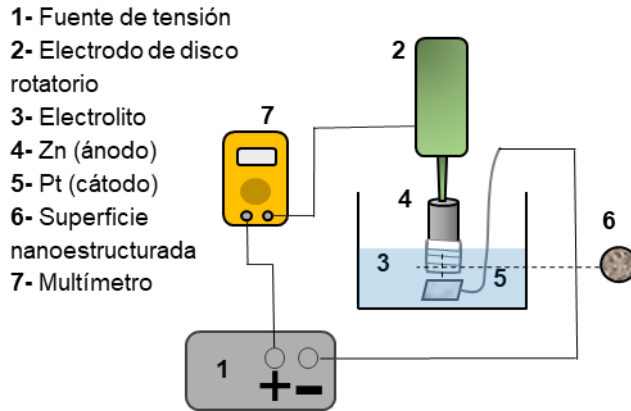
pulido en húmedo con papeles de SiC de diferentes granulometrías (240, 500 y 4000) hasta alcanzar un acabado con efecto espejo.

A continuación, con la finalidad de eliminar cualquier resto orgánico que pudiesen presentar las muestras, la superficie de las muestras se sumergió en etanol en un baño de ultrasonidos durante 1 minuto. Tras este proceso, la superficie se enjuagó con agua destilada y se secó con una corriente de aire.

Finalmente, los laterales de las barras de zinc se cubrieron con teflón con la finalidad de controlar el área expuesta al electrolito durante el proceso de anodizado, que fue de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

## 1.2. Anodizado electroquímico

La Figura 3.1 muestra el esquema del montaje experimental en el que se llevó a cabo el anodizado electroquímico de zinc. Como se puede observar el anodizado se realizó empleando una celda de dos electrodos en el que la barra de zinc actuó como ánodo (electrodo de trabajo) y una lámina de platino como cátodo (contraelectrodo). La barra de zinc (de  $0,5 \text{ cm}^2$  de área) se situó enfrentada a lámina de platino (de  $1 \text{ cm}^2$  de área) a una distancia aproximada de 1 cm. Además, la barra de zinc se encontraba acoplada a un electrodo de disco rotatorio (RDE) que proporcionaba un control sobre la velocidad de rotación. Asimismo, ambos electrodos se encontraban inmersos en un electrolito basado en una disolución acuosa de bicarbonato de sodio. El electrodo de disco rotatorio se conectó al polo positivo de la fuente de tensión a través de un multímetro, el cual se encontraba conectado a un ordenador para registrar los valores de densidad de corriente obtenidos durante el anodizado.



**Figura 3.1.** Esquema del montaje experimental empleado para el anodizado electroquímico de zinc.

El proceso de anodizado se llevó a cabo fijando los parámetros que habían sido contrastados con la bibliografía y estudiando la variación de aquellos que no habían sido investigados. Para fijar estos parámetros se emplearon los valores que resultaron en la formación de nanoestructuras de ZnO con unas propiedades óptimas para su aplicación como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno [1–5]. Así, todos los ensayos de anodizado realizados en la presente Tesis Doctoral se efectuaron de acuerdo con los valores fijos recogidos en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Valores de los parámetros del anodizado electroquímico.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Potencial	10 V
Temperatura	Ambiente (25 °C)
Tiempo	10 minutos
Concentración de NaHCO <sub>3</sub> en el electrolito acuoso	50 mM

Por otra parte, se investigó la variación de las condiciones hidrodinámicas de flujo, la modificación del electrolito añadiendo un disolvente orgánico (etanol o glicerol) en distintas proporciones y su interacción.

- **Variación de la velocidad del *RDE***

El estudio de la influencia de las condiciones hidrodinámicas de flujo se realizó llevando a cabo el anodizado con los parámetros fijados en la Tabla 3.1 a distintas velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio (*RDE*). Así, el anodizado electroquímico se realizó a 0, 1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 rpm.

- **Variación de la composición del electrolito y su interacción con la velocidad del *RDE***

Para el estudio de la influencia de la composición del electrolito, se utilizaron los parámetros fijados en la Tabla 3.1. Asimismo, se

emplearon diferentes electrolitos basados en disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio 50 mM con contenido variable (10, 25 o 50 % en volumen) de etanol o glicerol. Además, estos experimentos se efectuaron a dos velocidades de rotación del RDE: 0 y 5000 rpm. Lo comentado se recoge en la Tabla 3.2.

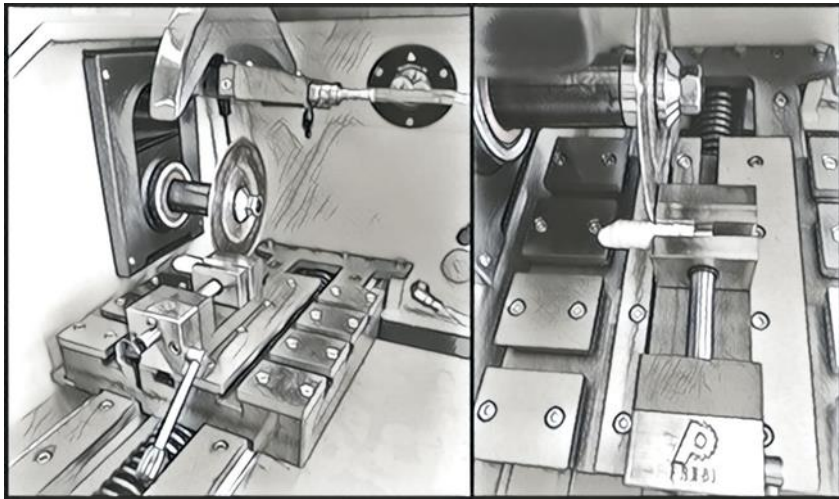
**Tabla 3.2.** Parámetros variables durante el anodizado electroquímico de zinc variando la composición del electrolito y la velocidad de rotación del electrodo.

Disolvente orgánico	% en volumen	Velocidad del RDE
Etanol	10	0 rpm
	25	
	30	
	10	5000 rpm
	25	
	30	
Glicerol	10	0 rpm
	25	
	30	
	10	5000 rpm
	25	
	30	

Antes de llevar a cabo el anodizado, se midió la conductividad de los electrolitos recién preparados empleando un conductímetro (*CRISON BASIC 30*).

### 1.3. Post-anodizado

Tras el anodizado, se retiró el teflón que cubría los laterales de las muestras, se enjuagó la superficie con agua destilada y se secó con una corriente de aire. A continuación, se prepararon las muestras para cortarlas en cilindros más pequeños de aproximadamente 4-5 mm de longitud. Para ello, la superficie de las muestras se cubrió con un capuchón de silicona y con teflón con la finalidad de proteger totalmente las nanoestructuras del líquido refrigerante y las virutas metálicas que se desprenden durante el proceso de cortado. En la Figura 3.2 se muestran las imágenes de la probeta colocada en la cortadora.



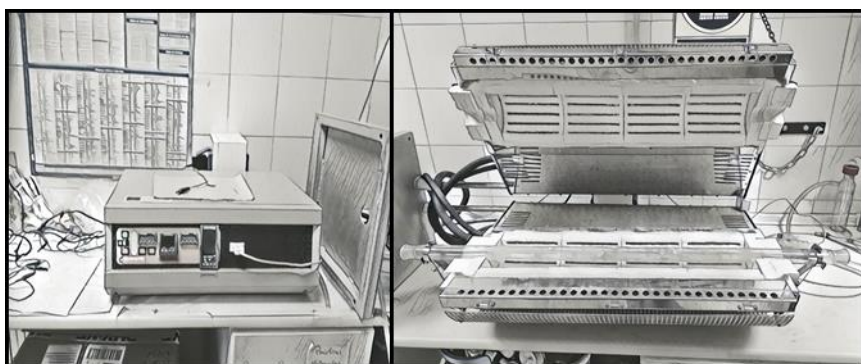
**Figura 3.2.** Muestra anodizada cubierta por un capuchón de silicona y teflón colocada en la cortadora.

Finalmente, las muestras cortadas se sometieron a un **calentamiento térmico** con la doble finalidad de: i) convertir los



hidróxidos e hidroxicarbonatos de Zn en ZnO y ii) obtener nanoestructuras de ZnO con elevada cristalinidad.

El calentamiento térmico de las muestras se realizó en un horno tubular (*Carbolite TVS 12/600*) como el que se muestra en la Figura 3.3. Para el calentamiento, se mantuvo la temperatura a 300 °C durante 1 hora en atmósfera de aire. La rampa de calentamiento empleada hasta alcanzar los 300 °C fue de 15 °C/min. El enfriamiento de las muestras se efectuó por convección natural.



**Figura 3.3.** Controlador del horno (izquierda). Horno tubular donde se llevó a cabo el calentamiento térmico de las muestras (derecha).

En la Figura 3.4 se han esquematizado las modificaciones que experimenta la barra de zinc durante todo el proceso hasta obtener la muestra de ZnO cortada y calentada.



**Figura 3.4.** Esquema del proceso experimentado por las muestras desde el acondicionamiento hasta la obtención final de la muestra anodizada cortada (arriba). Fotografía de la superficie de la muestra de ZnO tras el calentamiento térmico (abajo).

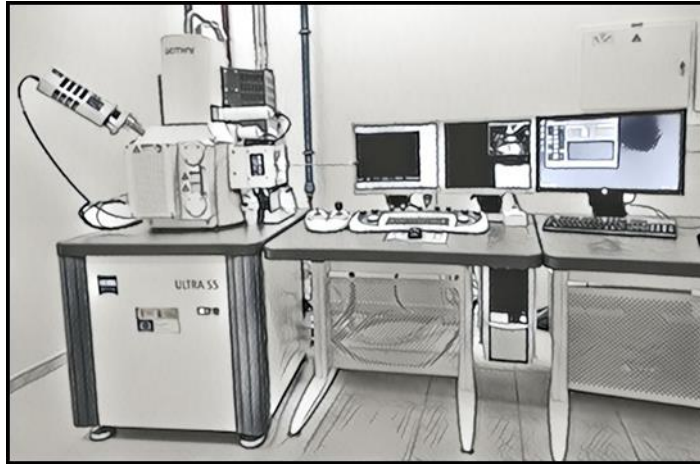
## 2. Caracterización morfológica y estructural

La morfología y las características estructurales del ZnO desempeñan un papel fundamental en su aplicación como fotocatalizador en la producción de hidrógeno. Con la finalidad de conocer en detalle las características morfológicas y estructurales de las muestras de ZnO sintetizadas se emplearon diversas técnicas instrumentales. Estas técnicas comprenden la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*FE-SEM*), la microscopía de fuerza atómica (*AFM*), la espectroscopía confocal láser Raman, la difracción de rayos-X (*XRD*) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*).

## 2.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo ofrece un amplio espectro de información relativa a la superficie de la muestra. Para ello, una fuente de emisión de campo emite un barrido de haces de electrones (*electrones primarios*) con una determinada aceleración sobre un área de la superficie de la muestra. Esta área viene dada por los aumentos. La interacción de los *electrones primarios* con la superficie de la muestra produce la emisión de electrones (*electrones secundarios*), que son recogidos por un detector. El ángulo y la velocidad de los *electrones secundarios* proporcionan información sobre la topografía de la muestra [6,7]. A partir de esta información se construye una imagen digital de elevada resolución (imagen *FE-SEM*) de la superficie de la muestra.

En este trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*ZEISS, ULTRA55*) para obtener imágenes de elevada resolución (del orden de los nanómetros) de la topografía de las muestras de ZnO. Durante el análisis se utilizó un voltaje de aceleración de 2 kV. Además, se adquirieron imágenes a 100, 1000, 2500 y 5000 aumentos. En la Figura 3.5 se muestra una imagen de este equipo.



**Figura 3.5.** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) empleado para la caracterización de las muestras de ZnO.

## **2.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica se fundamenta en la determinación de las propiedades físicas de la superficie de la muestra a partir de su interacción con una punta de una sonda (cantiléver). Para ello, la punta se aproxima a una distancia crítica de la superficie de la muestra ocurriendo una deflexión del cantiléver fruto de las fuerzas de atracción y repulsión que experimenta con la superficie de la muestra [8,9]. El mapeo de esta deflexión se registra proporcionando información sobre la topografía de la muestra.

En la presente Tesis Doctoral esta técnica se empleó para evaluar la rugosidad de las muestras de ZnO a través del parámetro  $S_a$  (media aritmética de la altura de la superficie). Para ello se utilizó un microscopio de fuerza atómica (WiTec) que operaba en modo AC (corriente alterna) con un cantiléver oscilante a 0,5 V. El AFM se

encontraba acoplado al microscopio confocal Raman, como se observa en la Figura 3.6.



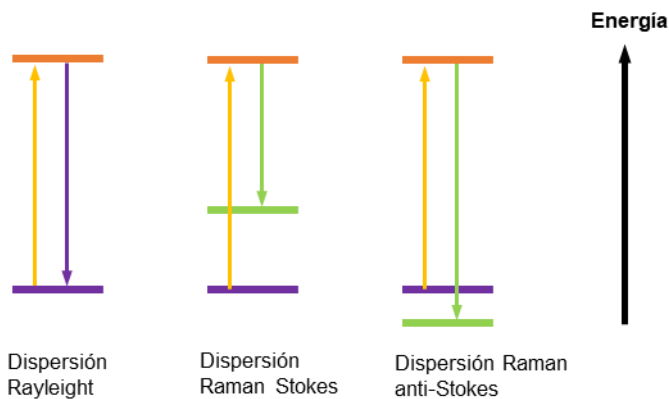
**Figura 3. 6.** Microscopio confocal láser Raman y AFM.

### **2.3. Espectroscopía confocal láser Raman**

La espectroscopía confocal láser Raman incorpora un microscopio láser confocal de barrido y la espectroscopía Raman. Con esto se permite el análisis de la estructura cristalina de las muestras a distintas profundidades de la superficie.

La espectroscopía Raman estudia los modos vibracionales, rotacionales y de baja frecuencia de un sistema. Para ello, se hace incidir un haz de luz monocromática de una determinada longitud de onda sobre una muestra y se examina la luz dispersada por dicha muestra. En el fenómeno de dispersión, al incidir un fotón sobre la materia se excita un electrón a un estado energético superior. En la dispersión elástica o *Rayleigh*, el electrón se relaja y vuelve a su estado energético inicial emitiendo un fotón de la misma longitud de

onda. La mayor parte de la luz experimenta este tipo de dispersión. La dispersión *Rayleigh* no aporta información sobre la composición o la estructura de la muestra. No obstante parte de la luz es dispersada inelásticamente. En la dispersión inelástica o dispersión *Raman*, cuando el electrón se relaja no vuelve a su estado energético inicial de forma que emite un fotón con una longitud de onda distinta a la del fotón incidente. Si el electrón vuelve a un estado con mayor energía que el inicial, se denomina dispersión *Stokes*, mientras que, si vuelve a un estado con menor energía que el inicial, se denomina dispersión *anti-Stokes* [10]. Esto se ha esquematizado en la Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Esquema de las diferentes formas de dispersión de la luz al incidir sobre la materia.

La dispersión *Raman* es característica de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independiente de la radiación incidente, por lo que sirve para identificar la composición y estructura de las muestras analizadas. Esto se hace mediante el análisis de los espectros *Raman* y su comparación con patrones. Estos espectros *Raman* consisten en un gráfico de intensidad *Raman* en función del

*desplazamiento Raman* (diferencia de frecuencia entre la radiación incidente y la radiación dispersada).

En la presente Tesis Doctoral el análisis *Raman* se llevó a cabo empleando un microscopio confocal láser Raman (WiTec) utilizando un láser de Neón de 488 nm de longitud de onda. En la Figura 3.6 se muestra la imagen de este equipo.

## 2.4. Difracción de rayos X (*XRD*)

La técnica de difracción de rayos-X es una técnica que permite conocer detalles de la composición y de la estructura de una muestra. Se basa en la incidencia de un haz de rayos X con un ángulo  $\theta$  sobre una muestra plana. La radiación difractada que resulta de la interacción del haz con la muestra es recogida por un detector. Esta radiación difractada depende de la distancia entre los planos cristalinos de la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . Para que se produzca la difracción se ha de cumplir la ley de Bragg (ecuación 3.1), donde  $d_{hkl}$  es el espacio entre los planos que producen la difracción,  $\lambda$  la longitud de onda,  $\theta$  el ángulo del haz de rayos X difractado y  $n$  un número entero [11].

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen} (\theta) \quad (3.1)$$

Del análisis de *XRD* se obtiene un patrón de *XRD* que consiste en un diagrama en el que se representa la intensidad en función de  $2\theta$ . Este patrón es característico de la estructura cristalina de un determinado compuesto por lo que a partir de éste se produce la identificación de la composición y estructura cristalina de la muestra.

El análisis de rayos-X de las muestras llevado a cabo en la presente Tesis Doctoral se realizó empleando un difractorómetro *D8AVANCE (Bruker)* equipado con una fuente monocromática de *Cu K $\alpha$ 1*.

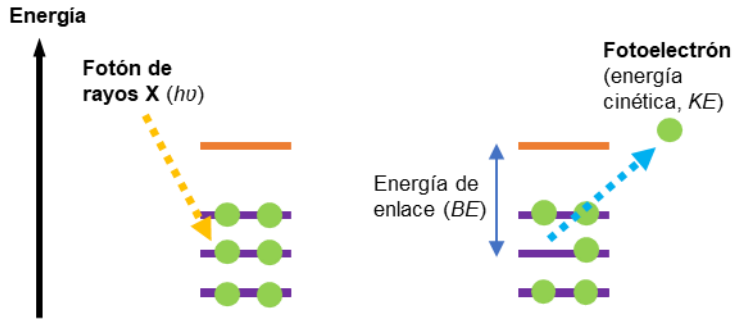
## 2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización que proporciona información sobre las energías de enlace de la muestra, permitiendo conocer en detalle de forma cualitativa y cuantitativa los elementos presentes en la muestra y sus estados de oxidación. Esta técnica se fundamenta en la incidencia de un fotón de rayos X con una energía  $h\nu$  en un átomo. Si esta energía es mayor que la energía de enlace, se expulsa un electrón del átomo con una energía cinética,  $KE$ , expresada mediante la ecuación 3.2 [12]:

$$KE = h\nu - BE - \psi \quad (3.2)$$

donde  $h\nu$  representa la energía del fotón,  $BE$  la energía de enlace y  $\psi$  es una función de trabajo. Este proceso se ha esquematizado en la Figura 3.8.





**Figura 3.8.** Esquema del proceso fotoelectrónico que se produce en la técnica de XPS.

En la técnica de *XPS* se determina la energía de enlace a partir de la energía cinética del fotoelectrón expulsado. La energía de enlace es característica de la energía de los electrones en orbitales determinados. Conocer esta energía permite identificar los elementos presentes en las muestras. Además, la energía de enlace depende del estado de oxidación de cada elemento, lo que se conoce como *desplazamiento químico*. Este desplazamiento depende de la diferencia de electronegatividad entre el elemento al que está enlazado el elemento identificado y el propio elemento identificado y del tipo de enlace [13].

Del análisis de *XPS* se obtienen unos espectros consistentes en un diagrama que representa la intensidad en función de la energía de enlace. Con la identificación de los picos y su desplazamiento se pueden conocer los elementos presentes en la muestra y su estado de oxidación. Por otra parte, con la intensidad relativa de los picos se puede conocer la proporción de estos elementos en la muestra.

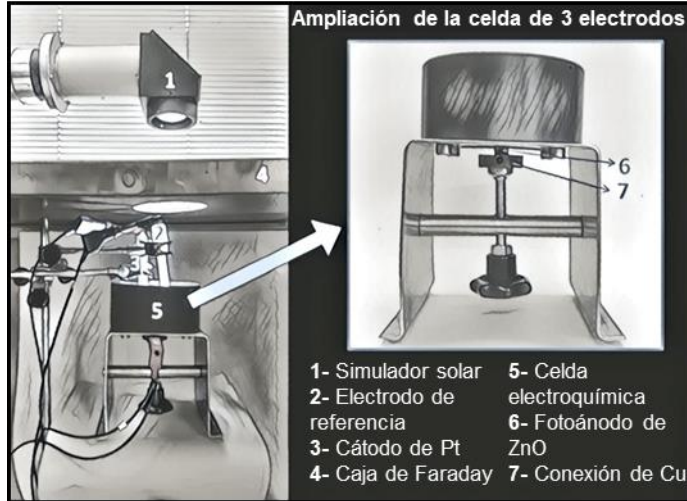
En la presente Tesis Doctoral se llevó a cabo el análisis de XPS de las muestras empleando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS, K-ALPHA, Thermo Scientific). Para recoger los espectros se empleó radiación de Al-K monocromatizada (1486,6 eV). El analizador alfa hemisférico operó en el modo de energía constante utilizando energías de escaneo de 200 eV para el espectro general de la banda de energía y de 50 eV para el espectro de cada elemento individualizado. Para el análisis de los datos se empleó el software *Avantage*. Las áreas de los picos se normalizaron mediante el uso de una función para poder calcular la composición relativa de la muestra a partir de las áreas de los picos del espectro. Por otra parte, la compensación de la carga fue proporcionada por electrones de baja energía e iones de argón de baja energía.

### **3. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica**

#### **3.1. Descripción de la celda fotoelectroquímica**

Todos los ensayos de caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las muestras de ZnO, así como el de producción de hidrógeno, se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos que empleó un cátodo de platino (1 cm<sup>2</sup>) como contraelectrodo y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (3 M KCl). Como electrodo de trabajo se utilizaron las muestras de ZnO (fotoánodo) con un área expuesta a la luz y al electrolito de 0,26 cm<sup>2</sup>. Todos los electrodos se encontraban conectados a un potenciostato (*Autolab*) e inmersos en un electrolito. El electrolito empleado consistió en una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>S 0,24 M y Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,35 M. Para las condiciones de luz solar simulada AM 1,5 se empleó una lámpara de

Xenón ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). En la Figura 3.9 se muestra una imagen de la celda de 3 electrodos.



**Figura 3.9.** Imagen y ampliación de la celda de 3 electrodos con identificación de sus componentes.

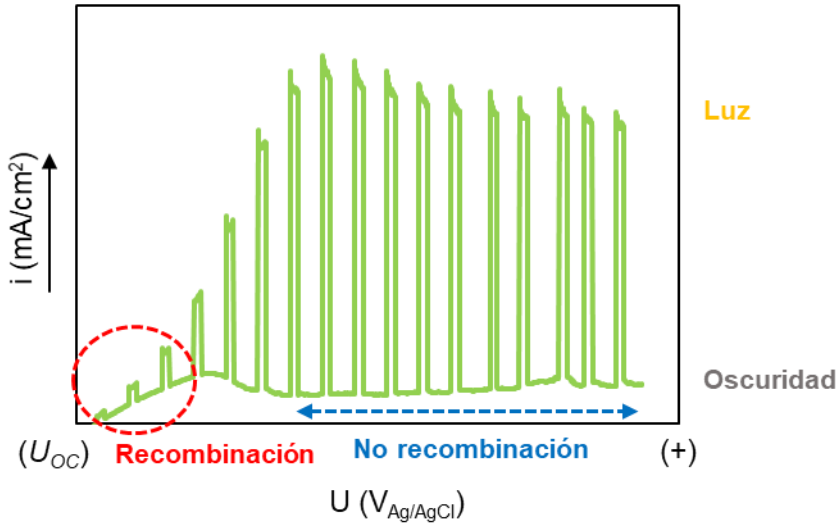
Además, la celda donde se realizó la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica se encontraba situada en el interior de una caja de cobre (*caja de Faraday*) (véase la Figura 3.10). Dicha caja se encontraba totalmente cerrada durante los experimentos con la finalidad de impedir la entrada de luz no controlada y evitar cualquier perturbación del exterior. Durante las condiciones de iluminación la apertura situada en la cara superior de la caja estaba descubierta, de manera que la muestra de ZnO quedaba directamente iluminada por la lámpara de Xenón, mientras que en condiciones de oscuridad la apertura se encontraba cubierta, de forma que la muestra de ZnO no recibía nada de luz del exterior.



**Figura 3.10.** Montaje experimental donde se llevó a cabo la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las muestras de ZnO.

### 3.2. Densidad de corriente frente a potencial aplicado

Los ensayos de densidad de corriente frente al potencial aplicado en condiciones intermitentes de iluminación y oscuridad proporcionan información sobre las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas de las muestras. En la Figura 3.11 se muestra un diagrama típico de densidad de corriente frente al potencial aplicado en condiciones intermitentes de luz/oscuridad para un fotoánodo de ZnO. Como se puede observar, el ensayo comienza en el potencial de circuito abierto del sistema ( $U_{oc}$ ). Los escalones en la densidad de corriente se corresponden con la intermitencia de la luz/oscuridad. Así, los valores más bajos del escalón se asocian a las condiciones de oscuridad, mientras que los valores más altos corresponden a las condiciones de iluminación (densidad de fotocorriente).



**Figura 3.11.** Densidad de corriente en condiciones intermitentes de iluminación (luz)/ oscuridad frente al potencial aplicado vs. Ag/AgCl.

Cuando el fotoánodo de ZnO está bajo iluminación, absorbe los fotones de  $h\nu > E_g$  y se produce la formación de pares electrón/hueco. Cuando los pares electrón/hueco experimentan recombinación, el valor de la densidad de corriente en iluminación coincide con el valor de densidad de corriente en oscuridad, debido a que los portadores de carga no son separados y, por tanto, no se genera una densidad de corriente. En la Figura 3.11 esto ocurre a valores de potencial aplicado próximos al valor de  $U_{OC}$ . Conforme se incrementa el potencial aplicado hacia valores más positivos se favorece la separación efectiva de los pares electrón/hueco fotogenerados, hasta que se alcanza una situación en la recombinación es bastante menos importante. Esta situación se puede observar en los valores elevados de densidad de fotocorriente de la Figura 3.11 con respecto a la

densidad de corriente en oscuridad. En este caso, los pares electrón/hueco fotogenerados participan en las reacciones de oxidación y reducción del electrolito.

A partir de estos diagramas se puede conocer el potencial de inicio de fotocorriente (*onset*). Este potencial se corresponde con el potencial aplicado al que se observa un escalón en la densidad de corriente y, por tanto, el potencial aplicado al que empieza a haber una separación efectiva de los pares electrón/hueco fotogenerados. Asimismo, se puede conocer el potencial aplicado con el que se obtiene un valor más elevado de densidad de fotocorriente, relacionado con el rendimiento fotoelectrocatalítico de las muestras. Además, el valor de densidad de fotocorriente se relaciona con la producción de hidrógeno, como se verá en el apartado 4 de este capítulo.

Para llevar a cabo estos ensayos se registró la densidad de corriente frente al potencial aplicado (*vs.* Ag/AgCl) en condiciones intermitentes de luz/oscuridad (60 s sin luz y 20 s con luz), realizando un barrido de potencial desde el potencial a circuito abierto de las muestras,  $U_{OC} = -1,00$  V, hasta  $+1,06$  V con una velocidad de barrido de 2 mV/s.

### **3.2. Ensayo de estabilidad**

La estabilidad de la muestra de ZnO en su aplicación como fotoánodo se evaluó registrando la densidad de corriente en condiciones de iluminación frente al tiempo a un potencial aplicado fijo de  $-0,46$  V<sub>Ag/AgCl</sub>. Este valor de potencial se escogió por ser el potencial al que se obtuvieron las densidades de fotocorriente más altas.

### 3.4. Análisis de Mott-Schottky

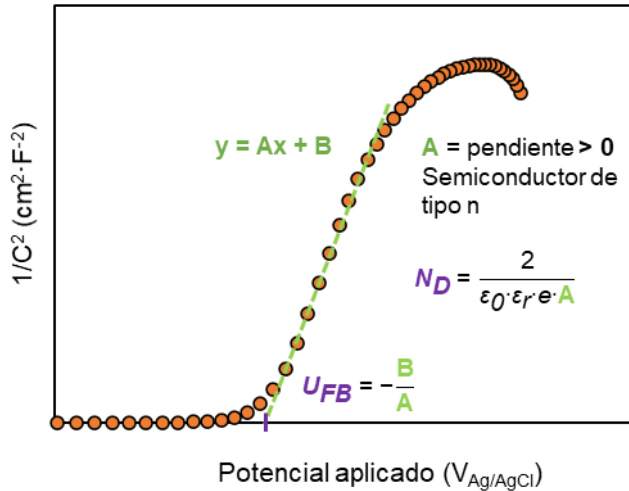
El análisis de Mott-Schottky permite determinar el tipo de semiconductor ( $n$  o  $p$ ), la densidad de especies donantes o aceptoras del semiconductor y el potencial de banda plana ( $U_{FB}$ ). Este análisis se basa en el cálculo de la capacitancia total de la interfase semiconductor/electrolito a partir de la impedancia del sistema [14]. El valor de capacitancia total de la interfase en disoluciones no muy diluidas viene dado por la suma de la capacitancia de Helmholtz y la capacitancia de la región de la carga espacial. Para evitar que en la medida de la capacitancia total se incluyan perturbaciones dadas por los estados superficiales, en este análisis se impone una corriente alterna a una frecuencia constante, que se fija en un valor elevado (5-10 kHz) [15]. La ecuación 3.3 muestra la ecuación de Mott-Schottky para un semiconductor de tipo n [16]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left( U_A - U_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.3)$$

donde  $C$  es la capacitancia total,  $C_H$  es la capacitancia de Helmholtz,  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica relativa del semiconductor,  $N_D$  es la densidad de especies donantes,  $U_A$  es el potencial aplicado,  $U_{FB}$  es el potencial de banda plana,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

Así, la representación de  $1/C^2$  frente a  $U_A$  da lugar a una recta de pendiente  $A$  positiva para un semiconductor de tipo n (de pendiente negativa para un semiconductor de tipo p), en la que el valor de la densidad de portadores de carga,  $N_D$ , se puede determinar a partir de

la pendiente  $A$  y el valor de  $U_{FB}$  viene dado con el corte de la extrapolación de la recta en el eje  $x$ , como se observa en la Figura 3.12.



**Figura 3.12.** Representación de  $1/C^2$  frente al potencial aplicado. Nótese que de esta representación se obtiene una recta de ecuación  $y = Ax + B$  a partir de la cual se calculan los valores de densidad de portadores de carga  $N_D$  y el potencial de banda plana  $U_{FB}$ .

Además, la capacitancia de la capa de Helmholtz puede determinarse de los diagramas de Mott-Schottky en la zona del potencial de banda plana ya que, por definición, en esta zona el comportamiento capacitivo de la interfase se debe únicamente a la contribución de la capa de Helmholtz,  $C_H$ .

Los ensayos de Mott-Schottky se realizaron en condiciones de iluminación y en condiciones de oscuridad realizando un barrido de potencial de  $-0,2$  a  $-1 V_{\text{Ag/AgCl}}$  utilizando una amplitud de señal de  $0,01 V$  a un valor de frecuencia de  $5 \text{ kHz}$ .



### 3.5. Espectroscopía de impedancia fotoelectroquímica (PEIS)

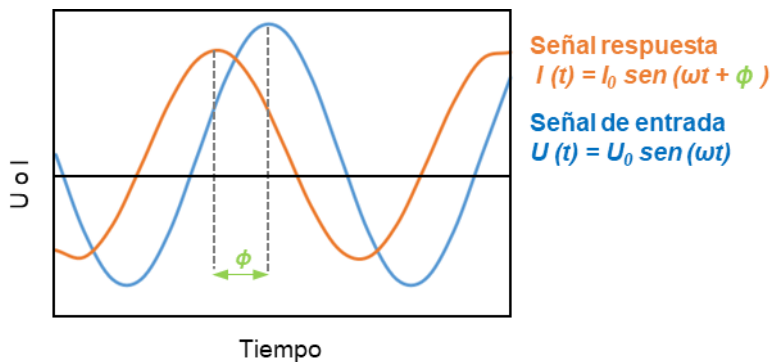
La espectroscopía de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) estudia los procesos de recombinación y transferencia de carga que tienen lugar en la interfase semiconductor/electrolito en condiciones de iluminación [17]. Para ello, se fundamenta en que la interfase se puede considerar como un conjunto de elementos pasivos (resistencia, capacitancia) de un circuito eléctrico.

La técnica de PEIS se basa en la aplicación de una perturbación de potencial de tipo sinusoidal en un amplio rango de frecuencias a un fotoelectrodo de una celda fotoelectroquímica que se encuentra expuesto a la luz y en la medición de la corriente respuesta. Esta corriente respuesta es también del tipo sinusoidal. Cabe mencionar que la perturbación de potencial aplicada es de pequeña magnitud, por lo que no produce una polarización del sistema. Además, para una correcta interpretación de los resultados de PEIS es necesario que el sistema se encuentre en estado estacionario durante el ensayo [18].

Por la ley de Ohm, la impedancia del sistema se define como el cociente entre la señal de potencial aplicado y la señal de la corriente respuesta, como se puede observar en la ecuación 3.4 [19], donde  $U_0$  e  $I_0$  son la amplitud de las señales de potencial y de corriente, respectivamente,  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ , siendo  $f$  la frecuencia),  $t$  es el tiempo y  $\phi$  es el desfase del ángulo entre la señal de potencial aplicado y la señal de corriente registrada.

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (3.4)$$

En la Figura 3.13 se representa la señal de potencial de entrada y la señal de corriente respuesta en función del tiempo en un sistema fotoelectroquímico. En este sistema, el desfase  $\phi$  que se produce entre la señal de potencial y la señal de respuesta depende del comportamiento del fotoelectrodo. Así, si se comporta como una resistencia pura no se produce desfase ( $\phi = 0$ ), mientras que si se comporta como un condensador ideal se produce un desfase de la corriente con respecto al potencial de  $90^\circ$  ( $\phi = 90^\circ$ ). Generalmente, los procesos de recombinación y transferencia de carga que tienen lugar en la interfase semiconductor/electrolito tienen un comportamiento similar al de una resistencia en paralelo con un condensador ( $RC$ ).



**Figura 3.13.** Representación gráfica de la señal de entrada y la señal respuesta frente al tiempo para un sistema fotoelectroquímico. Nótese que la corriente se encuentra desfasada con respecto al potencial un valor  $\phi$ .

Además, la impedancia compleja de un sistema fotoelectroquímico depende de la frecuencia  $\omega$ . Esta impedancia se puede escribir a través de la expresión de la ecuación 3.5, donde  $j = \sqrt{-1}$ . La parte compleja de la impedancia está asociada con los comportamientos

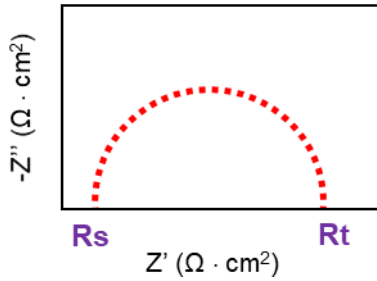
capacitivos, mientras que la parte real se asocia a los comportamientos resistivos del sistema.

$$Z(\omega) = Z_{real} - jZ_{imaginaria} = Z' - jZ'' \quad (3.5)$$

### Diagramas de Nyquist, Bode-fase y Bode-módulo

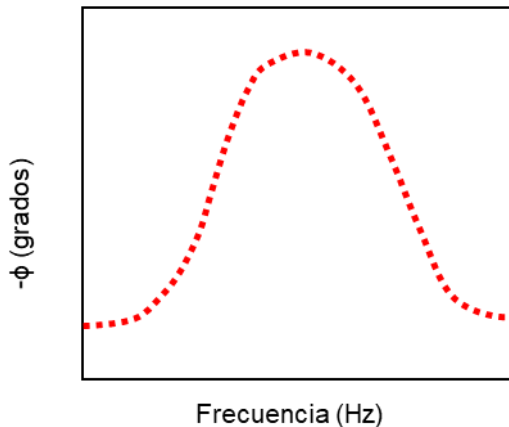
Con los resultados proporcionados por la técnica de *PEIS* se construyen los diagramas de Nyquist, Bode-fase y Bode-módulo. La interpretación conjunta de estos diagramas permite extraer información valiosa de la interfase semiconductor/electrolito.

En el diagrama de **Nyquist** se representa la parte compleja de la impedancia ( $Z''$ ) frente a la parte real ( $Z'$ ) [20]. La parte izquierda del gráfico corresponde a altas frecuencias y la parte derecha a bajas frecuencias. En los sistemas fotoelectroquímicos estudiados, el diagrama de Nyquist presenta generalmente una o varias semicircunferencias asociadas a procesos que tienen lugar en la interfase semiconductor/electrolito, como se puede observar en la Figura 3.14. Cada una de estas semicircunferencias se asocia con un elemento *RC* denominado *constante de tiempo*. La amplitud del semicírculo está relacionada con la resistencia de los procesos que tienen lugar en la interfase. El corte con el eje real a altas frecuencias proporciona el valor de la  $R_1$  (en nuestro sistema la resistencia del electrolito  $R_s$ ), mientras que a bajas frecuencias proporciona el valor de la resistencia total del sistema  $R_t$ . Por tanto, este gráfico se emplea generalmente para calcular la resistencia de los distintos elementos y procesos que tienen lugar en la interfase (resistencia del electrolito, resistencia a la recombinación, resistencia a la transferencia de carga, etc).



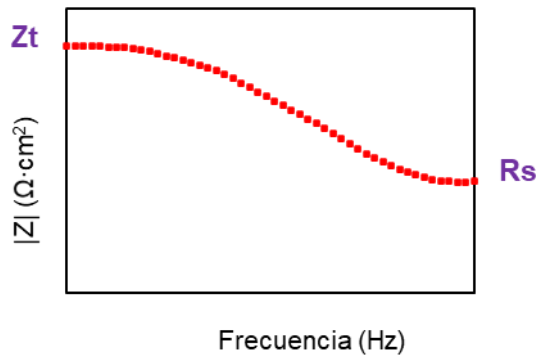
**Figura 3.14.** Ejemplo de diagrama de Nyquist.  $R_s$  representa la resistencia del electrolito, mientras que  $R_t$  representa la resistencia total del sistema.

En el diagrama de **Bode-fase** se representa el ángulo de fase  $-\phi$  frente a la frecuencia [20]. En los sistemas fotoelectroquímicos estudiados, el diagrama de Bode-fase presenta generalmente una o varias campanas *gaussianas* asociadas a una o varias constantes de tiempo (véase la Figura 3.15). El proceso asociado a la constante de tiempo presenta un comportamiento de condensador más ideal cuanto más próximo a  $-90^\circ$  es el valor de  $-\phi$  de la campana.



**Figura 3.15.** Ejemplo de diagrama de Bode-fase en el que se observa una campana *gaussiana* asociada a una constante de tiempo.

Finalmente, en el diagrama de **Bode-módulo** se representa el módulo de la impedancia frente a la frecuencia [20]. A partir del límite a altas frecuencias se puede obtener el valor de  $R_1$  (asociado a la resistencia del electrolito  $R_s$ ). Por otra parte, del límite a bajas frecuencias se puede extraer el valor de la impedancia total. En la Figura 3.16 se muestra un ejemplo de diagrama de Bode-módulo.

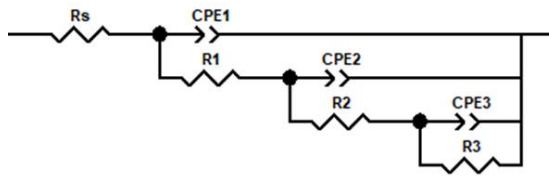


**Figura 3.16.** Ejemplo de diagrama de Bode-módulo.  $R_s$  representa la resistencia del electrolito y  $Z_t$  la impedancia total.

Mediante la interpretación de estos diagramas y los modelos teóricos y experimentales de la bibliografía, los datos se ajustan a un circuito equivalente constituido por elementos pasivos (resistencias y condensadores). El ajuste de los datos de impedancias a este circuito permite calcular los valores de los elementos asociados a los procesos que tienen lugar en la interfase semiconductor/electrolito, como la resistencia del electrolito, la resistencia y la capacitancia asociada a la recombinación y a la transferencia de carga, etc.

Los experimentos de *PEIS* llevados a cabo en la presente Tesis Doctoral se realizaron en condiciones de iluminación empleando distintos potenciales aplicados (vs. Ag/AgCl). Además, se realizaron

en un rango de frecuencias comprendido entre los 100 kHz y los 10 mHz empleando una señal de potencial de amplitud 0,01 V. Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales de *PEIS* al circuito equivalente se realizó utilizando el software *Zview*. En la Figura 3.17 se muestra un esquema del circuito equivalente al que se ajustaron los datos experimentales.



**Figura 3.17.** Esquema del circuito equivalente al que se ajustaron los datos de *PEIS* experimentales.

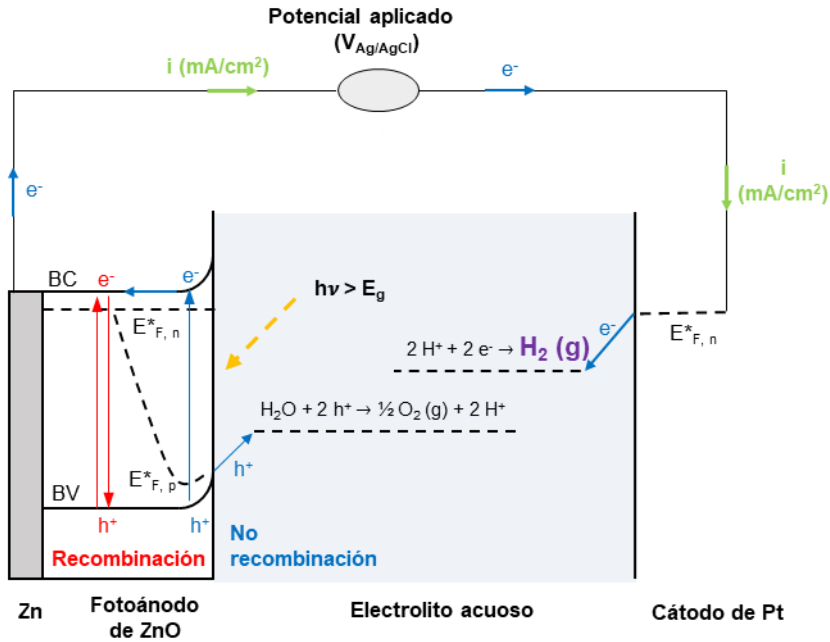
### **Cálculo de la capacitancia asociada al elemento de fase constante**

Los datos experimentales se ajustaron a un circuito equivalente en el que se emplearon elementos de fase constante (*CPE*) en lugar de condensadores puros para tener en cuenta la no-idealidad del sistema (véase la Figura 3.17). El parámetro  $\alpha$  asociado a cada *CPE* indica la desviación de la idealidad. Cuando  $\alpha = 0$  el *CPE* se considera una resistencia pura y cuando  $\alpha = 1$  se considera un condensador puro. El valor de la capacitancia  $C$  asociada al elemento de fase constante se puede calcular a partir de los datos de  $R$ ,  $CPE$  y  $\alpha$  obtenidos con el software *Zview* a través de la expresión de Brug (ecuación 3.6).

$$C = CPE^{1/\alpha} \cdot R^{(1-\alpha)/\alpha} \quad (3.6)$$

#### 4. Producción de hidrógeno mediante fotoelectrólisis del agua

Durante el ensayo de densidad de corriente frente al potencial aplicado (apartado 3.2 del presente capítulo) se produce la formación de hidrógeno gaseoso en el cátodo mediante la fotoelectrólisis del agua. El proceso de formación de hidrógeno que tiene lugar en la celda fotoelectroquímica en la que se llevaron a cabo estos ensayos (véase el apartado 3.1 del presente capítulo) se ha esquematizado en la Figura 3.18. Cuando el fotoánodo de ZnO se encuentra bajo condiciones de iluminación, absorbe fotones de energía mayor al valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) con la subsecuente formación de pares electrón/hueco. Cuando el potencial aplicado provoca un campo eléctrico suficiente para que se produzca la separación efectiva de los pares electrón/hueco, los huecos fotogenerados se dirigen hacia la interfase ZnO/electrolito y participan en la oxidación del electrolito acuoso. Los electrones fotogenerados se dirigen hacia el contacto trasero y son transportados hacia el cátodo a través de un circuito generando una corriente  $i$ . En el cátodo, los electrones participan en la reducción del agua para formar hidrógeno gaseoso.



**Figura 3.18.** Esquema del proceso de producción de hidrógeno mediante la fotoelectrólisis del agua que tiene lugar en la celda fotoelectroquímica empleada durante los ensayos.

La densidad de corriente registrada durante los ensayos se relaciona con la producción de hidrógeno mediante las leyes de Faraday. Así, los moles de hidrógeno teóricos ( $nH_2$ ) que se forman en el cátodo de la celda fotoelectroquímica durante los ensayos se pueden calcular mediante la ecuación 3.7 [21,22].

$$nH_2 = \frac{Q}{e^- \cdot F} = \frac{I \cdot t}{e^- \cdot F} = \frac{i \cdot A \cdot t}{e^- \cdot F} \quad (3.7)$$

donde  $i$  es la densidad de fotocorriente registrada,  $A$  es el área del fotoánodo de ZnO,  $t$  es el tiempo,  $e^-$  es el número de electrones intercambiados (2, para el hidrógeno) y  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/mol).



## 5. Bibliografía

- [1] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, Formation of ZnO nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.035>.
- [2] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and thermal treatment, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 226 (2017) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.003>.
- [3] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. <https://doi.org/10.1039/c6ra18747a>.
- [4] J. Park, K. Kim, J. Choi, Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1370–1375. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.04.015>.
- [5] C.F. Mah, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan, Rapid Formation and Evolution of Anodized-Zn Nanostructures in NaHCO<sub>3</sub> Solution, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) M105–M112. <https://doi.org/10.1149/2.0061610jss>.
- [6] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning electron microscopy and x-ray

- microanalysis, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [7] N. Brodusch, H. Demers, R. Gauvin, *Field Emission Scanning Electron Microscopy. New Perspectives for Materials Characterization*, Springer, 2018.
- [8] R. García, R. Pérez, *Dynamic Atomic Force Microscopy Methods*, *Surf. Sci. Rep.* 47 (2002) 197–301. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00077-8).
- [9] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic force microscope*, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [10] L. Dixit, D.L. Gerrard, H.J. Bowley, *Laser Raman Spectra of Transition Metal Oxides and Catalysts*, *Appl. Spectrosc. Rev.* 22 (1986) 189–249. <https://doi.org/10.1080/05704928608070178>.
- [11] M.E. Aparicio-Ceja, G.G. Carbajal-Arizaga, *Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias*, *Mundo Nano.* 3 (2010) 2.
- [12] M.P. Seah, D. Briggs, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. John Wiley and Sons, R.U, 1990.
- [13] S. Feliu, *Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales*, *Rev. Metal. Madrid.* 29 (1993) 307–319.
- [14] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas

- Granados, J. García Antón, La interfase semiconductor/electrolito en el equilibrio, in: Principios de Fotoelectroquímica, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 35–64.
- [15] J. González Velasco, Electroquímica con electrodos semiconductores, in: Fotoelectroquímica Semicond. Su Apl. a La Conversión y Almac. Energía Sol., Editorial Reverté, Barcelona, 2015: pp. 159–333.
- [16] Q. Zhang, Y. Huang, S. Peng, Y. Zhang, Z. Shen, J. Ji Cao, W. Ho, S.C. Lee, D.Y.H. Pui, Perovskite LaFeO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> composite for synergistically enhanced NO removal under visible light excitation, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 346–357. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.052>.
- [17] W.H. Leng, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Investigation of the kinetics of a TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15008–15023. <https://doi.org/10.1021/jp051821z>.
- [18] A.S. Bandarenka, Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy, *Analyst.* 138 (2013) 5540–5554. <https://doi.org/10.1039/c3an00791j>.
- [19] F.J. Günter, J.B. Habedank, D. Schreiner, T. Neuwirth, R. Gilles, G. Reinhart, Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Measurement Method for the Wetting

- Degree of Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A3249–A3256. <https://doi.org/10.1149/2.0081814jes>.
- [20] N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Butler, J.R. Macdonald, W.B. Johnson, W.L. Worrell, G.A. Niklasson, S. Malmgren, M. Strømme, S.K. Sundaram, M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald, G.R. Engelhardt, E. Barsoukov, B.E. Conway, W.G. Pell, N. Wagner, C.M. Roland, R.S. Eisenberg, Applications of Impedance Spectroscopy, *Impedance Spectrosc.* (2018) 175–478. <https://doi.org/10.1002/9781119381860.ch4>.
- [21] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [22] B. Alotaibi, M. Harati, S. Fan, S. Zhao, H.P.T. Nguyen, M.G. Kibria, Z. Mi, High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode, *Nanotechnology.* 24 (2013) 2–7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175401>.

# Capítulo 4

---

## Resultados y discusión



# Sección primera

## ZnO nanostructures: Synthesis by anodization and Applications in Photoelectrocatalysis

P. Batista-Grau <sup>a</sup>, R. Sánchez-Tovar <sup>b</sup>, R.M. Fernández-Domene <sup>b</sup>,  
J. García-Antón <sup>a</sup>.

**Reviews in Chemical Engineering (aceptado para  
publicación).**

<sup>a</sup> *Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain. \* jgarciaa@iqn.upv.es*

<sup>b</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Av de les Universitats, s/n, 46100 Burjassot, Spain.*

## **Abstract**

Solar energy is a clean and abundant energy source. In a photoelectrochemical cell (PEC), energy from sunlight is captured and converted into electric power, chemical fuels such as hydrogen or employed to degrade organic pollutants, inter alia. ZnO is a promising material for photoelectrocatalysis due to its remarkable properties. The aim of this review is to perform an exhaustive revision of nanostructured ZnO synthesis by electrochemical anodization in order to control surface characteristics of this material through anodization parameters such as electrolyte type and concentration, potential, time, temperature, stirring and post-treatment. Finally, application of ZnO nanostructures is overviewed to observe how surface characteristics affected the ZnO photoelectrocatalytic performance.

**Keywords:** ZnO nanostructures, anodization, size, morphology, photoelectrocatalyst.

**Word count number:** 15708



## **1. Introduction**

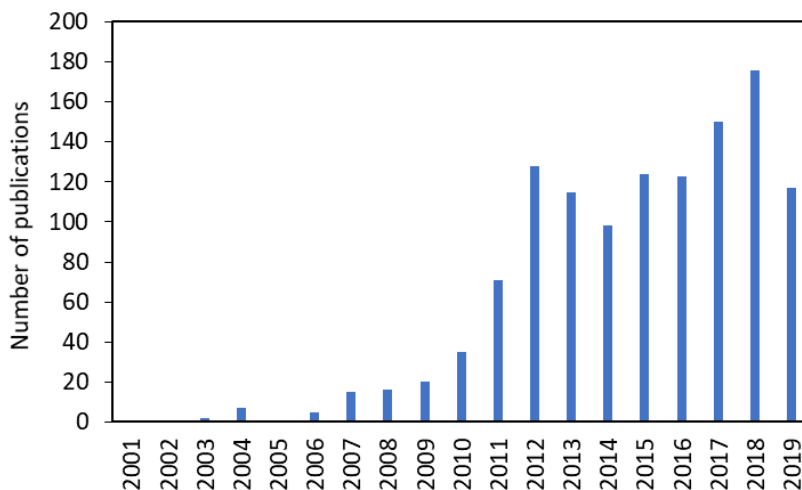
Fossil fuels dependence together with the estimated increase in world energy consumption [1] and the impact of fossil fuel on global warming and climate change lead to the development of renewable energy sources. Solar energy is an abundant clean energy source: the energy that strikes the earth's surface in one hour is higher than the energy consumed by human activity in an entire year [2]. In this sense, photoelectrocatalysis is an interesting field since photons from solar energy source subsequent produce oxidation and/or reduction reactions on the surface of the photocatalyst that are responsible for different processes. As a result of these processes, photoelectrocatalysis is used, among other applications, to produce energy in dye sensitize solar cells (DSSCs), hydrogen by water splitting and to degrade persistent and toxic organic compounds in water.

Photocatalysts could be divided in two groups: on the one hand, semiconductors including metal oxides, nitrides, or sulfides and on the other hand, metal nanoparticles that possess localized surface plasmon resonance (LSPR) [3]. Usually, metals presenting strong LSPR are noble metals that are highly expensive which limits their extensive industrial application [3]. In contrast, semiconductor materials are usually relatively low-cost [3]. and are extensively studied as photocatalyst due to several properties that make them very suitable for light harvesting [4].

In the last decades titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has been the most significant material studied for photoelectrocatalysis [5]. However,

alternative materials such zinc oxide (ZnO), iron (III) oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) have been studied as photocatalysts in diverse processes in the past few years [6–13]. Particularly, ZnO interest as photocatalyst has been increased in the last decade. This is reflected in the increase in the number of scientific publications that have sharply grown from 2010 (see Figure 1). Part of the interest in ZnO is owing to its promising properties, such its wide direct band gap of 3.37 eV [14–17], very similar to  $\text{TiO}_2$ , higher electron diffusivity than  $\text{TiO}_2$  [18] and high electron mobility, from 10 to 100 higher than  $\text{TiO}_2$  [19] which facilitate electron transport and reduce recombination rate. In addition, ZnO is easy to grow [20], biologically compatible [21], environmental-friendly [21] and relatively low-cost, cheaper compared to  $\text{TiO}_2$  [5,22].

One strategy to enhance photoelectrocatalytic performance of semiconductors is nanostructuring [23]. Nanostructured morphology increases the specific surface area with the subsequent enhancement of the active area that absorbs light [19] and the amount of photo-generated charge carriers [23]. In addition, it decreases recombination since the diffusion path lengths for the charge carriers are shorter [19]. Finally, small size could increase activity of the semiconductor photocatalyst due to the appearance of quantum confinement effects [24]. In particular, ZnO presents these effects in particles sizes below 6 nm while in most metal oxides an excessively small particle size, minor than 2-3 nm, is required to induce them [25]. Likewise, surface characteristic such as defects, type of nanostructured morphology and size play a fundamental role in ZnO photoelectrochemical behavior [26,27]. Thus, control of these ZnO surface characteristics is crucial in materials science development.



**Figure 1.** Number of scientific publications containing ZnO and photocatalyst sorted by year. Data collected from Scopus.

Surface characteristics of the ZnO could be easily designed by its synthesis through electrochemical anodization. In general, this technique presents the advantage of offering greater control of the ZnO size and morphology than vapor phase methods. Besides, in contrast with vapor phase synthesis, anodization presents the advantages of low-cost set-ups, simplicity and being unnecessary noble catalysts, low pressures and high temperatures [28]. On the other hand, the synthesis through anodization is usually faster than through other methods included in liquid phase methods. In addition, preparation of a substrate (to grow the ZnO nanostructures) is usually required in the synthesis using liquid phase methods. Conversely, in the synthesis of ZnO nanostructures through electrochemical anodization the metallic zinc act as a substrate which has no more requirements than to be polished and cleaned. For all these reasons, electrochemical anodization constitutes a non-expensive, simple, fast

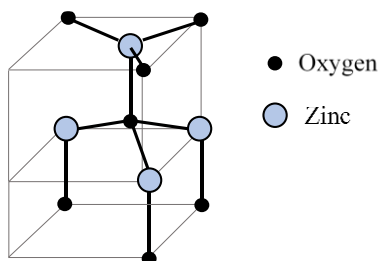
and effective method to synthesize ZnO for applications in which surface characteristics play a fundamental role, such as photoelectrocatalytic applications.

The present work focusses on reviewing the formation of nanostructured ZnO materials and its application as photocatalysts. For this purpose, at first main properties of ZnO will be discussed. Since ZnO can be obtained in a great variety of nanostructures depending on the methods of synthesis and conditions, an overview of the main synthesis methods for ZnO nanostructuring will be performed. In particular, electrochemical anodization and influence of anodization parameters in the formation of the ZnO nanostructures will be exhaustively review in order to summarize the main conclusions achieved in nanostructured ZnO controlled design. Finally, application of ZnO nanostructures as photoanodes, short fundamentals and overview, will be discussed including ZnO application in dye sensitized solar cells, photoelectrochemical water splitting and degradation of organic pollutants.

## **2. ZnO properties**

ZnO is an n-type semiconductor material [29] of the II-VI family. It can crystallize presenting the structures of zinc blende, sodium chloride and hexagonal wurtzite. At room temperature, the most thermodynamically stable crystalline structure that ZnO presents is hexagonal wurtzite. However, the zinc blende structure can be obtained by growing ZnO on cubic crystalline structure substrates, while the NaCl structure can be obtained at relatively high pressures [30].

The wurtzite structure (Figure 2) has a hexagonal unit cell in which each oxygen atom (from group II) is surrounded by four zinc atoms (from group IV) and vice versa being coordinated at the corners of a tetrahedron. The wurtzite crystal structure of ZnO belongs to the space group  $C_{6v}^4$  or  $P6_3mc$ .



**Figure 2.** ZnO wurtzite crystal structure.

In addition, ZnO has a wide bandgap energy of 3.44 eV at low temperatures and 3.37 eV at room temperature [31]. Thus, it absorbs photons with a wavelength lower than 368 nm, corresponding to the UV region of the solar spectrum.

The position of its energy bands allows the decomposition of water by photoelectrocatalysis and the formation of hydrogen. One drawback of ZnO is that it is not resistant to corrosion and photo-corrosion in acidic media [19], so this type of electrolyte cannot be employed with this material. However, this is solved by using an alkaline electrolyte.

The conductive properties of ZnO are due to defects in its structure. The point defects that form in the crystalline structure of ZnO are oxygen vacancies and interstitial zinc atoms. These defects constitute electron donor centers lifting the Fermi energy close to the

conduction band edge and giving ZnO nanostructures an n-type semiconducting behavior. It is essential to know these characteristics, since electronic and photocatalytic properties of ZnO can be controlled through the control of these surface defects. The most studied ZnO defect is probably oxygen vacancies,  $V_O$  [32]. It has been reported that ZnO with high  $V_O$  presented a bandgap narrowing and, therefore, an increase in light absorption in concordance with higher photocurrent response when irradiated with visible light [33]. Some pathways to introduce these defects have been described in the literature depending on the synthesis method and conditions [33]. One effective strategy to induce the creation of oxygen vacancies is carrying out the post-treatment of the as-anodized samples under oxygen-deficient conditions [32]. Therefore, annealing of the samples in inert atmospheres (He,  $N_2$ , Ar) or vacuum lead to the formation of ZnO with a richer concentration of  $V_O$ . Moreover, the concentration of vacancies could be also modified annealing the nanostructures in air atmosphere. In this line, it was reported that  $V_O$  in the ZnO samples decreased when the samples were annealed at higher temperature [33]. However, ZnO structural defects can also act as recombination centers reducing photoelectrochemical performance.

Another important characteristic of ZnO is the high mobility of charge carriers. For ZnO single crystal an electron mobility of  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and a hole mobility of  $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  has been reported [25]. Due to a higher charge transfer, high charge carriers mobility reduce electron-hole pairs recombination, which is an important feature in a photoelectrocatalytic process.

In addition, enhancement of photoelectrocatalytic activity of ZnO materials could be achieved through nanostructuring design strategy. In this sense, photomodulation measurements established that electron transport in nanorods was tens to hundreds of times faster than in nanoparticles [34]. An important characteristic of ZnO is that it presents anisotropic growth [35] and it is very versatile. Thus, it can be easily obtained in various nanostructured morphologies that significantly affect its properties [26].

### **3. Synthesis methods**

Nanostructured ZnO have been synthesized using both vapor and liquid-phase-based methods. In the following section a small overview of the most common synthesis methods will be performed. In particular, a deeper review of the electrochemical anodization method for the synthesis of ZnO nanostructures will be carried out. Additionally, the different anodization conditions reported in the literature and its influence on the synthesis of ZnO nanostructures will be deeply analyzed.

#### **3.1. Vapor-phase methods**

The vapor phase synthesis includes a broad spectrum of material synthesis techniques. In general, it begins with the evaporation of a precursor material followed by rapid cooling to form the nanostructures on a substrate (deposition) [36–38]. These methods are classified mainly by the nucleation and growth mechanism including physical or chemical reactions and the energy source used to evaporate the materials [39]. In this way, within vapor phase methods depending on

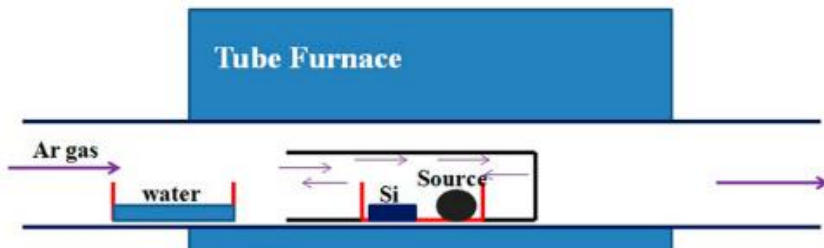
the nucleation and growth mechanism it could be distinguished between physical and chemical vapor deposition techniques. Thus, sputtering [40], thermal evaporation [41], pulsed laser deposition (PLD) [42], electron beam deposition (EBPVD) [43] and cathodic arc deposition (Arc-PVD) [44] are common physical vapor deposition techniques and aerosol pyrolysis deposition (spray pyrolysis) [45,46] and organometallic chemical vapor deposition (OMCVD) [47] common chemical vapor deposition techniques. In general, the techniques included in vapor-phase synthesis employ expensive set-ups and costly environmental conditions, such as the use of noble catalyst, high temperature (500-1400 °C) and low pressure [26].

For example, ZnO nanostructures were synthesized by Li et al. [48] by means of water-assisted **physical vapor deposition** method using metallic zinc powders (purity 99.99 %) as the material source and an Au-silicon substrate that was previously prepared by sputtering. Experimental set-up is schematized in Figure 3. Ar gas was used as carrier flow and water vapor was placed inside de furnace where the process took place for providing the required oxygen for ZnO. The system was vacuumed by a mechanical pump to KPa level, and then was heated up until 730 °C (rate of 20 °C/min) keeping this temperature for 40 min. Zn powder source was gradually vaporized and then diffused to the substrate. Finally, the ZnO nanostructures were deposited on the silicon substrate following vapor–liquid–solid growth mechanism in which Au nanoparticles on the Si substrate surface acted as catalysts.

Similarly, Biroju and Giri [49] synthesized hybrid ZnO nanorods/nanowires through **chemical vapor deposition** technique.



Previously, graphene substrate was prepared by chemical vapor deposition on copper that afterwards was transferred to Si/SiO<sub>2</sub> and quartz substrates. Subsequently, Au film catalyst film was deposited on the substrates by radio frequency (RF) magnetron sputtering. Some of the Au-coated substrates were annealed at 600 °C in an Ar atmosphere. Activated zinc powder (purity 99.9 %) source material was placed at the center of the quartz furnace. Initially the system was pumped down to 10<sup>-3</sup> mbar. Substrate temperature was 540 °C and the furnace was heated up until 550 °C using Ar gas as carrier. When the furnace achieved 550 °C oxygen gas was introduced in the system and the pressure was kept at 1.4 mbar during growth time (50 min). After this time, the furnace was cooled down to room temperature and ZnO nanorods/nanowires were formed at the substrate. Some of the ZnO samples were annealed at 500 or 700 °C under high vacuum for 2 h or Ar atmosphere for 1 h.



**Figure 3.** Schematic illustration of ZnO nanostructures fabrication by water-assisted physical vapor deposition. Reproduced from [48].

### 3.2. Liquid-phase methods

Liquid phase synthesis (LPS) has emerged as one of the most important synthesis methods due to its many advantages. These

advantages include better control of chemical composition/stoichiometry, morphology and size distribution, easy surface modification, low production cost, scalability, and the use of low temperatures. Therefore, LPS usually offers greater control of material morphology compared to vapor phase methods. Over the years, various liquid phase synthesis routes have been developed for the synthesis of nanostructured metal oxides. Among them, solution-based growth techniques [50], chemical bath deposition [51,52], sol-gel methods [53], hydrothermal [54], autocombustion methods [55] and electrochemical anodization [19] have proven to be very effective while growing ZnO nanostructures.

The **sol-gel method** is a widely studied liquid phase chemical technique for the synthesis of nanostructured materials. This method begins with the formation of a stable precursor solution (sol), typically of metal alkoxides and chlorides, which through various hydrolysis and condensation reactions forms a colloidal dispersion in a network (gel). Subsequently, the sol-gel is dehydrated, sintered and calcined to obtain the nanostructured metal oxide [38]. For instance, Yue et al. [53] synthesized ZnO nanotubes by sol-gel method. Firstly, porous alumina substrates used as growing template were prepared by two step anodization at 40 V and at 5 °C in oxalic acid aqueous electrolyte for 2 h (first anodization) and 15 min (second anodization), preceded by thermal annealing of the aluminum foils at 500 °C for 5 h. In the sol-gel process, equimolar zinc acetate and diethanolamine were dissolved in ethanol and stirred at room temperature until obtaining a clear uniform sol. The alumina substrate was immersed for 30 min in the sol and then was dried in air. Subsequently, the alumina substrate with the embedded sol was annealed at 500 °C for 2 h. As a result,

ZnO nanotubes (70 nm diameter) were formed on the alumina template.

On the other hand, **hydrothermal** is a technique in which the synthesis of the ZnO materials is produced by heterogeneous reactions in aqueous solution under temperature and pressure conditions higher than ambient. For this, a mixture of precursors is introduced into a sealed stainless steel autoclave and heated above the boiling point of water generating a drastic increase in the pressure of the system [38]. The nucleation and growth of the ZnO nanostructures is generally carried out for several hours. As an example, Marlinda et al. [54] synthesized ZnO nanostructures with different morphologies (baton, star, flower and rod) through hydrothermal method. In this sense, a zinc acetate dihydrate (zinc ions 0.1 M) and ammonia aqueous solution was prepared adjusting pH from 9 to 12 with NaOH 0.1 M while solution was stirred at 60 °C. The mixture was introduced then in an autoclave at 180 °C for 24 hours where the chemical reactions involved in the ZnO formation took place. Since a conductive substrate is required for photoelectrochemical applications, ZnO nanostructures had to be placed in a modified DRP-110 screen-printed carbon electrodes (SPCEs).

Finally, **chemical bath deposition** is based on the formation of the ZnO by deposition on a substrate which is immersed in dilute solutions of zinc ions and hydroxide ions source [56]. The resulting ZnO characteristics are strongly dependent upon the deposition temperature, pH, reagents, substrate, post-treatment annealing temperature, etc [52,57]. In this context, Rosli et al. [51] synthesized ZnO nanostructures by chemical bath deposition using zinc nitrate

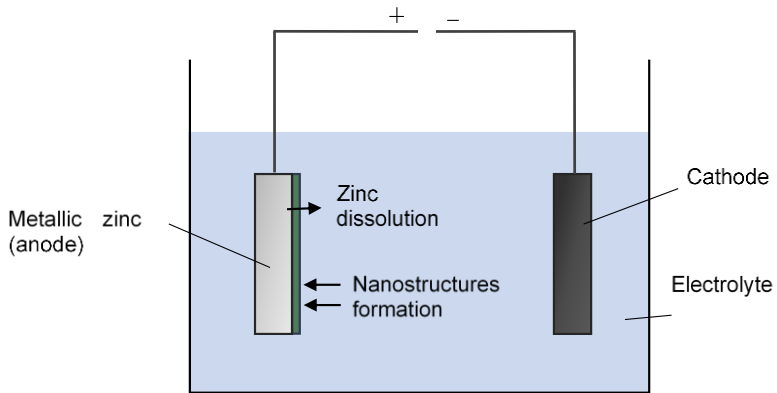
( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and HMTA ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) as reagents. Prior to deposition, glass substrates were coated with ZnO seed layer using RF magnetron sputtering and were thermal annealed at 400 °C for 1 hour. For the chemical bath deposition process, firstly, a solution with each reagent (zinc nitrate and HMTA) was prepared. Secondly, both solutions were mixed in 1:1 volume in a beaker and prepared substrates were vertically immersed. Then, the beaker was heated in an oven at 96 °C for 3 hours to grow the nanostructures. After this, the samples were washed with distilled water and dried by nitrogen blow. Finally, the samples were thermal annealed at 400 °C for 1 hour.

### 3.3. Electrochemical anodization

Electrochemical anodization of metals has been employed in industry as a surface treatment technique to provide resistance against uncontrolled oxidation, abrasion and corrosion [58]. This technique consists of an electrolytic passivation commonly employed for increasing the thickness of the natural oxide layer on the surface of valve metals [59]. Even if anodization has been developed for a long time, it was in the 1990s when the potential of this technique was discovered to fabricate highly ordered nanostructures by optimizing anodization conditions [60]. During electrochemical anodization, a constant voltage or current is applied between the anode and the cathode of an electrochemical cell (Figure 4), both immersed in an electrolyte. Electrode reactions occurring on the surface combined with ion diffusion lead to the formation of an oxide layer on it [61]. In contrast with other synthesis techniques that require high energy, temperature, pressure or long times, electrochemical anodization is a relatively low-cost [22,26,62], rapid [63] and effective method to

produce ZnO nanostructures under mild conditions [19], allowing large-scale synthesis [22,63]. Besides, the growth of the nanostructures takes place directly on the metallic zinc substrate anode, that would act as the metallic back contact of the ZnO electrode [64,65], which is required for its application as photocatalyst. That would reduce recombination reactions that take place on the union ZnO-metallic substrate and decrease cell efficiency. Additionally, the anodic oxidation of zinc is a technique that offers great controllability, since by adjusting anodization parameters the growth and formation of the ZnO nanostructures can be modified. Thus, the precise control of the anodization conditions leads to the formation of ZnO nanostructures with a desired size and morphology. These morphological characteristics have a great influence on its properties [26,27] and represent a very important feature on the material design for specific applications, such as photoelectrocatalysis [27].

According to this, in the last years several authors have studied different parameters during anodization of zinc and their effect on the size and the morphology of the synthesized ZnO nanostructures with the aim of controlling nanostructures formation and properties. These works are summarized in Table 1.



**Figure 4.** Schematic representation of anodization set-up.

**Table 1.** Summary of the ZnO nanostructures synthesized by electrochemical anodization in the literature.

<b>Morphology</b>	<b>Electrolyte</b>	<b>Anodization conditions</b>	<b>Post-treatment</b>	<b>Reference</b>
ZnO nanoneedles <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: 550-560 nm</li> <li>▪ Diameter: 10-15 nm (tip); 50-60 nm (base)</li> </ul>	Zincate ( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ) saturated aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Si substrate</li> <li>▪ Current density: 0.067-1.5 mA/cm<sup>2</sup></li> <li>▪ Duration: 500-5000 s</li> <li>▪ Temperature: 20 °C</li> </ul>	–	[66]
ZnO stripes <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 800 nm size polygonal flakes</li> </ul>	0.2- 4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in ethanol solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 3-20 V</li> <li>▪ Duration: 1 hour</li> <li>▪ Stirring speed: 180 rpm</li> </ul>	–	[67]
Self-aligned and flower-like ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: 500, 700 nm</li> <li>▪ Diameter: 100 nm (base); sharp tip</li> </ul>	1- 6 M NaOH aqueous solution and study of the addition of Zn(NO <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Current density: 8.33 mA/ cm<sup>2</sup></li> <li>▪ Duration: 60 min (fixed); 15-60 min (variable)</li> <li>▪ Room temperature (25±1 °C)</li> </ul>	–	[68]

Capítulo 4- Sección primera

Morphology	Electrolyte	Anodization conditions	Post-treatment	Reference
ZnO nanodots, nanowires-like and nanoflakes <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Thickness: 30 nm</li> <li>▪ Size: 500 nm-1<math>\mu</math>m</li> </ul>	1 wt. % HF aqueous solution with 30 or 50 v.% methanol content	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 9.7-16.7 V</li> <li>▪ Duration: 30 s -30 min</li> </ul>	–	[26]
Flower-like ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: maximum 100 <math>\mu</math>m</li> <li>▪ Diameter: 100 nm</li> </ul>	5-50 mM KHCO <sub>3</sub> aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 5-50 V</li> <li>▪ Duration: 1 min- 4 hour</li> <li>▪ Temperature: -3 °C to 70 °C</li> </ul>	Thermal annealing: 250 ° C for 30 min in air	[69]



Resultados y discusión

Morphology	Electrolyte	Anodization conditions	Post-treatment	Reference
ZnO nanosheets and sunflower <ul style="list-style-type: none"> <li>Sheet thickness: 20 nm</li> <li>Sheet size: 20-50 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>Sunflower size: 400-500 <math>\mu\text{m}</math></li> </ul>	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0.2 M $\text{NH}_4\text{Cl}$ aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>Potential: 1 V</li> <li>Duration: 5-40 min</li> <li>Room temperature (<math>25 \pm 2</math> °C)</li> <li>Stirring</li> </ul>	Thermal annealing at 250 ° C for 2 h in Ar	[70]
ZnO nanosheets	Different aqueous solutions varying concentration: <ul style="list-style-type: none"> <li><math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math> and NaOH</li> <li><math>(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4</math></li> <li>NaOH</li> <li><math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> and NaOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Potential: 10 V</li> <li>Duration: 30, 60 and 90 min.</li> </ul>	Dried in oven overnight	[71]
ZnO nanosheets	50 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 12.5-37.5 mM NaOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>Potential: 5-15 V</li> <li>Duration: 90 min</li> <li>Stirring on/off</li> </ul>	Dried in oven overnight	[72]

Capítulo 4- Sección primera

Morphology	Electrolyte	Anodization conditions	Post-treatment	Reference
Flower-like ZnO nanowires	5 mM KHCO <sub>3</sub> aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V</li> <li>▪ Duration: 10-60 min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Drying: 80 °C</li> <li>▪ Thermal annealing: 300 °C for 3 h in air</li> </ul>	[73]
ZnO nanosheets and flower-like nanowires	0.1 and 1 M of different electrolytes: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ethanolic solutions of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaOH or HNO<sub>3</sub></li> <li>▪ KHCO<sub>3</sub> aqueous solution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 1 and 40 V</li> <li>▪ Duration: 1 min and 1 h</li> <li>▪ Temperature: 0 and 10 °C</li> </ul>	Thermal annealing in air at 200 or 300 °C for 2 hours	[74]
Flower-like ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: maximum 70 μm (function of anodization time)</li> </ul>	5 mM KHCO <sub>3</sub> aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Duration: 60- 600 s</li> </ul> Potentiostatic: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V</li> </ul> Galvanostatic: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Current density: 6.4 and 10 mA/ cm<sup>2</sup></li> </ul>	Drying at 80 °C	[75]

Resultados y discusión

Morphology	Electrolyte	Anodization conditions	Post-treatment	Reference
ZnO nanosheets of variable size	HF and water 1:10 volume	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 1-20 V</li> <li>▪ Duration: 1-10 min</li> </ul>	Thermal annealing at 400 °C for 2 h in air	[76,77] [78] [79] [80]
ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: 50-100 <math>\mu\text{m}</math></li> <li>▪ Diameter: 150-250 nm</li> </ul>	10-50 mM $\text{KHCO}_3$ aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V</li> <li>▪ Duration: 30 min</li> <li>▪ Room temperature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Drying: 65 °C for 45 min</li> <li>▪ Thermal annealing: 250 °C for 45 min</li> </ul>	[81]
ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: 14 <math>\mu\text{m}</math>.</li> <li>▪ Diameter: 180 nm</li> </ul>	5 mM $\text{KHCO}_3$ aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V</li> <li>▪ Duration: 50 min</li> <li>▪ Room temperature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Drying: 80 °C</li> <li>▪ Thermal annealing: 400 °C for 1 h in air</li> </ul>	[82]
Flower-like ZnO nanowires and hierarchical ZnO	0.05–0.20 M of $\text{KHCO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ or $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ aqueous solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 1-10 V</li> <li>▪ Duration: 1-120min</li> <li>▪ Temperature: 5-20 °C</li> <li>▪ Constant stirring</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Thermal annealing: 300 °C for 1 h in air (1 °C/min)</li> </ul> Hierarchical: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 24 h in deionized water and post-thermalannealing (300 °C for 1 h)</li> </ul>	[83] [84]

Capítulo 4- Sección primera

Morphology	Electrolyte	Anodization conditions	Post-treatment	Reference
ZnO nanosheets <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lateral dimension: 400 nm</li> <li>▪ Thickness: tens of nanometers</li> </ul>	1.0 M NaOH + 0.25 M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> aqueous solution	Three-electrode cell: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: -1 and -0.7 V vs. SCE</li> <li>▪ Duration: 1 h</li> <li>▪ Room temperature</li> </ul>	–	[22]
Flower-like ZnO nanowires	Mixture of 1-100 mM NaHCO <sub>3</sub> aqueous and ethanol solution in 10:1 volume	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 1-10 V</li> <li>▪ Duration: 1 s-30 min</li> </ul>	Thermal annealing at 250 °C for 1 h	[85]
Flower-like ZnO nanotubes, nanowires and hierarchical	50 mM KHCO <sub>3</sub> + 30 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aqueous solutions	Single and two-step anodization: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V, 5 V (second anodization)</li> <li>▪ Duration: 30 min, 10 min (second anodization)</li> <li>▪ Room temperature</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Drying 65 °C for 1h</li> <li>▪ Thermal annealing: 250 °C for 1 h in air (1 °C/min)</li> <li>▪ Water treatment: 24 h in deionized water</li> </ul>	[16]

Resultados y discusión

Morphology	Electrolyte	Anodization conditions	Post-treatment	Reference
Flower-like ZnO nanotubes and nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: 14 <math>\mu\text{m}</math>.</li> <li>▪ Tube diameter: 100-300 nm</li> <li>▪ Tube pore: 10-200 nm</li> </ul>	Two-step anodization <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ First: 6.8 mM <math>\text{NaHCO}_3</math> (aq.)</li> <li>▪ Second: 0.2 mM <math>\text{NaHCO}_3</math></li> </ul> Single-step anodization: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 6.8 mM <math>\text{NaHCO}_3</math> + 5.7 mM <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math> (aq.)</li> </ul>	Two-step anodization: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V (first), 20 V (second)</li> <li>▪ Duration: 10 min</li> </ul> Single-step anodization: <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V</li> <li>▪ Duration: 10 min</li> </ul>	Thermal annealing at 400 $^\circ\text{C}$ for 2 h in oxygen ambient	[86]
Flower-like ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: higher than 20 <math>\mu\text{m}</math>.</li> <li>▪ Diameter: 100-200 nm.</li> </ul>	5 mM $\text{NaHCO}_3$ (aq.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 10 V</li> <li>▪ Duration: 20 min</li> <li>▪ Room temperature</li> </ul>	Thermal annealing at 100-300 $^\circ\text{C}$ for 2h in air (2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	[62]
Flower-like ZnO nanowires <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Length: maximum 100 <math>\mu\text{m}</math>.</li> </ul>	5-50 mM $\text{NaHCO}_3$ + 5 mM $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Potential: 5-20 V</li> <li>▪ Duration: 1-30 min</li> <li>▪ Stirring: on/off</li> <li>▪ Room temperature</li> </ul>	Thermal annealing at 200 h for 2 h in air (2 $^\circ\text{C} / \text{min}$ )	[63]

Capítulo 4- Sección primera

<b>Morphology</b>	<b>Electrolyte</b>	<b>Anodization conditions</b>	<b>Post-treatment</b>	<b>Reference</b>
ZnO nanosheets	HF and water 1:10 volume.	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Potential: 5 V</li><li>▪ Duration: 6 min</li></ul>	Thermal annealing at 200-400 °C for 2 h in air	[87]
Flower-like ZnO nanowires	50 mM NaHCO <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Potential: 10 V</li><li>▪ Duration: 10 min</li><li>▪ Controlled hydrodynamic conditions: 0-5000 rpm</li><li>▪ Room temperature</li></ul>	Thermal annealing at 300 °C for 1h in air	[19]

Even when interaction between anodization parameters is relevant during nanostructures formation, the isolated variations of these parameters and its effect were reported in the literature. The main conclusions of these studies are described below.

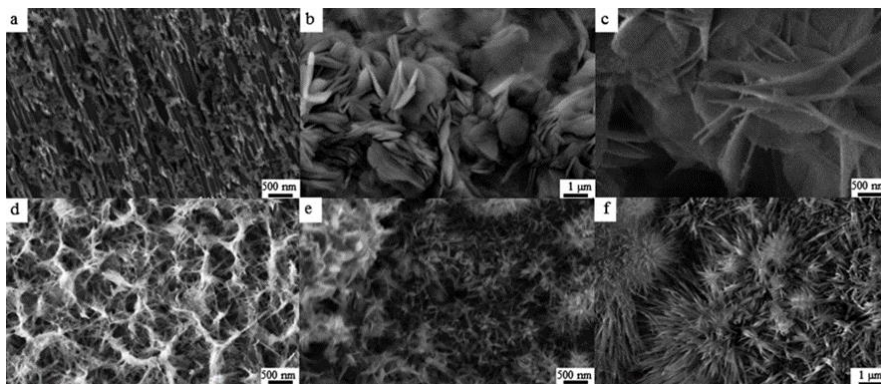
### **Electrolyte effect**

Both electrolyte composition and concentration have been reported in the literature.

#### Electrolyte composition

In general, electrolyte composition has a special impact on the ZnO nanostructures morphology. Since several names for one specific morphology were found in the literature, morphology names given by the authors will be not followed in the present section and same morphologies will be designed using the majority name.

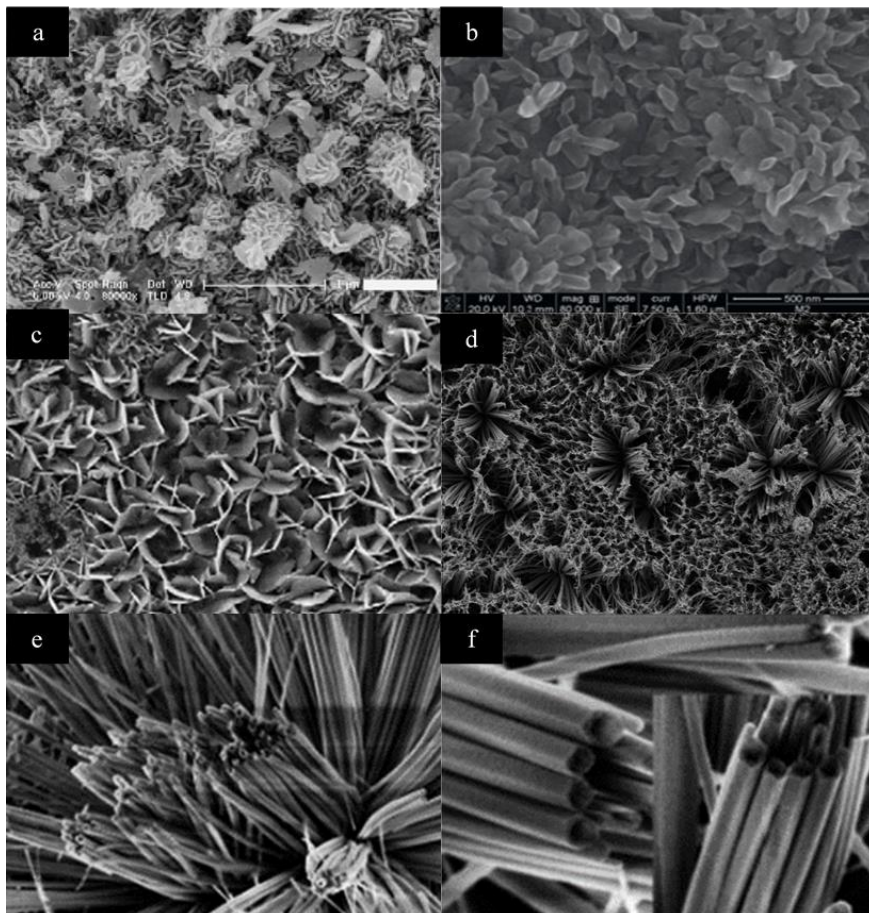
Ramirez Canon et al. [74] studied anodization of zinc in ethanolic solutions of 0.1 and 1 M of orthophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ ), oxalic acid ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ), and an aqueous solution of potassium bicarbonate ( $\text{KHCO}_3$ ). They found that electrolyte composition affected the ZnO nanostructures morphology (see Figure 5). Thus, “flake-like” nanostructures were formed using orthophosphoric acid while nanosheets were obtained in nitric and hydrochloric acid, interconnected nanowires were obtained for oxalic acid, and flower-like nanowires were formed in ethanolic sodium hydroxide and aqueous bicarbonate electrolytes, respectively.



**Figure 5.** SEM images of morphologies obtained with different electrolytes: (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , (b)  $\text{HNO}_3$ , (c)  $\text{HCl}$ , (d)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , (e)  $\text{NaOH}$  and (f)  $\text{KHCO}_3$ . Reproduced with permission from [74], © The Royal Society of Chemistry.

On the other hand, anodization of zinc in different electrolytes was found in the literature. Hence, formation of ZnO nanoflakes (Figure 6 a) was reported using 1 weight % HF, 30 or 50 volume % methanol aqueous electrolyte [26]. However, in HF and water solution 1:10 volume, ZnO nanorombs (Figure 6 b) were formed [76–78]. Similarly, Kim and Choi [67] performed zinc anodization in identical conditions (10 V, 1 hour) using as electrolyte 0.2 M sulfuric acid in water and in ethanol. Since oxide formation and dissolution of the oxide are restricted in ethanolic electrolyte, different morphologies were obtained in water and ethanol electrolytes. Thus, a stair-like morphology was observed in the former, while ZnO stripes were observed in the latter. Furthermore, ZnO nanosheets (Figure 6 c) were obtained in ammonium sulfate-based electrolytes:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [71], 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.2$  M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [70],  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$  [71,72]. Likewise, this kind of nanostructure was formed, as well, in 1 M  $\text{NaOH}$  and 0.25 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  [22].

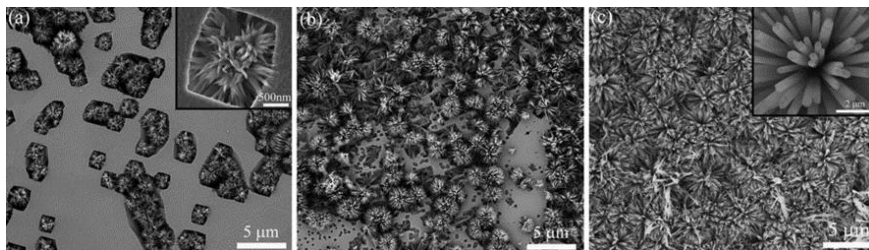




**Figure 6.** FESEM images of diverse ZnO nanostructured morphologies obtained by electrochemical anodization: (a) nanoflakes (reproduced with permission from [26], © Elsevier), (b) nanorombs (reproduced with permission from [76], © Elsevier), (c) nanosheets (reproduced with permission from [70], © Elsevier), (d) flower-like nanowires, (e) flower-like nanotubes and (f) nanotubes magnification (e and f reproduced with permission from [16], © The Royal Society of Chemistry 2016).

Additionally, formation of 1-D ZnO presenting flower-like nanowires (Figure 6d) were reported mainly in bicarbonate electrolytes ( $\text{NaHCO}_3$  or  $\text{KHCO}_3$ ). Anodization of zinc in these electrolytes has been the most

studied. The growth mechanism of ZnO nanostructures during anodization of zinc in bicarbonate solutions has been described in the literature [69,75,83,85] and is schematized in Figure 7. In the initial stages of anodization, dissolution of metallic zinc is produced with the subsequent formation of pits on the electrode surface. Then, the formation of nanowires starts with the formation of discrete nanoflowers of short wires growing radially from the same nucleation point, which occurs near to or within the pits, presumably due to the localized high concentration of  $Zn^{2+}$  ions (Figure 7a). The growth of the nanostructures continues with the increase of both the number and size of the wire nanoflowers (Figure 7b). When the surface of the electrode is crowded with nanoflowers, this produces the inhibition of the nanowires growth in the likely-parallel surface direction as a result of the proximity of nanoflowers overlapping and competing for the space. However, in the case of nanowires growing perpendicular to substrate, they can freely grow without impediments, expanding gradually until constituting uniform aligned nanowires instead of discrete nanoflower structures (Figure 7c). Miles et al. [83] observed that after some time of wire enlargement the formation of much widening hexagonal wires was produced over the existing nanowires film. Besides, they observed the formation of hierarchical thinner wires coming from the division of these wider hexagonal wires in the next steps of the nanostructures formation. On the other hand, Mah et al. [85] reported the distribution of the nanowires forming a network- like structure at high enough times of anodization (at 15 and 30 min in their experiments).



**Figure 7.** FESEM images of pits formation and nanoflower wires growth at (a) 20 s, (b) 50 s and (c) 2 min in  $\text{NaHCO}_3$  electrolyte. Reprinted from [85], © The Electrochemical Society. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.

The composition of the as-anodized nanostructures has been reported by several authors to be based on zinc hydroxides and hydroxycarbonates [62,63,69,85] that convert successfully to wurtzite ZnO after thermal annealing in air at temperatures higher than 150 °C [62].

Additionally, Faid and Allam [16] added 30 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to the anodization bicarbonate electrolyte (50 mM  $\text{NaHCO}_3$ ), which resulted in the formation of ZnO flower-like nanotubes (Figure 6e) structure instead of nanowires. Similarly, Katwal et al. [86] performed anodization in 6.8 mM  $\text{NaHCO}_3$  and 5.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  electrolyte and ZnO flower-like hybrid nanowires and nanotubes were formed during 10 min anodization at 10 V.

### Electrolyte concentration

In bicarbonate-based electrolytes, there is a broad consensus in the literature about the effect of bicarbonate (sodium or potassium) concentration. It was observed that when concentration was increased the growth rate of nanostructures also increased [83]. Thus, more

flowers of wires were originated at the initial stages, which lead to the formation of thicker layers and higher surface density of nanostructures [74]. Besides, it was elucidated that nanoflower size decreases with increasing concentration [74], increasing nanowires aspect-ratio. Nevertheless, Miles et al. [83] reported that sufficiently high  $\text{NaHCO}_3$  concentration (200 mM in their experiment) lead to fracturing and flaking of the electrode surface.

On the other hand, when anodization was performed in 0.1 M and 1 M of different electrolytes (ethanolic orthophosphoric acid, nitric acid, hydrochloric acid, oxalic acid, sodium hydroxide) it was determined that electrolyte concentration had an important impact on nanostructures size since involved a higher concentration of the zinc ion and a higher concentration of hydroxyls groups, which formed ZnO [74]. Consequently, higher concentrations lead to formation of denser nanostructures, and thus, thicker ZnO layers were obtained. Moreover, when the concentration of the electrolytes was increased higher surface density of nanostructures was achieved [74]. Likewise,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration (0.2– 4 M) in ethanol solution was studied [67]. It was found that when  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration increased, formation of larger gaps between the formed ZnO stripes occurred, achieving formation of dissolved stripes and craters at 4 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Stripes formation was attributed to rapid dissolution of ZnO by water coming from  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Therefore, increasing  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration lead to higher dissolution of formed ZnO. In addition, effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  concentration (25-75 mM) in 25 mM NaOH electrolyte during zinc anodization at 10 V for 90 minutes was studied by Goh et al. [71]. It was observed that at low concentration (25 mM) nanosheets formation was incomplete, while at 50 mM nanosheets were formed. Besides, when concentration was

increased until 75 mM dissolution of ZnO seemed to take place. That was explained with the possible formation of a zinc sulfate intermediate. Nevertheless, when  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and NaOH concentration was increased together to 1 M and 0.5 M, respectively, ZnO nanosheets were formed since even dissolution effect given by  $\text{SO}_2^{-4}$  species promoted dissolution,  $\text{OH}^-$  from NaOH promoted formation of ZnO, therefore these effects are canceled and ZnO nanosheets formation occurred [71]. Similarly, Farrukh et al. [88] studied the effect of NaOH concentration (12.5-37.5 mM) in 50mM  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  electrolyte during zinc anodization at 10 V for 90 min. They found that when NaOH concentration increased from 12.5 to 25 mM, the amount of nanosheets increased while size of the sheets decreased and empty spaces between them became smaller. Therefore, NaOH promoted nanostructures formation. Finally, at 37.5 mM of NaOH changes in the nanostructures morphology was produced.

### **Potential effect**

In bicarbonate electrolytes, it was reported that the increase on the anodization potential led to a major formation of pits and nanoflowers of wires at the initial stages due to a higher dissolution of zinc [85]. Moreover, the diameter of the nanoflowers was higher at higher voltages [85]. Likewise, the increase in the nanostructures growth rate (observed in the increment of the nanostructured film thickness) is reported while increasing potential [83] with the limitation that, depending on the other anodization parameters, a high enough voltage produced damages on the nanostructures surface. In this sense, Hu et al. [69] appreciated that elevated voltages (~40 V in their experiment) lead to generation of oxygen evolution gasses on the anode and

therefore to the crack and peeling of the surface. Thus, they established 10-20 V as the optimal anodization potential. Additionally, Ramirez-Canon et al. [74] observed the formation of dense nanostructures at higher potential and that anodization at 40 V produced the formation of linked structures between adjacent wires forming a network-like structure.

Similarly, anodization was performed in ethanolic 0.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  electrolyte for 1 hour at different potentials: 3, 10 and 20 V. It was found that, analogously to increasing sulfuric acid concentration, an increase in potential led to higher dissolution of ZnO and, therefore, to the creation of larger empty spaces between neighboring stripes [67]. In addition, in 50-50 vol.% methanol-water, 1 mass% HF electrolyte when the applied potential was increased from 9.7 to 16.7 V, zinc interstitial defects decreased, increasing crystallinity of the formed ZnO nanoflakes [26]. This was attributed to higher production of oxygen atoms when increasing voltage applied, and thus, to a higher chance to Zn atoms and oxygen atoms to collide [26]. Likewise, Farruk et al. [88] studied the effect of anodization potential (5,10 and 15 V) in ammonium sulfate and sodium hydroxide electrolytes. It was observed that size of the ZnO sheets increased when applied potential increased from 5 to 10 V. Nevertheless, at 15 V nanosheet size was almost the same. This was explained since heating produced by the anodic current lead to an increment in the local temperature. Thus, the chemical etching was increased under higher potential, counteracting the effect of increasing ZnO thickness layer. Moreover, anodization at 1 and 40 V in different ethanolic electrolytes was studied: ethanolic  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaOH}$  [74]. It was found, that, comparably to increased concentration, increased potential from 1 to 40 V led to

higher  $\text{Zn}^{+2}$  formation during anodization, and, consequently, higher growing rate of ZnO, resulting in denser nanostructures, especially for ZnO films produced in  $\text{HNO}_3$ , NaOH and HCl. Moreover, for  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  electrolytes anodization at 40 V resulted in formation of pits in the ZnO layer.

### **Time effect**

In bicarbonate electrolytes, as would be expected, a higher anodization time produced the enlargement of the nanowires and therefore, the increase of the nanowires length [69,73–75,83]. Besides, synthesized ZnO nanowires became thinner when time was increased [69,85]. Additionally, elevated anodization time (~ 60 min) resulted in the formation of network- like structures between wires [74].

In a mixed solution of methanol and water, 50-50 vol.% and 1 mass% HF electrolyte when anodization was performed at 9.7 V from 30 seconds to 30 minutes it was found that morphology of the nanostructures was dependent on anodization duration. Thus, short of irregular nanowires were formed at lower anodization times, while at 10 minutes formation of nanoflakes was produced and when time increased to 30 minutes, sort of nanodots were obtained [26]. Similarly, when anodization was performed in different ethanolic electrolytes ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , NaOH), the increase in anodization duration, in general, resulted in the formation of denser ZnO films, being more pronounced at higher electrolyte concentrations due to higher availability of zinc ions [74]. Moreover, effect of anodization duration from 5 to 40 minutes was also investigated in 200 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and 200 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  under 1V [70]. It was found that at 10

minutes of anodization the surface was completely covered by nanosheets. However, when time was increased to 20 and 40 minutes, structures similar to sunflower (400–500  $\mu\text{m}$  diameter) were formed due to oxygen bubbles accumulation [70]. Equally, anodization using different times (30, 60 and 90 minutes) at 10 V in a mixture of 50 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and 25 mM NaOH electrolyte was studied [71]. It was observed that at 30 min of anodization, the formation of the ZnO nanosheets structure was incomplete, while at 60 and 90 minutes ZnO nanosheets were completely formed. Besides, nanosheet size increased with anodization time, achieving more packed and uniform nanostructures at 90 minutes of anodization.

### **Temperature effect**

In bicarbonate electrolytes, several works studied temperature effect. Thus, at the initial stages of anodization it was reported that at higher temperatures it produced a major formation of pits was produced [69]. Furthermore, it was found that temperature during anodization had a strong effect on nanowires growth rate. In this line, Miles et al. [83] reported the increase of ~5 times the growth rate with the increase of the temperature in 15  $^{\circ}\text{C}$ . Besides, the increase in the growth rate was produced without causing damage to the nanostructured surface. However, Hu et. al [69] reported cracks and surface peel off at temperatures lower than 5  $^{\circ}\text{C}$ , while thicker nanowires were formed at 0  $^{\circ}\text{C}$  in comparison with those formed at 10  $^{\circ}\text{C}$  [74]. Additionally, when anodization was performed at near ambient temperatures (20  $^{\circ}\text{C}$ ) extremely high nanowire growth rates of 3.2 mm/min were reported, which was higher for  $\text{NaHCO}_3$  than for  $\text{KHCO}_3$  electrolyte [83].



On the other hand, anodization at 0 and 10 °C was studied for different ethanolic electrolytes: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NaOH [74]. It was found that influence on temperature was different for the distinct electrolytes. For instance, when anodization was carried out in HNO<sub>3</sub> electrolyte at 1 V and 0 °C, the amount of nanostructures per unit area was slightly increased, and nanostructures presented smaller sizes in comparison with these anodized at 10 °C in the same conditions [74]. Additionally, using HCl electrolyte, denser morphologies were achieved at 0 °C. Nevertheless, for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, temperature did not influence nanostructures formation.

### **Stirring effect**

In bicarbonate electrolytes, the effect of stirring was studied for several authors. Zaraska et al. [63] observed ~2 times nanowires growth ratio when stirring during anodization at 10 V in 5 mM NaHCO<sub>3</sub> electrolyte, while Hu et. al [69] reported that stirring was unnecessary. That suggests the importance of controlling rotation speed during anodization. Experiments of anodization under controlled hydrodynamic conditions (from 0 to 5000 rpm) by stirring the electrode reported the formation of thinner nanowires when rotation speed was increased [19]. Besides, controlled rotation speed prevented the formation of cracks on the electrode surface, which were observed in the samples anodized at stagnant conditions [19].

On the other hand, effect of stirring during formation of ZnO nanosheets in ammonium sulfide and sodium hydroxide was evaluated [71,88]. Results showed that stirring led to more uniform nanosheets formation [88]. Besides, nanosheets were smaller in size [71]. This

was explained even since  $\text{OH}^-$  are well distributed, the ZnO formed redissolved due to stirring and inhibited larger nanosheets growing [71].

### **Post-treatment effect**

Ramirez-Canon et al. [74] performed anodization in different ethanolic solutions ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{NaOH}$ ) and  $\text{KHCO}_3$  aqueous solution. X-ray diffraction analysis of the as anodized samples after anodization showed that they presented a mixture of amorphous and crystalline ZnO. However, thermal annealing treatment carried out at 200 or 300 °C for 1 hour resulted in increasing crystallinity of the ZnO nanostructures [74]. On the other hand, post thermal annealing from 200 to 400 °C for 2 hours in air was carried out for samples anodized in 1:10 volume mixture of HF acid and deionized water [87]. This work revealed that ZnO crystal size and crystallinity phase incremented when increased annealing temperature. Additionally, it was observed that at 360-400 °C oxygen interstitials appeared. These interstitials, which were the dominated acceptor defects, were the responsible for creating zinc vacancies.

Additionally, the study of the thermal annealing of the samples anodized in 5 mM  $\text{NaHCO}_3$  electrolyte at 10 V was carried out between 100 and 300 °C [62]. This work suggested that thermal treatment at 100 °C was not sufficient to achieve conversion of the as-anodized samples to ZnO. Moreover, it was determined that conversion to ZnO wurtzite structure was produced by thermal annealing above 150 °C. Besides, crystallinity of the samples increased with increasing thermal annealing temperature, which was confirmed with the gradual increase

of the ZnO crystal size. However, optical band gap energy (eV) of the annealed ZnO was not affected by temperature [62].

In general, in investigations in which thermal annealing was not performed, ZnO nanostructures mostly amorphous [67], with poor crystal quality [26] and many structural defects [67,89] were formed. However, several investigations [16,19,63,69,70,73] demonstrate that thermal annealing (between 250-400 °C) resulted in the formation of ZnO wurtzite structure with good crystallinity.

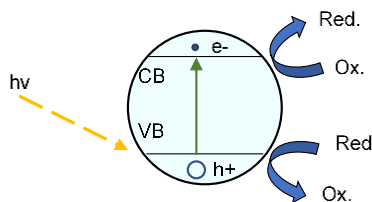
Finally, some other works reported the effect of water treatment in ZnO nanostructures anodized in bicarbonate electrolytes [16,83]. Water treatment was carried out immersing the annealed ZnO nanostructures in deionized water for 24 h followed by thermal annealing. Results showed that this treatment resulted in the morphology conversion of ZnO nanowires to hierarchical nanostructures [16,83].

### **Two-step anodization effect**

Flower-like nanotubes structure was achieved by two-step anodization of zinc in bicarbonate electrolytes. On the one hand, applying 10 V for 30 min followed by 5 V for 10 min in 50 mM NaHCO<sub>3</sub> resulted in the formation of combined nanowires and nanotubes structure [16]. On the other hand, when anodization was performed at 10 V followed by a second anodization at 20 V in bicarbonate electrolytes [86] nanotubes structure was achieved.

## 4. Applications in photoelectrocatalysis

ZnO has been employed successfully as photocatalyst in many applications. In a photocatalytic process two phenomenon are involved: light absorption and further chemical reactions (Figure 8). Under illumination, the ZnO electrode absorbs photons with energy above the band gap. Hence, electrons from the valence band (VB) are excited to the conduction band (CB) with the subsequent generation of holes in the VB [90]. The photogenerated electron-hole pairs could experiment recombination or could be effectively separated and participate in redox reactions with the electrolyte. Consequently, the position of the conduction band and the valence band is related to the reduction and oxidation strength of the ZnO. Thus, ZnO conduction band edge must be higher than the reduction potential of the reaction and valence band edge must be lower than the oxidation potential.



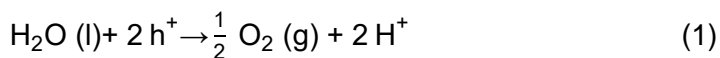
**Figure 8.** Schematized representation of a photocatalytic process in which electrons in the conduction band reduce the electrolyte and holes in the valence band oxidize the electrolyte. “Red.” means to the reduced electrolyte and “Ox.” to the oxidized electrolyte.

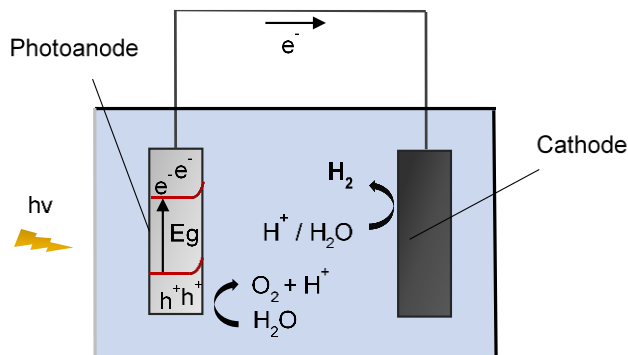
As a result of potential differences between the ZnO surface and the bulk an electric field is generated, which is responsible for electron-

hole pairs separation. However, in a photoelectrocatalytic process an external bias is applied in order to improve charge carrier separation, providing enough voltage to carry out the reaction and/or overcome the slow kinetics.

#### 4.1. Photoelectrochemical water splitting

A simple configuration of a photoelectrochemical (PEC) cell for water splitting using a ZnO electrode consists of a ZnO photoanode and a metal cathode, both immersed in an aqueous electrolyte, as it is schematized in Figure 9. The fundament of the water splitting process is the conversion of solar energy to hydrogen. Thus, when the ZnO photoanode is under illumination, the absorption of photons is produced with the subsequent generation of electron-hole pairs [91]. With the assistance of an external bias, the photogenerated holes migrate to the photoanode surface and participate in oxygen evolution reaction (equation (1)), while the photogenerated electrons are driven through an external circuit to the cathode surface and participate in hydrogen evolution reaction (equation (2)) [92].





**Figure 9.** Schematized representation of a PEC for water splitting.

The solar-to hydrogen-energy conversion efficiency is calculated following equation (3), where  $J$  is the measured photocurrent density ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $V_{\text{bias}}$  is the applied external bias (V) and  $P_{\text{light}}$  is the incident light power. However,  $V_{\text{bias}}$  in equation (3) refers to the potential difference between working and counter electrode. Thus, this measurement in a three-electrode system in which a reference electrode is employed lead to error and should be avoided [25].

$$\eta = \frac{J (1.23 - V_{\text{bias}})}{P_{\text{light}}} \quad (3)$$

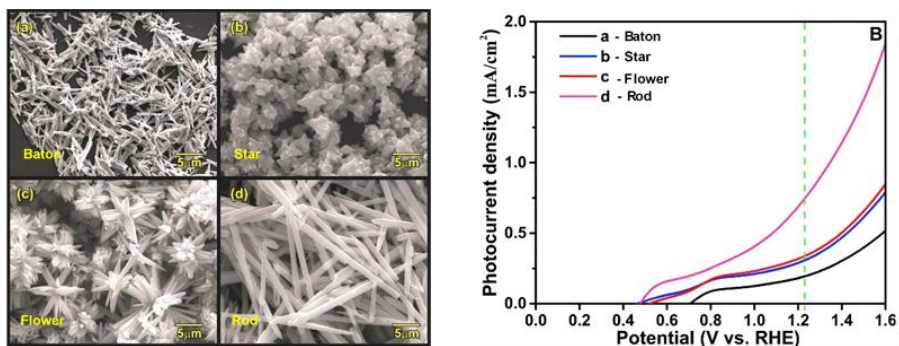
Fujishima and Honda [93] carried out for the first time photolysis of water in a photoelectrochemical cell using  $\text{TiO}_2$ . Wide band gap energy and appropriate position energy bands make ZnO materials good candidates to substitute  $\text{TiO}_2$  as photocatalyst for split water application in a photoelectrochemical cell. In this regard, Hernandez et al. [5] reported higher PEC performance for ZnO nanowires than for  $\text{TiO}_2$  nanotubes or nanoparticles.

Particularly, it was determined that ZnO as photoanode in a PEC cell showed higher performance in the nanostructured form [94,95]. Thus, several works in the literature reported the use of ZnO nanostructures as photoanodes for photoelectrochemical water splitting [22,54,96–98]. It is difficult to establish comparisons between efficiency of ZnO nanostructures in the literature, since different illuminations lamps, applied potential, electrolyte composition and pH have an impact in the photoelectrochemical performance. However, several works try to elucidate how PEC performance in water splitting is affected by ZnO nanostructures size and morphology, defect concentration and charge transfer properties.

For instance, Ahn et al. [96] observed a remarkably increase in PEC performance given by higher photocurrent values for ZnO nanocorals followed by nanorods while compact films presented the lowest values. Moreover, Huang et al. [22] found that ZnO nanowires had 1.9 higher photocurrent density than ZnO nanosheets. This fact was attributed to single crystalline, preferred (0 0 2) orientation, higher carrier concentration and lower charge transfer resistance. Similarly, when different morphology ZnO nanostructures (nanodisks, nanorods, nanowires and nanotubes) were compared, the best PEC performance was shown for the nanotubes, presenting the highest photocurrent density values. This was explained since inside tubular walls of this structure increase the area exposed to light, thus increasing light absorption compared to the other morphologies [98]. Likewise, Faid and Allam [16] investigated the photoelectrochemical performance of different ZnO nanotubes, nanowires/nanotubes, nanowires and hierarchical, presenting the ZnO nanotubes the highest photocurrent

density owing to their higher surface area and, thus, higher light harvesting.

In addition, Marlinda et al. [54] synthesize ZnO of baton, star, flower, and rod structures and compared their photoelectrochemical performance. Figure 10 show FESEM images of the ZnO different morphologies and their performance in PEC water splitting. As it can be observed, the highest photocurrent densities were reported for ZnO rod structure, followed by flower, star and baton structures. Besides, recombination lifetime of the different nanostructures was calculated from Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements, presenting the ZnO rod structure the highest recombination lifetime. That is indicative of a lower electron recombination and enhanced charge transfer, which was in concordance with the photocurrent density results during PEC water splitting. In this regard, enhance charge transfer along the longitudinal direction is characteristic from 1-D nanostructures (i.e. nanorods, nanowires or nanotubes) [99].



**Figure 10.** FESEM images of the ZnO nanostructures of different morphologies: (a) baton, (b) star, (c) flower, and (d) rod. (e) Photocurrent density versus applied potential of the different ZnO nanostructures. Reproduced with permission from [54], © Elsevier.



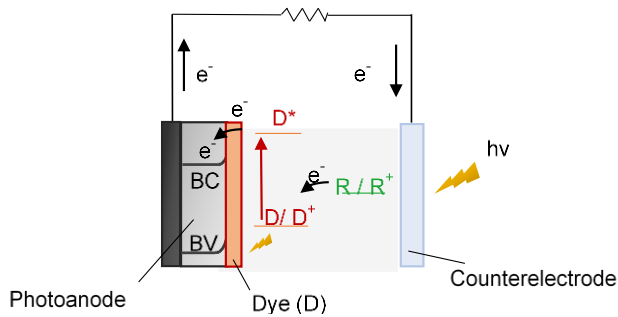
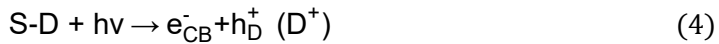
More recently, it was reported that ZnO nanostructures surface homogeneity and smaller wire diameter given by controlled hydrodynamic conditions during anodization lead to higher PEC water splitting performance [19] since nanowires presented high-aspect ratio. Finally, Hsu and Chen [100] studied ZnO nanorod array with and without performed hydrogen treatment consisting in annealing in Ar/H<sub>2</sub> (97/3) atmosphere at 400 °C and a gauge pressure of 0.4 kg/cm<sup>2</sup> for 2 h. They concluded that hydrogen treatment did not produce significant morphology change. Nevertheless, due to the formation of oxygen vacancies and interstitial hydrogen, conductivity was significantly enhanced.

#### **4.2. Dye-sensitized solar cells (DSSCs)**

In a dye sensitized solar cells (DSSC) electricity is obtained from sunlight. As many semiconductors, ZnO absorbs light in the UV region. Thus, ZnO sensitization with a dye allows light absorption of longer wavelengths and hence, more energy from the sun is absorbed and converted to electricity [101].

In order to achieve an efficient charge transfer, energy levels of the system have to be appropriately aligned. Thus, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the dye must be at an energy level greater than the ZnO conduction band and the latter must be at a higher energy level than the redox potential of the electrolyte [102]. Similarly, the redox potential of the electrolyte must be above the highest occupied molecular orbital or HOMO of the dye. As a result, when the dye absorbs energy from sunlight, it is excited and injects an electron

into ZnO conduction band, while the generated hole oxidizes the dye (equation (4)). The electrolyte that is in contact with both electrodes generally contains a redox couple  $R / R^+$  (typically  $I^- / I^+$ ) which donates electrons to the oxidized form of the dye, reducing it (equation (5)). Likewise, at the cathode it produces the reduction of the redox couple by the electron injected previously in the ZnO conduction band (equation (6)) [103]. This process is schematized in Figure 11.



**Figure 11.** Scheme of a DSSC.

The power conversion efficiency of a DSSC is given by the following equation (7) [104,105]:

$$\eta = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_{light}} \quad (7)$$

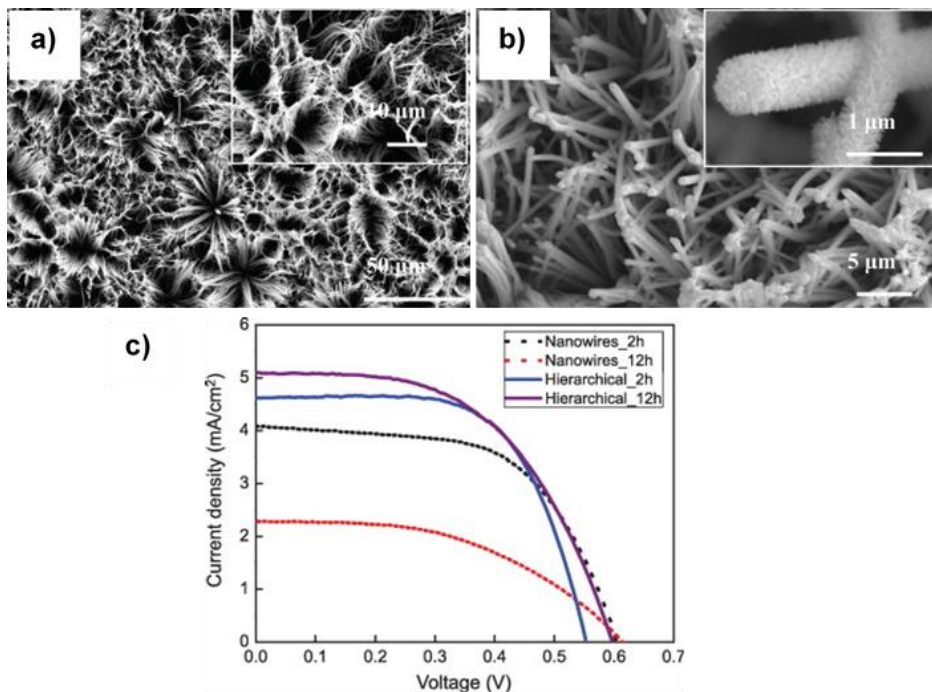
where  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$  and FF are, respectively, the open circuit voltage, short-circuit current density and fill factor of the DSSC and  $P_{light}$  is the incident light power. The values of  $V_{OC}$  and  $J_{SC}$  are measured experimentally and the value of FF is determined by equation (8) [106], where  $V_{max}$  and  $J_{max}$  are the maximum voltage and current density, respectively.

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{OC} J_{SC}} \quad (8)$$

In 1976, the successful construction of a dye sensitized solar cell using ZnO as photoanode was reported [107]. The cathode used in this cell was a platinum plated and a 0.2 M  $Na_2SO_4$ , 0.13 M potassium iodide and 1 mM iodine solution was employed as the electrolyte. ZnO disk was obtained by compression of high purity ZnO powder and posterior heating at 1300°C for 1 hour in air. The disk was then dyed in concentrated aqueous rose bengal solution. The power conversion efficiency reported for this cell was 1.5 % [107]. Since then, several works have been focused on the study of ZnO materials as photoanodes of a DSSC.

As it occurred in PEC water splitting, ZnO nanostructures size and morphology played a crucial role in DSSC performance. For instance, doubled steady-state photocurrent was observed for ZnO nanosheet if compared with ZnO nanoparticles photoanode (Yoshida et al. 2009). Likewise, Ahkter et al. [108] synthesized ZnO with several morphologies (flowers, sheet-spheres and plates). The highest conversion efficiency of 2.61% was shown for the sheet-spheres which was attributed to a higher crystallinity, surface area and uniform film morphology compared to the other nanostructures. Similarly, Gao et al.

[109]enhanced conversion efficiency of ZnO DSSC by controlling the nanowires aspect ratio increasing their lengths. They explained that the improvement was owing to a higher dye loading and faster electron transport in the nanowires. More recently, when compared ZnO nanobeads and ZnO nanosheet ball photoanodes, it was found that ZnO hierarchical nanosheet ball presented a very remarkably enhancement in DSSC efficiency: from 1.16 % achieved for ZnO nanobeat to 5.88 %, due to a higher surface area that led to high dye loading and light scattering [110]. Finally, Kim et al. [73] compared the performance of a DSSC based on ZnO nanowires and hierarchical with different dye loading times (2 h and 12 h). As it is shown in Figure 12, the highest power conversion efficiency of the DSSC was achieved using ZnO hierarchical structures. The highest surface area of these structures allowed higher dye loading and improved light absorption. On the other hand, the lowest power efficiency was obtained for the ZnO nanowires with 12 h of dye loading. That was attributed to the dissolution of the ZnO nanowires due to the acidic dye.



**Figure 12.** FESEM images of the ZnO (a) hierarchical nanostructures and (b) nanowires. (c) J–V curves of the ZnO DSSCs with different nanostructures and dye loading times. Reproduced with permission from [73], © Elsevier.

Selection of the dye is an important feature of DSSCs. It was reported that ruthenium based dyes (N719, N3 and black dye) due to their acidic nature dissolved ZnO and resulted in the formation of aggregates of  $Zn^{+2}$  and dye molecules [111–114]. Thus, electron injection from the dye to the semiconductor is blocked [111,112] and affected DSSC efficiency. However, organic dyes such as C343 [113] or indoline dye D-149 [106,115,116] seemed to be more appropriate to ZnO based DSSC. For instance, DSSC efficiency of 7.07 % was achieved using D-149 dye in ZnO nanosheets [115].

Finally, some works compared the efficiency of a DSSC by using ZnO and TiO<sub>2</sub> nanostructures. For example, Rani and Tripathi [117] developed cells based on ZnO, TiO<sub>2</sub> and bilayered ZnO/TiO<sub>2</sub> (ZTO) sensitized with five organic dyes and a mixture of the five dyes. They found that the highest solar cells efficiencies were achieved for those that used ZnO as photoanodes. In particular, ZnO sensitized with Eosin Y (EY) dye showed the highest efficiency.

### 4.3. Photodegradation of organic pollutants

Photodegradation of organic pollutants using ZnO as photoanode of a photoelectrochemical cell is based on the mineralization of the organic pollutants by the photogenerated holes, which present a strong oxidizing power. Even if this is not clear, photogeneration of hydroxyl radicals on the ZnO surface due to photogenerated holes reaction with adsorbed water (equation (9)) is also proposed [118]. This radical species, due to its high standard oxidation power ( $E^0 (\bullet\text{OH} / \text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ V} / \text{SHE}$ ) can react non-selectively with organic or organometallic pollutants and produce dehydrogenated or hydroxylated derivatives, which in turn can be completely mineralized, and thus, can be converted into CO<sub>2</sub>, water and inorganic ions [118].



Photodegradation efficiency of a contaminant ( $\eta$ ) is defined by equation (10), where  $C_0$  is the initial concentration of the contaminant and  $C_t$  is the concentration of the contaminant at the time  $t$ .

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (10)$$

So far, several dyes and organic pollutants have been studied for its photoelectrocatalytic degradation using ZnO nanostructures. Some of them are rodhamine B [119–123] methyl orange [71,124–126], methylene blue [88,124,127–134], congo red [133,135], resazurin [136], thiacloprid [137] and roxarsone [138]. It has been reported that differences in surface characteristics such as morphology and defects influenced photoelectrocatalytic degradation efficiency.

For instance, 95% photodegradation of Rhodamine 6B was achieved using ZnO nanorods [139]. Oxygen defects in the nanostructures acted as trap sites enhancing adsorption of the dye and enhanced photocatalytic degradation [139]. Similarly, Nandi and Das [122] reported the reduction of the charge carriers recombination by increasing surface defects achieving a rhodamine B higher photodegradation efficiency of ~97.75%. Moreover, ZnO nanofiber morphology presented higher photocatalytic efficiency than ZnO nanoparticles (Nps), although NPs had smaller size [121]. It was explained due to a higher surface area of absorption of target contaminant molecules for the ZnO nanofibers while nanoparticles were agglomerated. In general, higher surface area leads to electron-hole pairs enhanced separation and therefore increases generation of reactive radicals for photodegradation.

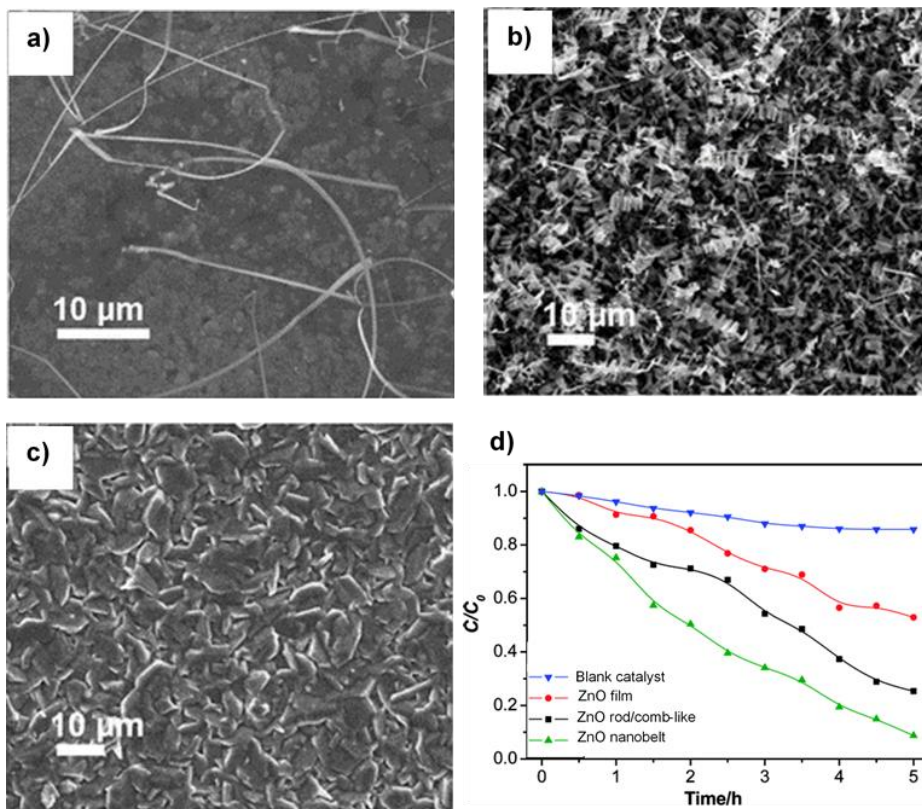
Additionally, Sun et al. [125] synthesized ZnO nanobelt arrays, rod-/comb-like ZnO nanostructures and ZnO film. As it is observed in Figure 13, ZnO nanobelt arrays showed the highest degradation rate, followed by rod-/comb-like ZnO nanostructures and ZnO film. Thus, the ZnO nanobelt arrays showed better photocatalytic activity than the other ZnO nanostructures under identical conditions, achieving 94 % of

degradation of methyl orange. Likewise, surface morphology, size, and surface area of ZnO nanoflake arrays influenced methyl orange degradation efficiency [71]. Therefore, highest photoactivity verified with kinetics data was achieved for the nanostructures that presented highest surface area.

In methylene blue degradation, ZnO nanorods morphology showed 12–24% more photocatalytic activity than ZnO nanoparticles film [128] due to increased surface area. Besides, defects (interstitials and vacancies) intentionally created resulted in an 8 % improvement of the photocatalytic activity under visible light due to availability of more electron deficient sites on the nanorod surfaces.

Likewise, other works reported an enhancement in organic contaminant photodegradation efficiency attributed to higher surface areas of nanostructures [134] and higher aspect- ratio [129,133,136].





**Figure 13.** SEM images of the (a) ZnO nanobelts, (b) ZnO nanorod and comb-like and (c) ZnO film. (d) Degradation rate of methyl orange over blank catalyst and different ZnO structures.

Reproduced with permission from Sun et al. [125], © 2008

American Chemical Society.

Finally, some works focused on the synthesis and application of both ZnO and TiO<sub>2</sub> nanostructures for photodegradation of organic pollutants. For instance, Guo et al. [140] synthesize ZnO nanorods and TiO<sub>2</sub> nanotubes, which were used in methyl orange degradation. They found that under simulated solar light ZnO nanorods exhibit faster methyl orange degradation than TiO<sub>2</sub> nanotubes. Similarly, when the photocatalytic degradation of humic acid (HA) was carried out, ZnO

nanorods presented higher decomposition rates of the HA than TiO<sub>2</sub> nanotubes [141].

## 5. Conclusions

In this work, an overview of ZnO properties, the most common synthesis methods with special attention to electrochemical anodization and application in photoelectrocatalysis have been presented. The key points that could be summarized from this review are presented below.

Firstly, photoelectrocatalysis is an interesting discipline to develop systems that employ energy from sunlight to carry out different practical and environmental-friendly applications such as electricity and hydrogen production or organic pollutants degradation. In this regard, ZnO is a promising material to be employed as photocatalyst since it is non-toxic, abundant, low-cost and presents high photoactivity. Additionally, ZnO is a very versatile material that has been synthesized in diverse morphologies by several methods. Electrochemical anodization is a simple and effective method to synthesize ZnO nanostructures under mild conditions in short times. Besides, through this technique ZnO surface properties such as size, morphology and defects could be easily tuned to control photoelectrocatalytic properties. Effect of the anodization conditions in different electrolytes on ZnO nanostructures have been widely studied. Thus, electrolyte type had an important impact on nanostructures morphology. In this sense, electrochemical anodization in bicarbonate solutions represent an effective strategy to form unidimensional ZnO nanostructures such as nanowires, nanotubes and hierarchical.

Besides, ethanolic or aqueous solution of the same electrolyte influenced, as well, the morphology of the nanostructures. Additionally, electrolyte concentration, anodization potential and temperature had been reported to be key parameters to increase nanostructures growth rate or aspect ratio, while thermal annealing is related to ZnO crystallinity and defect structure. Finally, after an overview of ZnO application as photocatalyst it can be concluded that morphology, aspect ratio and defects of the nanostructures influenced its photoelectrochemical performance in water splitting, DSSCs and photodegradation of organic pollutants.

## **Acknowledgements**

Authors thank the Generalitat Valenciana and the European Social Fund for the financial support through the subvention: GJIDI/2018/A/067, as well as to project co-funded by FEDER operational programme 2014-2020 of Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044). Authors also express their gratitude for the financial support to the Ministerio de Ciencia e Innovación- Agencia Estatal de Investigación (Project Code: PID2019-105844RB-I00) and for its help in the Laser Raman Microscope acquisition (UPOV08-3E-012) and for the co-finance by the European Social Fund. Finally, authors thank to the Centro de Lenguas UPV, to Dr. XXX, for its help in the English checking.

## References

- [1] U.S. EIA, Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050, *Annu. Energy Outlook 2019 with Proj. to 2050*. 44 (2019) 1–64. [https://doi.org/DOE/EIA-0383\(2012\) U.S.](https://doi.org/DOE/EIA-0383(2012) U.S.)
- [2] N.S. Lewis, Toward cost-effective solar energy use, *Science* (80-. ). 315 (2007) 798–801. <https://doi.org/10.1126/science.1137014>.
- [3] L. Wang, J. Zhao, H. Liu, J. Huang, Design, modification and application of semiconductor photocatalysts, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 93 (2018) 590–602. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.004>.
- [4] M. Tschurl, Semiconductor/metal (oxide) hybrid materials for applications in photocatalysis, in: *Encycl. Interfacial Chem. Surf. Sci. Electrochem.*, Elsevier, 2018: pp. 573–580. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13002-1>.
- [5] S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso, G. Saracco, Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7775–7786. <https://doi.org/10.1039/c4cp05857g>.
- [6] J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, A.L. Cuevas, F. Martín, A. Pastor, R. Romero, L. Sánchez, Hematite porous architectures as enhanced air purification photocatalyst, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.113>.

- [7] B.D. Chernomordik, H.B. Russell, U. Cvelbar, J.B. Jasinski, V. Kumar, T. Deutsch, M.K. Sunkara, Photoelectrochemical activity of as-grown,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowire array electrodes for water splitting, *Nanotechnology*. 23 (2012) 194009. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194009>.
- [8] E.A.S. Dimapilis, C.S. Hsu, R.M.O. Mendoza, M.C. Lu, Zinc oxide nanoparticles for water disinfection, *Sustain. Environ. Res.* 28 (2018) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.10.001>.
- [9] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Improvement in photocatalytic activity of stable WO<sub>3</sub> nanoplatelet globular clusters arranged in a tree-like fashion: Influence of rotation velocity during anodization, *Appl. Catal. B Environ.* 189 (2016) 266–282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.065>.
- [10] C.H. Hsu, D.H. Chen, Photoresponse and stability improvement of ZnO nanorod array thin film as a single layer of photoelectrode for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 15538–15547. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.046>.
- [11] L. Kong, X. Guo, J. Xu, Z. Mo, L. Li, Morphology control of WO<sub>3</sub> nanoplate film on W foil by oxalic acid for photocatalytic gaseous acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 401 (2020) 112760. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112760>.
- [12] D. Sinha, D. De, D. Goswami, A. Ayaz, Fabrication of DSSC

- with Nanostructured ZnO Photo Anode and Natural Dye Sensitizer, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 2056–2063. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.201>.
- [13] M. Zheng, C. Xing, W. Zhang, Z. Cheng, X. Liu, S. Zhang, Hydrogenated hematite nanoplates for enhanced photocatalytic and photo-Fenton oxidation of organic compounds, *Inorg. Chem. Commun.* 119 (2020) 108040. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108040>.
- [14] Y.H. Chen, Y.M. Shen, S.C. Wang, J.L. Huang, Fabrication of one-dimensional ZnO nanotube and nanowire arrays with an anodic alumina oxide template via electrochemical deposition, *Thin Solid Films.* 570 (2014) 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.014>.
- [15] M. Dezfoolian, F. Rashchi, R.K. Nekouei, Synthesis of copper and zinc oxides nanostructures by brass anodization in alkaline media, *Surf. Coatings Technol.* 275 (2015) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.011>.
- [16] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. <https://doi.org/10.1039/c6ra18747a>.
- [17] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, M.P. Chowdhury, Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials, *Mater. Today Proc.* 26 Part 1 (2019) 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.217>.

- [18] P.S. Archana, R. Jose, C. Vijila, S. Ramakrishna, Improved electron diffusion coefficient in electrospun TiO<sub>2</sub> nanowires, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21538–21542. <https://doi.org/10.1021/jp908238q>.
- [19] P. Batista-Grau, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting, *Surf. Coat. Technol.* 381 (2020) 125197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125197>.
- [20] S. Farhad, N. Tanvir, M. Bashar, M. Hossain, M. Sultana, N. Khatun, Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 53 (2018) 233–244. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v53i4.39186>.
- [21] C. Florica, N. Preda, A. Costas, I. Zgura, I. Enculescu, ZnO nanowires grown directly on zinc foils by thermal oxidation in air: Wetting and water adhesion properties, *Mater. Lett.* 170 (2016) 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.035>.
- [22] M.C. Huang, T. Wang, B.J. Wu, J.C. Lin, C.C. Wu, Anodized ZnO nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.174>.
- [23] A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 69 (2017) 44–51.



<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.

- [24] A.L. Stroyuk, A.I. Kryukov, S.Y. Kuchmii, V.D. Pokhodenko, Quantum size effects in semiconductor photocatalysis, *Theor. Exp. Chem.* 41 (2005) 207–228. <https://doi.org/10.1007/s11237-005-0042-8>.
- [25] R. van de Krol, M. Grätzel, *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*, Springer, 2012. <https://doi.org/10.10007/978-1-4614-1380-6>.
- [26] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2557–2562. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.104>.
- [27] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.
- [28] H. Yin, H. Liu, W.Z. Shen, The large diameter and fast growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays achieved via electrochemical anodization, *Nanotechnology.* 21 (2010) 035601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/3/035601>.
- [29] S.E. Harrison, Conductivity and Hall effect of ZnO at low temperatures, *Phys. Rev.* 93 (1954) 52–62. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.52>.
- [30] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S.

- Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–103. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [31] A. Mang, K. Reimann, S. Rübenacke, Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure, *Solid State Commun.* 94 (1995) 251–254. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2).
- [32] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review, *Ceram. Int.* 44 (2018) 7357–7377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>.
- [33] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 4024–4030. <https://doi.org/10.1021/am300835p>.
- [34] A.B.F. Martinson, J.E. McGarrah, M.O.K. Parpia, J.T. Hupp, Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4655–4659. <https://doi.org/10.1039/b610566a>.
- [35] J.B. Baxter, A.M. Walker, K. Van Ommering, E.S. Aydil, Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology.* 17 (2006) 304–312. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/11/S13>.

- [36] B. Buesser, S.E. Pratsinis, Design of nanomaterial synthesis by aerosol processes, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012) 103–127. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-080930>.
- [37] H. Şengül, T.L. Theis, S. Ghosh, Toward sustainable nanoproducts: An overview of nanomanufacturing methods, *J. Ind. Ecol.* 12 (2008) 329–359. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00046.x>.
- [38] M.A. Virji, A.B. Stefaniak, A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures, *Compr. Mater. Process.* 8 (2014) 103–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00811-6>.
- [39] M.T. Swihart, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 127–133. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4).
- [40] W.L. Dang, Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, Deposition and characterization of sputtered ZnO films, *Superlattices Microstruct.* 42 (2007) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.04.081>.
- [41] S. Vyas, P. Giri, S. Singh, P. Chakrabarti, Comparative Study of As-Deposited ZnO Thin Films by Thermal Evaporation, Pulsed Laser Deposition and RF Sputtering Methods for Electronic and Optoelectronic Applications, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 3401–3407. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3861-y>.

- [42] J.B. Franklin, B. Zou, P. Petrov, D.W. McComb, M.P. Ryan, M.A. McLachlan, Optimised pulsed laser deposition of ZnO thin films on transparent conducting substrates, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 8178–8182. <https://doi.org/10.1039/c1jm10658a>.
- [43] N.R. Aghamalyan, I.A. Gambaryan, E.K. Goulanian, R.K. Hovsepyan, R.B. Kostanyan, S.I. Petrosyan, E.S. Vardanyan, A.F. Zerrouk, Influence of thermal annealing on optical and electrical properties of ZnO films prepared by electron beam evaporation, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 525–529. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/6/322>.
- [44] R.J. Mendelsberg, S.H.N. Lim, Y.K. Zhu, J. Wallig, D.J. Milliron, A. Anders, Achieving high mobility ZnO: Al at very high growth rates by dc filtered cathodic arc deposition, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/23/232003>.
- [45] S. Kundu, R. Majumder, R. Ghosh, M. Pal Chowdhury, Superior positive relative humidity sensing properties of porous nanostructured Al:ZnO thin films deposited by jet-atomizer spray pyrolysis technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 4618–4625. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00754-x>.
- [46] N. Reuge, R. Bacsa, P. Serp, B. Caussat, Chemical vapor synthesis of zinc oxide nanoparticles: Experimental and preliminary modeling studies, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19845–19852. <https://doi.org/10.1021/jp9070955>.
- [47] J.Y. Park, H. Oh, J.J. Kim, S.S. Kim, Growth of ZnO nanorods

- via metalorganic chemical vapor deposition and their electrical properties, *J. Cryst. Growth.* 287 (2006) 145–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.058>.
- [48] N. Li, X. Li, B. Zeng, Field emission and emission-stimulated desorption of ZnO nanomaterials, *Appl. Sci.* 8 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.3390/app8030382>.
- [49] R.K. Biroju, P.K. Giri, Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 044302. <https://doi.org/10.1063/1.4995957>.
- [50] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, S. Roy, S. Das, A. Banerjee, U. Guria, M. Banerjee, M.K. Bera, K.M. Subhedar, M.P. Chowdhury, One-pot synthesis of multifunctional ZnO nanomaterials: study of superhydrophobicity and UV photosensing property, *Appl. Nanosci.* 9 (2019) 1939–1952. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-00985-8>.
- [51] N. Rosli, M.M. Halim, M.R. Hashim, W. Maryam, Influence of concentration on the geometry of ZnO nanostructures prepared by chemical bath deposition, *J. Phys. Conf. Ser.* 1371 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1371/1/012015>.
- [52] Z. Shi, A. V. Walker, Chemical bath deposition of zno on functionalized self-assembled monolayers: Selective deposition and control of deposit morphology, *Langmuir.* 31 (2015) 1421–1428. <https://doi.org/10.1021/la5040239>.

- [53] S. Yue, Z. Yan, Y. Shi, G. Ran, Synthesis of zinc oxide nanotubes within ultrathin anodic aluminum oxide membrane by sol-gel method, *Mater. Lett.* 98 (2013) 246–249. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.037>.
- [54] A.R. Marlinda, N. Yusoff, A. Pandikumar, N.M. Huang, O. Akbarzadeh, S. Sagadevan, Y.A. Wahab, M.R. Johan, Tailoring morphological characteristics of zinc oxide using a one-step hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17535–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.109>.
- [55] L. Shi, C. Zeng, Y. Jin, T. Wang, N. Tsubaki, A sol-gel auto-combustion method to prepare Cu/ZnO catalysts for low-temperature methanol synthesis, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 2569–2577. <https://doi.org/10.1039/c2cy20423a>.
- [56] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 52 (1998) 313–344. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00237-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00237-7).
- [57] P. O'Brien, T. Saeed, J. Knowles, Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1135–1139. <https://doi.org/10.1039/jm9960601135>.
- [58] Y. Lin, Q. Lin, X. Liu, Y. Gao, J. He, W. Wang, Z. Fan, A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate

- Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 495. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1202-y>.
- [59] M.M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, *Mater. Sci. Eng. R.* 11 (1993) 243–294. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90005-N](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90005-N).
- [60] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2770. <https://doi.org/10.1063/1.120128>.
- [61] C. Yao, J. Lu, T.J. Webster, Titanium and cobalt-chromium alloys for hips and knees, in: *Biomater. Artif. Organs*, 2010: pp. 34–55. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-653-5.50002-9>.
- [62] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and thermal treatment, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 226 (2017) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.003>.
- [63] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, Formation of ZnO nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.035>.
- [64] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, M.T. Montañés, A. Sanz-Marco, J. Garcia-Antón, ZnO/ZnS heterostructures for

- hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, *RSC Adv.* 6 (2016) 30425–30435. <https://doi.org/10.1039/c6ra03501a>.
- [65] A. Sanz-Marco, R. Sánchez-Tovar, M.M. Bajo, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Cathodoluminescence characterization of ZnO/ZnS nanostructures anodized under hydrodynamic conditions, *Electrochim. Acta.* 269 (2018) 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.046>.
- [66] X. Wu, G. Lu, C. Li, G. Shi, Room-temperature fabrication of highly oriented ZnO nanoneedle arrays by anodization of zinc foil, *Nanotechnology.* 17 (2006) 4936–4940. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/19/026>.
- [67] S.J. Kim, J. Choi, Self-assembled arrays of ZnO stripes by anodization, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 175–179. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.014>.
- [68] S. Sreekantan, L.R. Gee, Z. Lockman, Room temperature anodic deposition and shape control of one-dimensional nanostructured zinc oxide, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 513–518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.044>.
- [69] Z. Hu, Q. Chen, Z. Li, Y. Yu, L.M. Peng, Large-scale and rapid synthesis of ultralong ZnO nanowire films via anodization, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 881–889. <https://doi.org/10.1021/jp9094744>.
- [70] J. Zhao, X. Wang, J. Liu, Y. Meng, X. Xu, C. Tang, Controllable



- growth of zinc oxide nanosheets and sunflower structures by anodization method, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 555–559. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.01.028>.
- [71] H.S. Goh, R. Adnan, M.A. Farrukh, ZnO nanoflake arrays prepared via anodization and their performance in the photodegradation of methyl orange, *Turkish J. Chem.* 35 (2011) 375–391. <https://doi.org/10.3906/kim-1010-742>.
- [72] M.A. Farrukh, C.K. Thong, R. Adnan, M.A. Kamarulzaman, Preparation and characterization of zinc oxide nanoflakes using anodization method and their photodegradation activity on methylene blue, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 86 (2012) 2041–2048. <https://doi.org/10.1134/S0036024412130171>.
- [73] Y.T. Kim, J. Park, S. Kim, D.W. Park, J. Choi, Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 78 (2012) 417–421. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.022>.
- [74] A. Ramirez-Canon, D.O. Miles, P.J. Cameron, D. Mattia, Zinc oxide nanostructured films produced via anodization: A rational design approach, *RSC Adv.* 3 (2013) 25323–25330. <https://doi.org/10.1039/c3ra43886d>.
- [75] J. Park, K. Kim, J. Choi, Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1370–1375. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.04.015>.

- [76] A.I.D. Cano, B. El Filali, T. V. Torchynska, J.L.C. Espinola, Structure and emission transformations in ZnO nanosheets at thermal annealing, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2012.11.005>.
- [77] A.I. Diaz Cano, B. El Filali, T. V. Torchynska, J.L. Casas Espinola, “White” emission of ZnO nanosheets with thermal annealing, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 51 (2013) 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.01.017>.
- [78] T. V. Torchynska, B. El Filali, Size dependent emission stimulation in ZnO nanosheets, *J. Lumin.* 149 (2014) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.008>.
- [79] B. El Filali, T. V. Torchynska, A.I. Diaz Cano, Photoluminescence and Raman scattering study in ZnO:Cu nanocrystals, *J. Lumin.* 161 (2015) 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.020>.
- [80] T. V. Torchynska, B. El Filali, I.C. Ballardo Rodríguez, Emission of Cu-related complexes in ZnO:Cu nanocrystals, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 75 (2016) 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.09.024>.
- [81] N. Samir, D.S. Eissa, N.K. Allam, Self-assembled growth of vertically aligned ZnO nanorods for light sensing applications, *Mater. Lett.* 137 (2014) 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.114>.
- [82] A. Bayat, M. Ebrahimi, A. Nourmohammadi, A.Z. Moshfegh,

- Wettability properties of PTFE/ZnO nanorods thin film exhibiting UV-resilient superhydrophobicity, *Appl. Surf. Sci.* 341 (2015) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.197>.
- [83] D.O. Miles, P.J. Cameron, D. Mattia, Hierarchical 3D ZnO nanowire structures via fast anodization of zinc, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 17481–17882. <https://doi.org/10.1039/c5ta03578c>.
- [84] D.O. Miles, C.S. Lee, P.J. Cameron, D. Mattia, J.H. Kim, Hierarchical growth of TiO<sub>2</sub> nanosheets on anodic ZnO nanowires for high efficiency dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources.* 325 (2016) 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.033>.
- [85] C.F. Mah, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan, Rapid Formation and Evolution of Anodized-Zn Nanostructures in NaHCO<sub>3</sub> Solution, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) M105–M112. <https://doi.org/10.1149/2.0061610jss>.
- [86] G. Katwal, M. Paulose, I.A. Rusakova, J.E. Martinez, O.K. Varghese, Rapid Growth of Zinc Oxide Nanotube-Nanowire Hybrid Architectures and Their Use in Breast Cancer-Related Volatile Organics Detection, *Nano Lett.* 16 (2016) 3014–3021. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05280>.
- [87] B. El Filali, T. V Torchynska, G. Polupan, L. Shcherbyna, Radiative defects , emission and structure of ZnO nanocrystals obtained by electrochemical method, *Mater. Res. Bull.* 85 (2017) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.09.016>.

- [88] M.A. Farrukh, C.K. Thong, R. Adnan, M.A. Kamarulzaman, Preparation and characterization of zinc oxide nanoflakes using anodization method and their photodegradation activity on methylene blue, *Russ. J. Phys. Chem. A.* (2012). <https://doi.org/10.1134/S0036024412130171>.
- [89] C.Y. Chen, M.W. Chen, J.J. Ke, C.A. Lin, J.R.D. Retamal, J.H. He, Surface effects on optical and electrical properties of ZnO nanostructures, *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 2055–2073. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-12-05>.
- [90] M.A. Viswanathan, B, and Scibioh, *Photoelectrochemistry.*, Photoelectrochemistry, Alpha Science International Ltd, 2014.
- [91] M. Tahir, S. Tasleem, B. Tahir, Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 15985–16038. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.071>.
- [92] H. Zhao, Y. Lei, 3D Nanostructures for the Next Generation of High-Performance Nanodevices for Electrochemical Energy Conversion and Storage, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001460>.
- [93] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [94] K.S. Ahn, S. Shet, T. Deutsch, C.S. Jiang, Y. Yan, M. Al-Jassim,

- J. Turner, Enhancement of photoelectrochemical response by aligned nanorods in ZnO thin films, *J. Power Sources*. 176 (2008) 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.034>.
- [95] X. Yang, R. Liu, Y. He, J. Thorne, Z. Zheng, D. Wang, Enabling practical electrocatalyst-assisted photoelectron-chemical water splitting with earth abundant materials, *Nano Res.* 8 (2014) 56–81. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0645-2>.
- [96] K.S. Ahn, Y. Yan, S. Shet, K. Jones, T. Deutsch, J. Turner, M. Al-Jassim, ZnO nanocoral structures for photoelectrochemical cells, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 163117. <https://doi.org/10.1063/1.3002282>.
- [97] T.F. Hou, R. Boppella, A. Shanmugasundaram, D.H. Kim, D.W. Lee, Hierarchically self-assembled ZnO architectures: Establishing light trapping networks for effective photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 15126–15139. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.121>.
- [98] Z. Liu, Q. Cai, C. Ma, J. Zhang, J. Liu, Photoelectrochemical properties and growth mechanism of varied ZnO nanostructures, *New J. Chem.* 41 (2017) 7947–7952. <https://doi.org/10.1039/c7nj01725a>.
- [99] X.-C. Dai, S. Hou, M.-H. Huang, Y.-B. Li, T. Li, F.-X. Xiao, Electrochemically anodized one-dimensional semiconductors: a fruitful platform for solar energy conversion, *J. Phys. Energy*. 1 (2019) 022002. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab0718>.

- [100] C.H. Hsu, D.H. Chen, Photoresponse and stability improvement of ZnO nanorod array thin film as a single layer of photoelectrode for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 15538–15547. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.046>.
- [101] R.M. Fernández Domene, R. Sánchez Tovar, B. Lucas Granados, J. García Antón, Celdas fotoelectroquímicas, in: *Principios de Fotoelectroquímica*, Editorial Universitat Politècnica de València, Valencia, 2018: pp. 93–118.
- [102] S. Sharma, Bulkesh Siwach, S.K. Ghoshal, D. Mohan, Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70 (2017) 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.136>.
- [103] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.* (2010). <https://doi.org/10.1021/cr900356p>.
- [104] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65 (2016) 183–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.045>.
- [105] A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos, *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells*, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811165->

9.00006-5.

- [106] K.M. Lee, W.H. Chiu, C.Y. Hsu, H.M. Cheng, C.H. Lee, C.G. Wu, Ionic liquid diffusion properties in tetrapod-like ZnO photoanode for dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources*. 216 (2012) 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.079>.
- [107] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, Dye sensitised Zinc oxide: Aqueous electrolyte: Platinum photocell, *Nature*. 261 (1976) 402–403. <https://doi.org/10.1038/261402a0>.
- [108] M.S. Akhtar, M.A. Khan, M.S. Jeon, O.B. Yang, Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents-assisted hydrothermal method for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 7869–7874. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.055>.
- [109] Y. Gao, M. Nagai, T.C. Chang, J.J. Shyue, Solution-derived ZnO nanowire array film as photoelectrode in dye-sensitized solar cells, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 2467–2471. <https://doi.org/10.1021/cg060934k>.
- [110] S. Siwatch, V.S. Kundu, A. Kumar, S. Kumar, N. Chauhan, M. Kumari, Morphology correlated efficiency of ZnO photoanode in dye sensitized solar cell, *Mater. Res. Express*. 6 (2019) 1050d3. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab42a0>.
- [111] H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, Electron injection efficiency from excited

- N3 into nanocrystalline ZnO films: Effect of (N3-Zn2+) aggregate formation, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 2570–2574. <https://doi.org/10.1021/jp0220027>.
- [112] K. Keis, J. Lindgren, S.E. Lindquist, A. Hagfeldt, Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes, *Langmuir.* 16 (2000) 4688–4694. <https://doi.org/10.1021/la9912702>.
- [113] J. Patwari, S. Shyamal, T. Khan, H. Ghadi, C. Bhattacharya, S. Chakrabarti, S.K. Pal, Inversion of activity in DSSC for TiO<sub>2</sub> and ZnO photo-anodes depending on the choice of sensitizer and carrier dynamics, *J. Lumin.* 207 (2019) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.012>.
- [114] R. Vittal, K. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70 (2017) 920–935. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.273>.
- [115] C.Y. Lin, Y.H. Lai, H.W. Chen, J.G. Chen, C.W. Kung, R. Vittal, K.C. Ho, Highly efficient dye-sensitized solar cell with a ZnO nanosheet-based photoanode, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3448–3455. <https://doi.org/10.1039/c0ee00587h>.
- [116] O. Lupan, V.M. Guérin, L. Ghimpu, I.M. Tiginyanu, T. Pauporté, Nanofibrous-like ZnO layers deposited by magnetron sputtering and their integration in dye-sensitized solar cells, *Chem. Phys. Lett.* 550 (2012) 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.08.071>.



- [117] M. Rani, S.K. Tripathi, Electron transfer properties of organic dye sensitized ZnO and ZnO/TiO<sub>2</sub> photoanode for dye sensitized solar cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61 (2016) 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.012>.
- [118] S. Garcia-Segura, E. Brillas, Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 31 (2017) 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>.
- [119] M.A. Alvi, A.A. Al-Ghamdi, M. ShaheerAkhtar, Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye, *Mater. Lett.* 204 (2017) 12–15. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.005>.
- [120] T. Iqbal, M.A. Khan, H. Mahmood, Facile synthesis of ZnO nanosheets: Structural, antibacterial and photocatalytic studies, *Mater. Lett.* 224 (2018) 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.078>.
- [121] H. Liu, J. Yang, J. Liang, Y. Huang, C. Tang, ZnO nanofiber and nanoparticle synthesized through electrospinning and their photocatalytic activity under visible light, in: *Prog. Nanotechnol. Process.*, John Wiley & Sons, Inc., 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02299.x>.
- [122] P. Nandi, D. Das, Photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects, *Appl. Surf. Sci.* 465 (2019) 546–556. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.193>.

- [123] M. Ou, L. Ma, L. Xu, H. Li, Z. Yang, Z. Lan, Microwave-assisted Synthesis of Hierarchical ZnO Nanostructures, *MATEC Web Conf.* 67, 02005 (2016). <https://doi.org/10.1051/matecconf/20166702005>.
- [124] S. Baruah, M. Jaisai, R. Imani, M.M. Nazhad, J. Dutta, Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11:055002 (2010). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/5/055002>.
- [125] T. Sun, J. Qui, C. Liang, Controllable fabrication and photocatalytic activity of ZnO nanobelt arrays, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 715–721. <https://doi.org/10.1021/jp710071f>.
- [126] L.R. Toporovska, A.M. Hryzak, B.I. Turko, V.P. Rudyk, V.S. Tsybul'skyi, R.Y. Serkiz, Photocatalytic properties of zinc oxide nanorods grown by different methods, *Opt. Quantum Electron.* 49 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1254-6>.
- [127] L.I. Ali, S.A. El-Molla, M.M. Ibrahim, H.R. Mahmoud, M.A. Naghmash, Effect of preparation methods and optical band gap of ZnO nanomaterials on photodegradation studies, *Opt. Mater. (Amst.)* 58 (2016) 484–490. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.034>.
- [128] S. Baruah, M.A. Mahmood, M.T.Z. Myint, T. Bora, J. Dutta, Enhanced visible light photocatalysis through fast crystallization of zinc oxide nanorods, *Beilstein J. Nanotechnol.* 1 (2010) 14–20. <https://doi.org/10.3762/bjnano.1.3>.

- [129] A. Das, R.G. Nair, Effect of aspect ratio on photocatalytic performance of hexagonal ZnO nanorods, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 153277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153277>.
- [130] N. Horzum, M.E. Hilal, T. Isik, Enhanced bactericidal and photocatalytic activities of ZnO nanostructures by changing the cooling route, *New J. Chem.* 42 (2018) 11831–11838. <https://doi.org/10.1039/c8nj01849a>.
- [131] A. Pruna, Q. Shao, M. Kamruzzaman, Y.Y. Li, J.A. Zapien, D. Pullini, D. Busquets Mataix, A. Ruotolo, Effect of ZnO core electrodeposition conditions on electrochemical and photocatalytic properties of polypyrrole-graphene oxide shelled nanoarrays, *Appl. Surf. Sci.* 392 (2017) 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.122>.
- [132] Y. Song, P. Shao, J. Tian, W. Shi, S. Gao, J. Qi, X. Yan, F. Cui, One-step hydrothermal synthesis of ZnO hollow nanospheres uniformly grown on graphene for enhanced photocatalytic performance, *Ceram. Int.* 42 (2016) 2074–2078. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.082>.
- [133] S. Thakur, S.K. Mandal, Morphology engineering of ZnO nanorod arrays to hierarchical nanoflowers for enhanced photocatalytic activity and antibacterial action against: *Escherichia coli*, *New J. Chem.* 44 (2020) 11796–11807. <https://doi.org/10.1039/d0nj01661f>.
- [134] H. wa Yu, J. Wang, C. juan Xia, X. an Yan, P. fei Cheng, Template-free hydrothermal synthesis of Flower-like hierarchical

- zinc oxide nanostructures, *Optik (Stuttg)*. 168 (2018) 778–783.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.005>.
- [135] N.F. Hamedani, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, F. Farzaneh, Microwave assisted fast synthesis of flower-like zno based guanidinium template for photodegradation of azo dye congored, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 5 (4) (2011) 314–316.
- [136] R. Mohan, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, Diameter dependent photocatalytic activity of ZnO nanowires grown by vapor transport technique, *Chem. Phys. Lett.* 539–540 (2012) 83–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.054>.
- [137] B.F. Abramović, N.D. Banić, J.B. Krstić, Degradation of thiacloprid by ZnO in a laminar falling film slurry photocatalytic reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5040–5047.  
<https://doi.org/10.1021/ie400194m>.
- [138] K. Acuña, J. Yáñez, S. Ranganathan, E. Ramírez, J. Pablo Cuevas, H.D. Mansilla, P. Santander, Photocatalytic degradation of roxarsone by using synthesized ZnO nanoplates, *Sol. Energy.* 157 (2017) 335–341.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.07.054>.
- [139] M.T. Man, J.H. Kim, M.S. Jeong, A.T.T. Do, H.S. Lee, Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis, *J. Lumin.* 185 (2017) 17–22.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.046>.
- [140] M.Y. Guo, M.K. Fung, F. Fang, X.Y. Chen, A.M.C. Ng, A.B.

Djurišić, W.K. Chan, ZnO and TiO<sub>2</sub> 1D nanostructures for photocatalytic applications, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1328–1332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.028>.

- [141] H.Y. Yang, S.F. Yu, S.P. Lau, X. Zhang, D.D. Sun, G. Jun, Direct Growth of ZnO Nanocrystals onto the Surface of Porous TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts, *Small.* 5 (2009) 2260–2264. <https://doi.org/10.1002/sml.200900724>.



## Sección segunda

### **Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting.**

P. Batista-Grau <sup>a</sup>, R. Sánchez-Tovar <sup>b</sup>, R.M. Fernández-Domene <sup>b</sup>,  
J. García-Antón <sup>a</sup>.

**Surface and Coatings Technology 381 (2020), 125197.**

**<<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125197>>**

<sup>a</sup> *Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain. \* [jgarciaa@iqn.upv.es](mailto:jgarciaa@iqn.upv.es)*

<sup>b</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Av de les Universitats, s/n, 46100 Burjassot, Spain.*

## **Abstract**

The present work studies the influence of hydrodynamic conditions (from 0 to 5000 rpm) during Zn anodization process on the morphology, structure and photoelectrocatalytic behavior of ZnO nanostructures. For this purpose, analysis with Confocal Laser-Raman Spectroscopy, Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and photoelectrochemical water splitting tests were performed. This investigation reveals that hydrodynamic conditions during anodization promoted the formation of ordered ZnO nanowires along the surface that greatly enhance its stability and increases the photocurrent density response for water splitting in a 159 % at the 5000 rpm electrode rotation speed.

**Keywords:** zinc oxide, anodization, hydrodynamic conditions, bicarbonate, photoelectrocatalyst, water splitting.



## **1. Introduction**

Zinc oxide is a n-type semiconductor [1–3] that presents wurtzite hexagonal structure [1]. Without doping, its semiconductor properties are due to oxygen vacancies and/or zinc interstitial defects [1]. Its wide band gap of 3.37 eV [1–7] allows the absorption of light in the UV region [5]. Moreover, it presents a high exciton binding energy of 60 meV at room temperature [1–3,6–8] that is much larger than for other semiconductor materials [6]; and a high electron mobility ( $205\text{--}1000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) [5], from 10 to 100 times higher compared to titanium dioxide [9], which provides large electrical conductivity and makes ZnO a better candidate as a photoanode [10]. In addition, it has a high electrochemical coupling coefficient [7], thermal stability [1,6], high photostability [7], low-cost [11], low toxicity [7,12,13] and biodegradability [14]. All these properties make zinc oxide a promising material for several applications, including catalysis [5], photocatalysis [2,3,6,12], photovoltaics [3], solar cells [2,5,6,11,12,15–18], photoelectrochemical (PEC) water splitting for hydrogen generation [11,17], ultraviolet (UV) light-emitting diodes [2,3,6,15,18], ultraviolet lasers [6,12], sensing [2,3,5,6,11,12,14], and so on.

ZnO can be obtained in the form of different structures that strongly influence its properties [6]. These can be one-dimensional (e.g. nanotubes, nanowires), two-dimensional (e.g. nanosheet, nanopellets) and three-dimensional (e.g. flower, snowflakes) structures [7]. Among them, one-dimensional nanostructures presents particular advantages as a photocatalyst [19] with a remarkably high surface-to-volume ratio [3,14,19] that increases the active area of light absorption and interaction with the electrolyte [19], and the quantum confinement

effects in which the electrons only move along the axis of the one-dimensional nanostructures [1] and consequently, enhance electron transport efficiency [3,17,20].

Until now, several effective methods to prepare ZnO nanostructures have been used: hydrothermal methods [2,4–6,11,14,15], thermal evaporation [6], chemical vapour deposition (CVD) [2,4–6,14,20], pulsed laser deposition (PLD) [2,14], molecular beam epitaxy (MBE) [2,6], template-assisted methods [2,15], metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [6], atomic layer deposition (ALD) [5], sol–gel chemistry [5,11], ultra-fast microwave method [15], sputtering [4,11] and electrochemical methods [2,3,5,6,14]. Most of the aforementioned strategies required high temperature growth environment [20], costly experimental setups [2,20], long reaction times [2,20] and complicated procedures [2]. In this context, electrochemical methods seem to be very promising as they are relatively low cost [2,3,6,11], fast [2,3,6] and allow large-scale synthesis [2,11]. Among them, anodization of Zn has been proposed as an efficient method for the rapid synthesis of ZnO nanowires [2,3] with the advantage of allowing the growth of the nanostructures directly on the metal substrate, which in turn would act as the back contact of the photoanode [9,19]. A problem with zinc oxide is that it presents instability in acidic electrolytes, which are generally used during anodization [5]. Bicarbonate solutions seem to be one of the most interesting alternatives among the electrolytes that have been studied for the anodization of Zn, as they allow a rapid formation of the high aspect ratio of the ZnO nanowires under mild conditions [2].

Based on previous studies [2,3,5,16,20] that have been successful in the formation of different ZnO nanostructures and the elucidation they

offer in the mechanism of its growth in NaHCO<sub>3</sub> solutions, anodizing conditions such time, potential and electrolyte concentration, as well as annealing temperature and duration have been set in the present work. Potential was fixed in 10 V since it was reported to be the most optimal anodizing potential by Zaraska et al.[2]. Some authors used 5 mM NaHCO<sub>3</sub> electrolyte achieving nanowires [3,16], nevertheless Mah et al. [20] reported that generally, the diameter average of the synthesized nanoflower (from which nanowires grew) decreased with increasing the electrolyte concentration. Therefore, high concentrations are desired to increase nanostructures surface to volume ratio. In this line, Faid et al.[21], as well as Mah et al.[20] reported the formation of nanowires in 50 mM NaHCO<sub>3</sub> electrolytes. For the anodization time, a higher growth rate is expected because of hydrodynamic conditions [2], therefore a time of 10 min was selected. Concerning the thermal treatment, Zaraska et al. [3] studied 100-300 °C annealing temperatures and determined hydrozincate-containing product was formed directly during anodization and could be easily converted to hexagonal wurtzite ZnO by thermal annealing in air at temperatures higher than 150 °C. Besides, it was determined that the average crystallite size increases with increasing annealing temperature [3]. Consequently, in this work annealing is carried out at 300 °C during 1 h.

The mentioned studies were carried out anodizing under stagnant conditions except in the case reported by Zaraska et al. [2] in which the anodization was performed with and without agitation by stirring the electrolyte. In previous researches it was demonstrated that the morphology of TiO<sub>2</sub> [22] and ZnO/ZnS heterostructures [9] was strongly influenced by controlled hydrodynamic conditions (stirring the electrode instead of the electrolyte) during anodization.

Herein, the anodization in  $\text{NaHCO}_3$  electrolyte is carried out for the first time stirring the Zn electrode under controlled conditions at different rotation speed. The aim of this work is to study how different hydrodynamic conditions during the anodization affect the ZnO nanostructures morphology, structure and photoelectrocatalytic behavior for photoelectrochemical water splitting.

## 2. Experimental procedure

Anodization under hydrodynamic conditions was performed in a 2-electrode cell with a rotating disk electrode (RDE) configuration and a platinum foil ( $1 \text{ cm}^2$ ) as the counter electrode. Prior to anodization, Zn rods (99.999% purity) of 8 mm diameter were abraded with 240- 4000 silicon carbide (SiC) grinding papers in order to obtain a mirror finish. Afterwards, they were sonicated for one minute in ethanol and dried in an air stream. Then, the side walls of the zinc rods were coated with Teflon to expose a fixed area of  $0.5 \text{ cm}^2$  to the electrolyte and were anodized in a freshly 50 mM  $\text{NaHCO}_3$  electrolyte at the potential of 10 V for 10 minutes. During anodization, the current density vs. time was registered. Finally, the as-anodized samples were annealed at a temperature of  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (rate of  $15 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) for 1 hour in air.

In order to evaluate the crystalline structure, as-anodized and annealed samples were examined by confocal Raman spectroscopy (Witec Raman Confocal microscope). For these measurements the samples were illuminated by 488 nm neon laser. The morphology of the ZnO annealed samples was also analyzed by using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM).

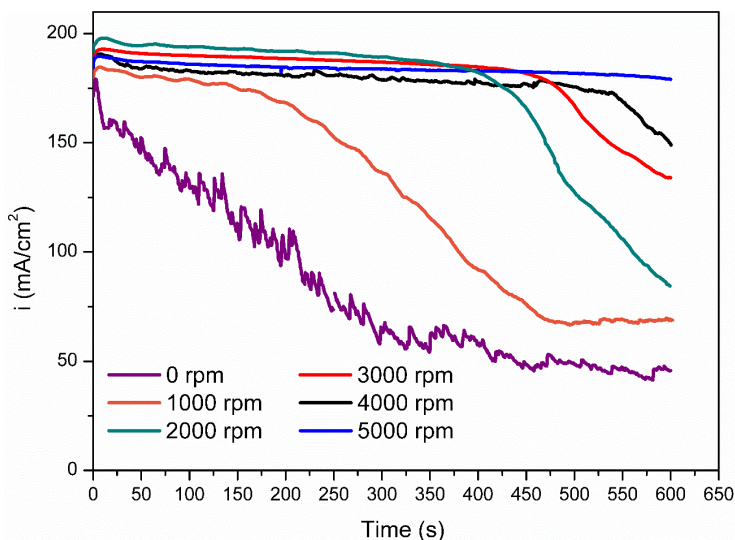
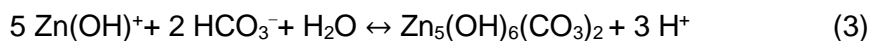
The electrochemical and photoelectrochemical water splitting behavior of the nanostructures was evaluated under simulated sunlight condition AM 1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) in different solutions. The results in  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution will be presented in this work due to its effectiveness, as it will be explained later. For these experiments, a 3-electrode cell configuration was used, where the ZnO nanostructure (with an effective area of  $0.26 \text{ cm}^2$ ) was the working electrode (photoanode), a saturated Ag/AgCl (3M KCl) the reference electrode and a platinum tip the counter electrode. Photocurrent vs. applied potential were recorded by chopped light radiation (60 s in the dark and 20 s under illumination) while scanning the potential from  $-1.00 \text{ V}$  to  $+0.70 \text{ V}$  with a rate of  $2 \text{ mV/s}$  using a potentiostat.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Current density transients during anodization**

Figure 1 shows the current density transients during anodization of Zn in  $\text{NaHCO}_3$  50 mM at 10 V for 10 minutes at 0 and from 1000 to 5000 rpm. Under stagnant conditions the current density decreases gradually. This seems to be the result of the formation of a layer covering the surface of the electrode. Under hydrodynamic conditions three stages are observed. That is in line with that reported by Mah et al. [20]. In the first seconds of anodization (stage I) a rapid rise of the current density is observed corresponding to the Zn oxidation to  $\text{Zn}^{+2}$  (eq.1). Afterwards, the current density remains almost constant (stage II) due to the steady state between Zn dissolution and nanostructures formation by precipitation. Some authors suggested the latter corresponds to the hydrolyzation of  $\text{Zn}^{+2}$  to form hydroxyl complex (due to the basic pH) that

in presence of  $\text{HCO}_3^-$  ions forms hydrozincite (eq. 2 and 3) [2][20], while in the cathode the protons produce hydrogen gas (eq.4). Eventually, current density decays (stage III) since the surface results completely covered by nanostructures that hinder charge transfer.



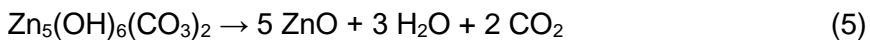
**Figure 1.** Current density transients during anodization in 50 mM  $\text{NaHCO}_3$  electrolyte at 10 V for 10 minutes at different rpm.

During anodization in hydrodynamic conditions, due to RDE rotation, the electrolyte is driven from the bulk towards the electrode surface along y-axis and perpendicular to it, and owing to centrifugal force, the

electrolyte is thrown radially from the centre of the electrode outwards [23]. Thus, hydrodynamic conditions may influence the growth of nanowires in two opposite ways: on the one hand, they may remove dissolved zinc near electrode surface and consequently, decrease nanowires growth rate by precipitation; on the other hand, they may improve mass transfer toward electrode surface and as a result, promote the presence of soluble species responsible of nanowires formation [24].

In figure 1 it is noteworthy that at higher rotation speed the constant current density of the stage II extends longer in time and the drop in the current density of the region III takes place later. This indicates that the first factor had more influence on nanowires formation, in which at higher rotation speeds dissolved zinc is removed from the surface of the electrode and the conditions that produce precipitation of the nanostructures over the surface are reached later, delaying the time in which the surface of the electrode is completely covered by nanostructures.

After the anodization process a thermal annealing is performed in order to carry out the conversion of the hydrozincite to ZnO following the suggested reaction of decomposition shown in eq. 5 [2,20].



### **3.2. Raman spectroscopy characterization**

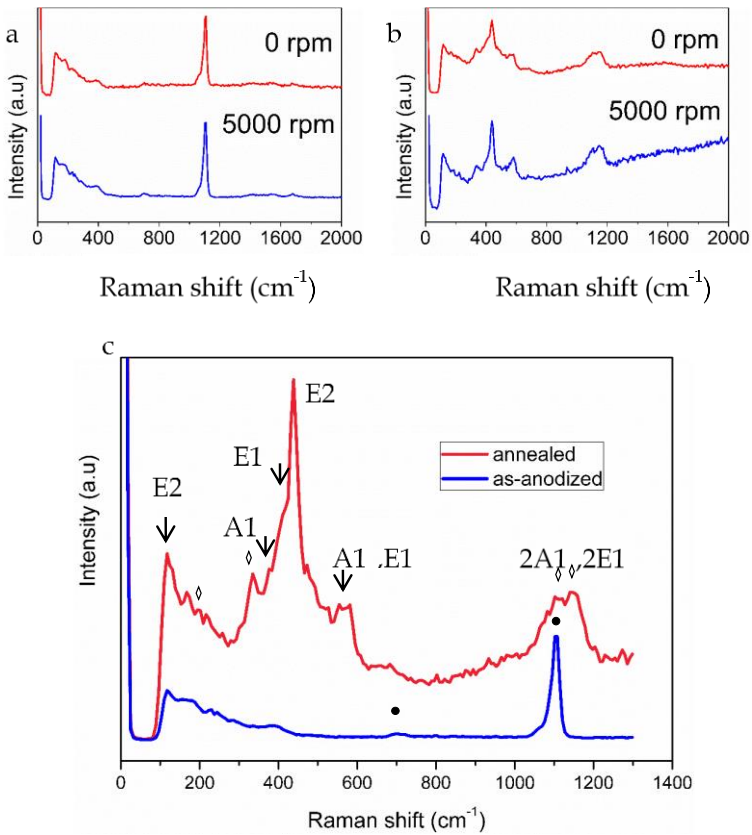
With the purpose of studying the crystallinity and the vibrational properties of the samples and therefore verify the correct formation of

wurtzite ZnO crystalline structure, Raman spectroscopy study of as-anodized and annealed electrodes was performed.

The optical phonon modes at Brillouin zone of the ZnO wurtzite structure presents the irreducible representation that follows:  $\Gamma = A_1+2B_1+E_1+2E_2$  [5,6,11].  $A_1$  and  $E_2$  modes are both polar and split into transverse optical (TO) and longitudinal optical (LO) phonons [5,6,11,25]; being Raman and infrared active [6]. Mode  $B_1$  is silent [5,11] while  $E_2$  has two modes of low ( $E_2$  low) and high ( $E_2$  high) frequency phonons [25,26] which are related to the Zn sublattice [5,6,11] and oxygen atoms vibration [5,11], respectively.

Figure 2 shows Raman-scattering spectra of as-anodized (a) and annealed (b) electrodes anodized at 0 and 5000 rpm. In both cases a very similar spectrum at 0 and 5000 rpm is obtained. A higher intensity peak for  $A_1$ ,  $E_1$  (LO) mode in the annealed electrode anodized at 5000 rpm can be observed at  $\sim 584$   $\text{cm}^{-1}$  (fig.2.(b)). This peak is related to oxygen defects, which could explain the increase of the photoluminescence observed in the spectra in comparison with the anodized at 0 rpm. However, it could be said that hydrodynamic conditions during the anodization process does not considerably affect the composition or crystal structure of the electrodes. Figure 2 (c) shows Raman-scattering spectra of as-anodized and annealed samples with the identification markers of the resulting peaks (arrows indicate first order Raman modes for ZnO wurtzite structure, while diamonds indicate the second order and dots the non-related with ZnO peaks). The Raman shift of these peaks and their corresponding theoretical values reported by other authors are collected in Table 1.





**Figure 2.** Raman spectra of the as-anodized (a) and annealed (b) samples at 0 rpm and 5000 rpm rotation speed, and Raman spectra with identifying markers (c) for the as-anodized (blue) and annealed (pink) samples.

**Table 1.** Experimental Raman shift (cm<sup>-1</sup>) of the identified peaks in the Raman spectra for the as-anodized and annealed samples; symmetry and theoretical (theor.) values given by other authors and their references.

Raman shift (cm <sup>-1</sup> )		Symmetry	Theor · (cm <sup>-1</sup> )	Marker	Ref.
as-anodized	annealed				
101	101	wurtzite ZnO E2 (low)	~100	↓	[6,22,30]
	202	wurtzite ZnO 2TA; 2E2 (low)	~203	◇	[9,11]
390	335	wurtzite ZnO E2(high)-E2(low)	333		[9]
	378	wurtzite ZnO A1(TO)	~380	↓	[6,22,25]
	410	wurtzite ZnO E1(TO)	410		[6,9]
	438	wurtzite ZnO E2(high)	~438		[6,11]
	573	wurtzite ZnO A1(LO)	~573		[6,10,30]
	584	wurtzite ZnO E1(LO)	~584		[6,30]
704	704	Carbonate group v <sub>2</sub>	706	●	[27]
1100		C-OH	1100		[9]
	1105	wurtzite ZnO 2LO	~1105	◇	[26]
	1158	wurtzite ZnO 2A1(LO),2E1(LO); 2LO	1158		[31]

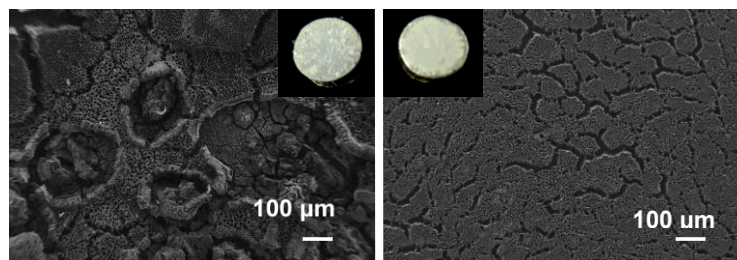
In the Raman spectra of the annealed sample several peaks corresponding to ZnO wurtzite hexagonal phase are manifested. E2 low and high peaks are observed at 101 cm<sup>-1</sup> and 438 cm<sup>-1</sup>, respectively. E2 (high) mode corresponds to band characteristic of wurtzite phase [6,9,25,26]. The presence of this peak and its high intensity compared with the other peaks reveal that the annealed electrode presents a ZnO wurtzite hexagonal phase with good crystallinity [25]. Besides, at 333 cm<sup>-1</sup> appears a peak originated from multiple-phonon scattering that

corresponds to the second order Raman scattering (E2 (high) - E2 (low)) [9,25], related to Zn-O vibration [9], and a peak at 202 cm<sup>-1</sup> corresponding to 2TA/ 2E2 (low). 2LO peaks at ~1105 cm<sup>-1</sup> and 1158 cm<sup>-1</sup> are arising due to overtone and they also represent the multi-phonon scattering [27]. Peaks at 380 and 410 cm<sup>-1</sup> correspond to the TO mode with A1 and E1 symmetry, respectively, while A1 (LO) and E1 (LO) appear at 573 and 584 cm<sup>-1</sup>. These LO phonon modes are generally associated with the oxygen vacancies, zinc interstitial defect states and free carries [6,26,27], therefore its existence confirms some of these defects in the annealed samples. Additionally, a weak Raman peak arise at 700 cm<sup>-1</sup> due to the carbonate [28] residual content of the sample after annealing. Considering the abovementioned, it confirms the successful conversion of the annealed sample to ZnO hexagonal wurtzite structure.

### **3.3. Morphological characterization with FE-SEM images**

The morphological characterization of the annealed samples anodized at different rotation speeds was performed to study the influence of hydrodynamic conditions during anodization on the morphology of the nanostructures. Figure 3 shows FE-SEM images and surface pictures of the ZnO annealed electrodes anodized at 0 rpm (left) and 5000 rpm (right). It is clearly observed that for the sample anodized under stagnant conditions, the surface does not present uniformity, alternating areas of ordered nanostructures with areas consisting of several mounds of disordered nanostructures; while for the sample anodized at 5000 rpm the surface is completely homogeneous conforming ordered nanostructures that will be discussed below. The lack of uniformity in stagnant conditions in comparison with

hydrodynamic conditions may be the result of a faster localized precipitation of the nanostructures as a result of high concentration of  $Zn^{+2}$  ions nearby zinc is dissolved, while when stirring the electrode,  $Zn^{+2}$  ions are distributed over the surface of the electrode due to the hydrodynamic flux, as it was explained before. Besides, during anodization in stagnant conditions hydrogen bubbles coming from the cathode (Pt) were observed over the anode surface (Zn), while they were eliminated by stirring the electrode. They could affect the ordered growth of the nanostructures promoting the formation of holes and cracks.

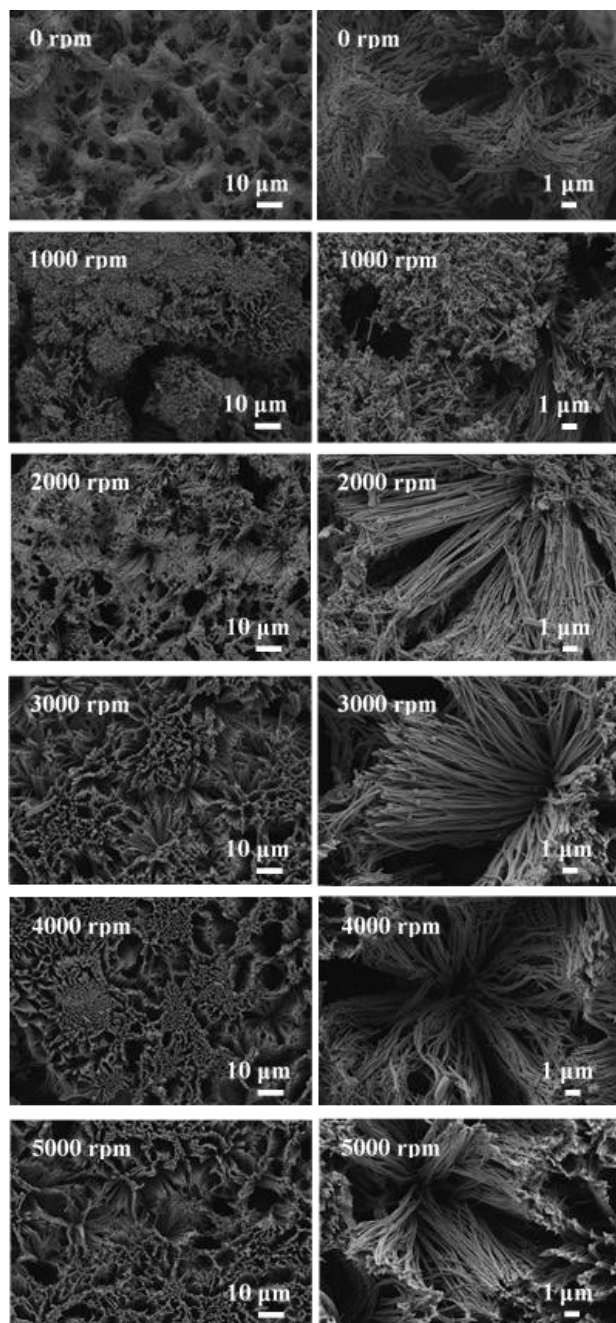


**Figure 3.** FE-SEM images and inset pictures of the samples anodized at 0 rpm (left) and 5000 rpm (right).

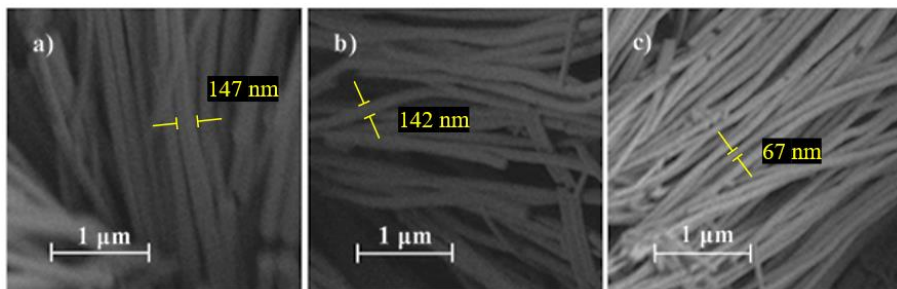
Figure 4 shows FE-SEM images at 1000X (left) and 5000X (right) of the annealed ZnO nanostructures anodized from 0 to 5000 rpm. It can be observed that the resulting nanostructures at 0 rpm are conformed by a tangle of nanowires with different thickness. When the rotation speed during anodization is increased, the area occupied by these non-ordered region decreases; while at the same time, the area occupied by ordered regions increases covering the whole surface of the electrode at 3000 rpm and higher rotation velocities. These nanostructures consist of ordered nanowires (about 11-18 μm in length) growing from the same

point with the structure of flowers. At higher rotation speeds the growth of the nanowires is slower and consequently more organized, due to the removal and distribution over the electrode surface of the dissolved zinc and other species responsible of nanowires formation.

Figure 5 depicts a magnification of the images, in which the centre of the flowers is shown, to observe the thickness of the nanowires formed at 3000 (a), 4000 (b) and 5000 (c) rpm. It can be appreciated that the thickness of the nanowires at 5000 rpm is lower than for the others: the samples anodized at 3000 rpm and 4000 rpm present average diameters of 147 and 142 nm, respectively, while the one anodized at 5000 rpm 67 nm. Additionally, the diameter of the nanowires was observed to present uniformity along the wire, except just at the tip, where it gets thinner.



**Figure 4.** FE-SEM images of the samples anodized from 0 to 5000 rpm.



**Figure 5.** Magnification of the FE-SEM images of the samples anodized at 3000 rpm (a), 4000 rpm (b) and 5000 rpm (c) and average diameter of the nanowires for each sample.

### 3.4. Photoelectrochemical water splitting measurements

Photoelectrochemical water splitting measurements using ZnO nanostructures as photoanodes were carried out in different solutions. 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were not appropriate because ZnO electrodes undergo photocorrosion, while with 0.1 M NaOH the photoelectrochemical response observed was too low. Therefore, it was decided to employ a sacrificial polysulfide electrolyte consisting of a solution of 0.24 M Na<sub>2</sub>S and 0.35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> [9].

Figure 6 shows the current density with respect to the applied potential of the photoelectrochemical water splitting experiment for the different ZnO nanostructures under light on/off conditions. It can be appreciated that the nanostructure at 0 rpm presents the highest value of dark current density, generally associated with electrochemical degradation of the electrode [9]. This value decreases gradually as increases rotation velocity during anodization from 0-3000 rpm, while it does not experiment major variations between 3000-5000 rpm. Observing FE-SEM images, it is seen that the dark current values are

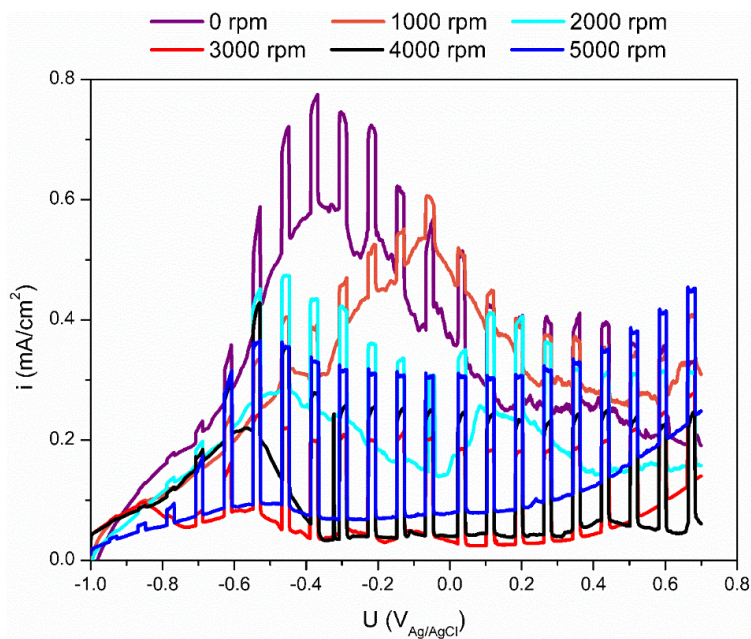
related somehow to the grade of homogeneity of the sample, meaning that areas of disordered nanostructures in the photoanodes provide higher values in dark current, which decrease and finally stabilize when the ordered nanowires homogeneously cover the whole surface of the photoanode (at 3000 rpm and higher). This could indicate that metallic zinc electrochemical response could contribute, as well, in the increase of dark current density values, since holes and cracks on the surface of the electrode could be easily photodegraded and would leave small parts of the substrate directly in contact with the electrolyte, that would enhance the dark current density values. Additionally, it is important to point out that low dark current values at rotation speeds higher than 3000 rpm indicates a considerably improvement of the photocorrosion resistance of the nanostructures, especially in the potential range between - 0.5 to 0.4  $V_{Ag/AgCl}$ .

Additionally, when light is on, the photocurrent density sharply rises, therefore a good photosensitivity is shown for all the nanostructures, indicating good carrier transport properties. Table II shows the photocurrent density response values ( $\Delta i$  (mA/cm<sup>2</sup>), calculated as the absolute photocurrent density minus dark current density) of the different nanostructures at -0.46  $V_{Ag/AgCl}$ . It is observed that at 0 rpm a photoelectrochemical response of 0.17 mA/cm<sup>2</sup> is obtained, while it decreases in the anodized at 1000 rpm until 0.09 mA/cm<sup>2</sup>.

Under 2000 rpm and at higher electrode rotation speeds the photocurrent is increased again between 0.17 and 0.21 mA/cm<sup>2</sup> reaching the highest value of 0.27 mA/cm<sup>2</sup> at 5000 rpm. In figure 4 (left side), it can be observed that the distribution of the nanostructures over the surface of the electrode is different at 0, 1000 and 2000 rpm between



themselves and in comparison with the anodized at 3000, 4000 and 5000 rpm, for which is quite similar. These differences in the electrodes surface should affect, in part, in the photocurrent response.



**Figure 6.** Current density under on/off simulated sunlight AM 1.5 conditions in  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution as a function of the applied potential for the nanostructures anodized at different rotation speeds.

Besides, at 5000 rpm enhancement of crystallinity (sharply E2 (high) Raman peak) and the increase of the oxygen defects (associated with  $584\text{ cm}^{-1}$  peak in fig. 2(b)) in comparison with the electrode anodized in stagnant conditions were observed in Raman spectra, that could also improve the photocurrent response [29]. Furthermore, although the distribution of the nanostructures in the samples anodized at 3000, 4000 and 5000 rpm is quite similar, a thinner diameter of the nanowires was observed in the sample anodized at 5000 rpm (see fig. 5). This could

explain the higher values in photocurrent response since a thinner diameter of the nanowires would increase the surface-to-volume ratio improving light absorption [19]. Considering the low value of dark current and highest photocurrent density response, the best nanostructure for water splitting is the anodized at 5000 rpm.

**Table 2.** Photocurrent response in Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution for the different nanostructures at -0.46 V<sub>Ag/AgCl</sub> of applied potential.

Rpm	$\Delta i$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0	0.17
1000	0.09
2000	0.18
3000	0.17
4000	0.21
5000	0.27

#### 4. Conclusions

In the present study, ZnO nanostructures were synthesized by a rapid and simple anodization method varying the electrode rotation speed under controlled conditions (from 0 to 5000 rpm) in NaHCO<sub>3</sub> electrolytes followed by thermal annealing. Raman spectroscopy confirmed that after the anodization the nanostructures were composed of hydroxycarbonates, hydroxides and oxides which were converted successfully after annealing to crystalline wurtzite ZnO.

The morphology of the nanostructures was observed to be influenced by hydrodynamic conditions during the anodization. Under stagnant conditions, the samples presented a poor uniformity in the distribution of the nanostructures over the surface, while when the rotation speed was increased the homogeneity was improved at 3000 rpm and higher values, from which a completely homogeneous surface with ordered high surface-to-volume ratio nanowires with the structure of flowers was achieved. In addition, in the anodization at 5000 rpm, thinner nanowires for the electrodes were yielded.

The ZnO nanostructures presented high photocurrent density response during water splitting experiments in aqueous Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> electrolyte, especially the sample anodized at 5000 rpm which presented an improvement of the 159% in the photocurrent density response with respect to the anodized under stagnant conditions. Rotation speeds higher than 3000 rpm during anodization resulted in a sharp decrease of dark current densities during water splitting test. Therefore, using rotation speeds higher than 3000 rpm during anodization, provide stable and photosensitive ZnO nanostructures, which were successfully used as a photocatalyst for photoelectrochemical water splitting.

## Acknowledgements

Authors would like to express their gratitude for the financial support to the Generalitat Valenciana and to the European Social Fund within the subvention to improve formation and employability of technical and management staff of I+D (GJIDI/2018/A/067) and for its financial support through the project: IDIFEDER/018/044. Authors also thank for the financial support to the Ministerio de Economía y Competitividad (Project Code: CTQ2016-79203-R), for its help in the Laser Raman Microscope acquisition (UPOV08-3E-012) and for the co-finance by the European Social Fund. Ramón M. Fernández Domene also thanks the UPV for the concession of a post-doctoral grant (PAID-10-17).

## References

- [1] Y.H. Chen, Y.M. Shen, S.C. Wang, J.L. Huang, Fabrication of one-dimensional ZnO nanotube and nanowire arrays with an anodic alumina oxide template via electrochemical deposition, *Thin Solid Films*. 570 (2014) 303–309. doi:10.1016/j.tsf.2014.03.014.
- [2] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, Formation of ZnO nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 511–520. doi:10.1016/j.jelechem.2017.08.035.
- [3] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and thermal treatment, *Mater. Sci.*

Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 226 (2017) 94–98.  
doi:10.1016/j.mseb.2017.09.003.

[4] J. Zhao, X. Wang, J. Liu, Y. Meng, X. Xu, C. Tang, Controllable growth of zinc oxide nanosheets and sunflower structures by anodization method, Mater. Chem. Phys. 126 (2011) 555–559.  
doi:10.1016/j.matchemphys.2011.01.028.

[5] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, RSC Adv. 6 (2016) 80221–80225. doi:10.1039/c6ra18747a.

[6] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2557–2562.  
doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.104.

[7] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide—from synthesis to application: A review, Materials (Basel). 7 (2014) 2833–2881. doi:10.3390/ma7042833.

[8] L. Atourki, E.H. Ihalane, H. Kirou, K. Bouabid, A. Elfanaoui, L. Laanab, X. Portier, A. Ihlal, Characterization of nanostructured ZnO grown by linear sweep voltammetry, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 148 (2016) 20–24. doi:10.1016/j.solmat.2015.10.003.

[9] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, M.T. Montañés, A. Sanz-Marco, J. Garcia-Antón, ZnO/ZnS heterostructures for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, RSC Adv. 6 (2016) 30425–30435. doi:10.1039/c6ra03501a.

- [10] A. Kushwaha, M. Aslam, ZnS shielded ZnO nanowire photoanodes for efficient water splitting, *Electrochim. Acta.* 130 (2014) 213–221. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.008.
- [11] M.C. Huang, T. Wang, B.J. Wu, J.C. Lin, C.C. Wu, Anodized ZnO nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 442–450. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.174.
- [12] Y. Ji, One-step method for growing of large scale ZnO nanowires on zinc foil, *Mater. Lett.* 138 (2015) 92–95. doi:10.1016/j.matlet.2014.09.095.
- [13] L. Liu, W. Wang, J. Long, S. Fu, Y. Liang, J. Fu, Three-dimensional plasmonic photoanode of Au nanoparticles/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets coated onto ZnO nanotube arrays for photoelectrochemical production of hydrogen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 195 (2019) 330–338. doi:10.1016/j.solmat.2019.03.028.
- [14] C. Florica, N. Preda, A. Costas, I. Zgura, I. Enculescu, ZnO nanowires grown directly on zinc foils by thermal oxidation in air: Wetting and water adhesion properties, *Mater. Lett.* 170 (2016) 156–159. doi:10.1016/j.matlet.2016.02.035.
- [15] A. Achour, M.A. Soussou, K. Ait Aissa, M. Islam, N. Barreau, E. Faulques, L. Le Brizoual, M.A. Djouadi, M. Boujtita, Nanostructuring and band gap emission enhancement of ZnO film via electrochemical anodization, *Thin Solid Films.* 571 (2014) 168–174. doi:10.1016/j.tsf.2014.10.061.
- [16] J. Park, K. Kim, J. Choi, Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1370–1375. doi:10.1016/j.cap.2013.04.015.

- [17] C.H. Hsu, D.H. Chen, Photoresponse and stability improvement of ZnO nanorod array thin film as a single layer of photoelectrode for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 15538–15547. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.046.
- [18] L. De Marco, D. Calestani, A. Quattieri, R. Giannuzzi, M. Manca, P. Ferro, G. Gigli, A. Listorti, R. Mosca, Single crystal mesoporous ZnO platelets as efficient photoanodes for sensitized solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 168 (2017) 227–233. doi:10.1016/j.solmat.2017.04.001.
- [19] A. Sanz-Marco, R. Sánchez-Tovar, M.M. Bajo, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Cathodoluminescence characterization of ZnO/ZnS nanostructures anodized under hydrodynamic conditions, *Electrochim. Acta*. 269 (2018) 553–559. doi:10.1016/j.electacta.2018.03.046.
- [20] C.F. Mah, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan, Rapid Formation and Evolution of Anodized-Zn Nanostructures in NaHCO<sub>3</sub> Solution, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) M105–M112. doi:10.1149/2.0061610jss.
- [21] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. doi:10.1039/c6ra18747a.
- [22] R. Sánchez-Tovar, K. Lee, J. García-Antón, P. Schmuki, Formation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube or nanosponge morphology determined by the electrolyte hydrodynamic conditions, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 1–4. doi:10.1016/j.elecom.2012.09.041.

- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2001.
- [24] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, E. Segura-Sanchís, J. García-Antón, Novel tree-like WO<sub>3</sub> nanoplatelets with very high surface area synthesized by anodization under controlled hydrodynamic conditions, *Chem. Eng. J.* 286 (2016) 59–67. doi:10.1016/j.cej.2015.10.069.
- [25] A. Khan, N. Sciences, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, *J Pak Mater Soc.* 4 (1) (2010) 5–9.
- [26] A.K. Bhunia, P.K. Jha, D. Rout, S. Saha, Morphological Properties and Raman Spectroscopy of ZnO Nanorods, *J. Phys. Sci.* 21 (2016) 111–118. www.vidyasagar.ac.in/journal.
- [27] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, M.P. Chowdhury, Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials, *Mater. Today Proc.* (2019). doi:10.1016/j.matpr.2019.04.217.
- [28] R.L. Frost, A. López, L. Wang, R. Scholz, N.P. Sampaio, SEM, EDX and Raman and infrared spectroscopic study of brianyoungite Zn<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub> from Esperanza Mine, Laurion District, Greece, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 149 (2015) 279–284. doi:10.1016/j.saa.2015.04.013.
- [29] N.K. Shrestha, K. Lee, R. Hahn, P. Schmuki, Corrigendum to 'Anodic growth of hierarchically structured nanotubular ZnO architectures on zinc surfaces using a sulfide based electrolyte'



[Electrochemistry Communications 34 (2013) 9–13], *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 361. doi:10.1016/j.elecom.2013.07.003.

[30] S. Guo, X. Zhao, W. Zhang, W. Wang, *Materials Science & Engineering B. Optimization of electrolyte to significantly improve photoelectrochemical water splitting performance of ZnO nanowire arrays*, *Mater. Sci. Eng. B.* 227 (2018) 129–135. doi:10.1016/j.mseb.2017.09.020.

[31] L.A. R. Cuscó, E.A. Lladó, J. Ibáñez, *Temperature dependence of Raman scattering in ZnO*, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 165202 1–11. doi:10.1103/PhysRevB.75.165202.



## Sección tercera

### **Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition.**

P. Batista-Grau <sup>a</sup>, R. Sánchez-Tovar <sup>b</sup>, R.M. Fernández-Domene <sup>b</sup>,  
J. García-Antón <sup>a</sup>.

**Journal of Electroanalytical Chemistry, 880 (2021), 114933.**  
<<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114933>>

<sup>a</sup> *Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain. \* [jgarciaa@iqn.upv.es](mailto:jgarciaa@iqn.upv.es)*

<sup>b</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Av de les Universitats, s/n, 46100 Burjassot, Spain.*

## **Abstract**

Zinc oxide nanostructured electrodes were successfully synthesized by a simple method of anodization in different aqueous bicarbonate electrolytes. The influence of the anodization electrolyte composition (by adding ethanol or glycerol) on the morphology and the photoelectrocatalytic properties of the zinc oxide electrodes was studied, as well as the combined effect of anodizing under controlled hydrodynamic conditions. Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images of the ZnO electrodes showed that the addition of ethanol or glycerol to the anodization electrolyte resulted in changes in size and morphology of the nanostructures. Thus, ZnO nanowires, nanotubes, nanosponge and nanospheres were obtained. Additionally, multi-factor analysis of the variance (ANOVA) revealed that photocurrent density response during water splitting test experimented significant variations depending on the anodization electrolyte composition. In particular, the best photoelectrochemical performance was achieved for the ZnO nanostructures anodized in low amounts of ethanol or glycerol.

**Keywords:** zinc oxide, anodization, organic solvents, bicarbonate, photoelectrocatalyst, water splitting.

## **1. Introduction**

Zinc oxide (ZnO) is an n-type semiconductor material that has received great attention owing to its relatively low-cost, non-toxicity [1] and remarkable electrical and photocatalytic properties, such as wide direct band gap of 3.37eV [2–7] and high electron and hole mobility [8]. In particular, interest on ZnO in the nanostructured form has been growing in the last decades since nanostructuring might enhance ZnO properties for its use in diverse applications.

In photoelectrocatalytic applications, nanostructured morphology increases the specific surface area of the material enhancing light absorption and charge transfer at the semiconductor/electrolyte interface [9]. Besides, the diffusion path lengths for the photogenerated charge carriers are shorter and, hence, electron/hole pairs recombination decreases. On the other hand, small size could produce quantum confinement effects in which the band gap is enlarged [8]. In addition, surface characteristics of the ZnO nanostructures such as type of nanostructured morphology and size have been reported to play a key role in their photoelectrocatalytic performance [10–17]. For instance, when ZnO baton, star, flower and rod nanostructures were compared, ZnO nanorod presented the highest photocurrent density value [16]. Similarly, the highest methyl orange degradation efficiency was achieved for the ZnO nanoflakes arrays that presented highest surface area [12]. Finally, Gao et al. [13] reported an enhancement in the conversion efficiency of a ZnO dye sensitized solar cell for nanowires that presented higher aspect ratio by increasing their lengths.

Until now several procedures have been employed to fabricate nanostructured ZnO. Some of these are hydrothermal methods [3,5,10,17–21], thermal evaporation [10], chemical vapor deposition [2,3,5,10,22,23], template-assisted methods [3,24], metal organic chemical vapor deposition [10], atomic layer deposition [5], sol–gel chemistry [5,17] and electrochemical methods [3–5,10,22,25]. The majority of these methods requires high temperatures, expensive experimental setups, prolonged reaction times and complex procedures [9]. Among them, electrochemical methods, as anodization, seem to be very interesting since they are economical [3,4,10,17], fast [3,4,10] and facilitate great scale synthesis [3,17]. Furthermore, when ZnO electrodes are synthesized by anodization method, nanostructures growth takes place on the metallic zinc substrate, and since it can be used as the back contact it can be employed directly as a photoanode.

Another advantage on the synthesis of ZnO nanostructures through electrochemical anodization is that morphology and size of the nanostructures could be controlled by adjusting anodization parameters (potential, time, temperature and type of electrolyte). Among the electrolytes that have been already used for zinc anodization, bicarbonate solutions are very promising since they enable the growth of ZnO nanostructures rapidly under mild conditions, as it was reported in previous studies [3,9,23]. Some authors studied the variation of anodization factors in bicarbonate-based electrolytes such as potential [3], time [26,27], temperature [28], bicarbonate concentration [23], controlled hydrodynamic conditions [9] or post-treatment (thermal annealing) temperature [4]. Nevertheless, the influence on ZnO properties by adding organic solvents such as

ethanol or glycerol to the bicarbonate electrolyte was not found in the literature. Since formation of ZnO nanostructures takes place by dissolution-precipitation process, the addition of an organic solvent to the aqueous bicarbonate electrolyte at different proportions, on the one hand, decreases dielectric constant of the electrolyte decreasing conductivity of the medium and solubility of the ionic species [29]. On the other hand, alters properties such density and viscosity. These alterations might importantly influence the growth and formation of the ZnO nanostructures. Therefore, the aim of this work is to perform anodization in a modified aqueous bicarbonate electrolyte by adding different ethanol and glycerol amounts, and study how it affects to the synthesized ZnO nanostructures morphology, structure and photoelectrocatalytic behavior. Additionally, in this work, anodization is performed under both stagnant and controlled hydrodynamic conditions for the purpose of study, as well, the combined effect of modifying the electrolyte composition and anodizing with stirring the electrode by a rotating disk electrode (RDE).

## **2. Experimental procedure**

Anodization was performed using a zinc rod (99,999% purity/ 8 mm in diameter) as the working electrode and a platinum foil (1 cm<sup>2</sup>) as the counter electrode. Previously to anodization, the surface of the zinc rod was abraded with 240-4000 SiC paper to obtain a mirror finish, degreased by sonication in ethanol and dried in air. Subsequently, the zinc rod was covered by Teflon to exclusively expose 0.5 cm<sup>2</sup> to the electrolyte. Then, anodization was performed at 10 V for 10 min in a 50 mM NaHCO<sub>3</sub> aqueous electrolyte with different ethanol or glycerol amounts (10, 25 and 50 % v/v). Conductivity of the fresh electrolytes

was measured prior to anodization using a conductimeter (CRISON BASIC 30). Furthermore, anodization was performed both under stagnant and under controlled hydrodynamic conditions (5000 rpm) for each electrolyte composition using a rotating disk electrode (RDE). Current density was continuously registered during anodization. Finally, anodized samples were annealed in a tubular furnace (Carbolite TVS 12/600) for 1h at 300 °C in an air atmosphere with a heating rate of 15 °C/min.

The crystalline microstructure of annealed ZnO samples was evaluated by means of confocal Raman spectroscopy (Witec Raman Confocal microscope) using a 488 nm neon laser. The morphology of the samples was examined by means of Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). The length of the nanostructures was measured from cross section FESEM images by using an analysis FESEM software.

Photoelectrochemical water splitting experiments and stability test were carried out in a 3-electrode cell configuration with a saturated Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode and a platinum foil (1 cm<sup>2</sup>) counter electrode. The ZnO samples were employed as the working electrode (photoanode) with an effective area of 0.26 cm<sup>2</sup> exposed to the 0.24 M Na<sub>2</sub>S/ 0.35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> electrolyte. Simulated solar light AM 1.5 conditions were carried out by means of a Xenon lamp (100 mW/cm<sup>2</sup>) as light source. Experiments were performed by triplicate. For the water splitting experiments, current density vs. applied potential was registered while chopped light (60 s without light and 20 s with light) scanning applied potential from -1.00 V (the open circuit potential of the system) to +1.06 V with a rate of 2 mV/ s. For the



stability test, current density vs. time was registered upon light conditions at an applied potential of  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$ .

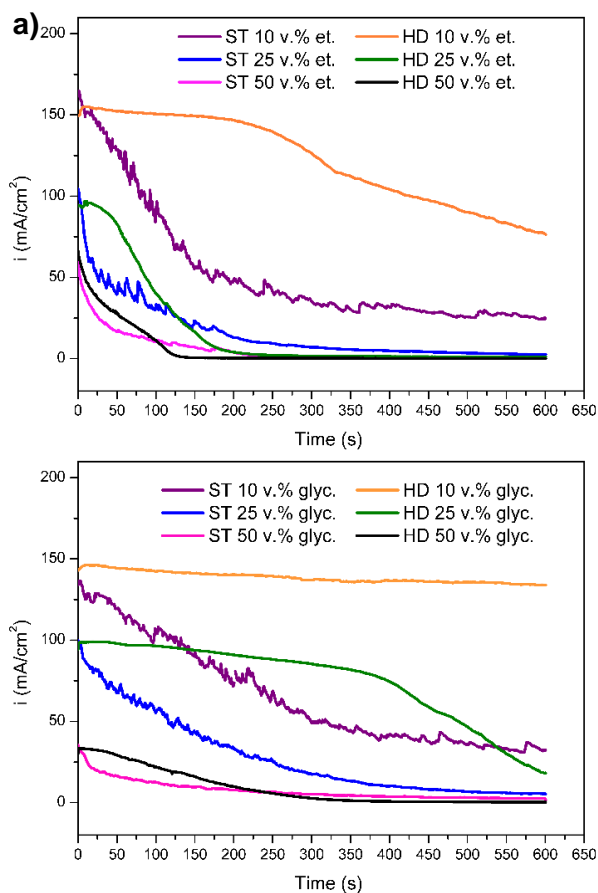
In order to evaluate whether the anodization conditions produce significant variations in the photocurrent density response of the ZnO nanostructures during water splitting measurements a statistical analysis was performed with the software Statgraphics Centurion using a Multi-Factor Categorical design. The photocurrent density response (photocurrent density under light irradiation minus current density in the dark) of the water splitting test at  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$  was the response variable, while two anodization factors were studied: organic solvent amount with 3 levels (10, 25 and 50 % v/v) and RDE rotation speed with two levels (0 rpm and 5000 rpm).

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Analysis of the anodization current density vs. time**

Figure 1 shows the current density vs. time registered during anodization for the samples synthesized in different volume percentage of ethanol (a) and glycerol (b). When ethanol or glycerol proportion is increased the current density values decrease, reflecting the lower charge transfer at the electrode surface since the conductivity of the electrolyte decreases with the addition of ethanol or glycerol, as it can be noticed in Table 1. That indicates zinc dissolution rate decreases with increasing the amount of organic solvent. If ethanol and glycerol current density transients are compared, it is observed that initial current density values for 10 % v/v and 25 % v/v electrolytes are similar for both ethanol and glycerol containing electrolytes. Nevertheless, when the amount of organic solvent is

increased until 50 % v/v, initial current density values during anodization are higher for ethanol containing electrolytes than for glycerol since conductivity of the electrolyte is lower for the latter (see Table 1). This might be due to the higher viscosity of glycerol compared to ethanol, although dielectric constant of glycerol is higher than for ethanol, as it can be observed in Table 2.



**Figure 1.** Current density vs. time registered during anodization in 50 mM NaHCO<sub>3</sub> with different % v/v of ethanol (a) and glycerol (b) electrolyte at 10 V for 10 minutes at stagnant (ST) and hydrodynamic (HD) conditions.

**Table 1.** Measured conductivity of the different anodization electrolytes based on 50 mM NaHCO<sub>3</sub> aqueous solutions with different organic solvents (ethanol or glycerol) amounts.

Organic solvent	Amount (% v/v)	Electrolyte conductivity (mS/cm)
Ethanol	10	3.22
	25	2.34
	50	1.47
Glycerol	10	3.26
	25	2.16
	50	0.78

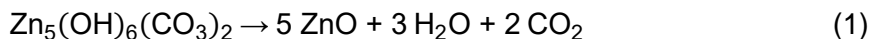
**Table 2.** Dielectric constant, dynamic viscosity and NaHCO<sub>3</sub> solubility for the different components of the anodization electrolytes [30].

Medium	Dielectric constant, $\epsilon^*$	Dynamic viscosity (mPa.s)**	NaHCO <sub>3</sub> solubility**
Water	80.1	0.89	10.3 g NaHCO <sub>3</sub> /100 g water
Ethanol	25.3	1.074	Insoluble
Glycerol	46.53	934	Insoluble
*At 293.20 K; ** at 25 °C			

Additionally, different evolution of the current density with time is observed for stagnant (ST) and hydrodynamic (HD) conditions, which implies a different growth of the nanostructures [9]. Under hydrodynamic conditions, current density experiments three phases: (i) increases in the first seconds of anodization, (ii) keeps constant, (iii) decreases. For both solvents, the increase of organic solvent amount

produces the shortening of the phase (ii) and the faster descend of the current density in phase (iii). When ethanol or glycerol proportion is increased, it produces the descend of the ionic species solubility (see Table 2) that promotes precipitation and therefore, the surface might be completely covered by nanostructures earlier. Moreover, if current density transients of ethanol and glycerol with the same volume percentage are compared, it is observed that the constant value in current density of phase (ii) takes longer in glycerol containing electrolytes and the decrease of current density of phase (iii) occurs later. This may be due to the fact that, on the one hand, the higher value of the dielectric constant of glycerol in comparison with ethanol delays the conditions in which precipitation of the nanostructures occurs; and on the other hand, the higher viscosity of glycerol delays mass transfer producing the lower precipitation of nanostructures. These two effects make the nanostructures cover the electrode surface later.

The composition of the as-anodized precipitate was reported to consist of zinc hydroxycarbonates, hydroxides and oxides. During thermal annealing, this zinc hydroxycarbonates and hydroxides experiment decomposition due to high temperature and ZnO is formed with the liberation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as it is shown in equation 1 [3,4,9,23].

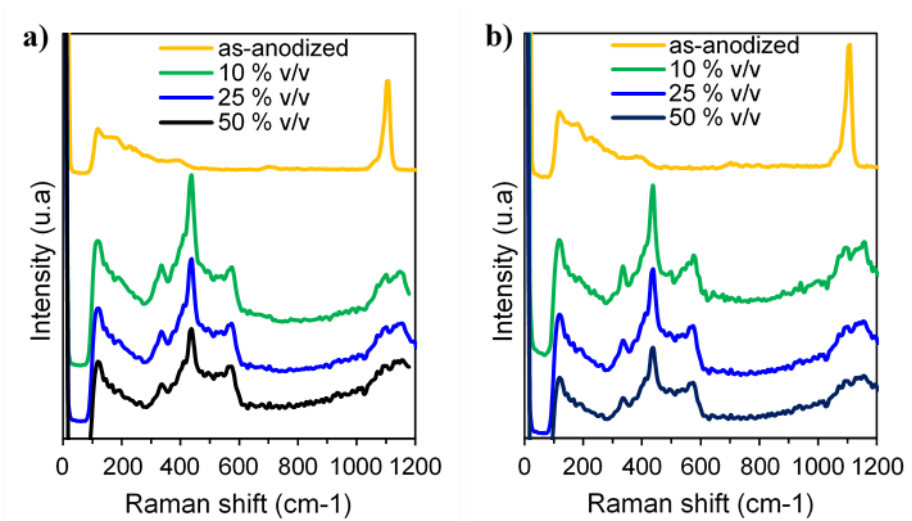


### 3.2. Raman characterization

In order to study the composition and crystallinity of the samples, Raman spectroscopy characterization of the as-anodized and annealed samples was performed. Raman spectra for the as-anodized and annealed samples anodized in different electrolytes are shown in Figure 2. For the as-anodized samples, for both ethanol and glycerol electrolytes (10 % v/v is shown as an example), a high relative intensity peak associated to C-OH vibration mode is noticed at  $1100\text{ cm}^{-1}$  [18]. Moreover, peaks at  $101\text{ cm}^{-1}$  and  $407\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to  $E_2$  (low) and  $E_1$  (TO) of ZnO, respectively, can be observed [10,31]. Likewise, a peak of weak intensity related to  $\text{CO}_3^{2-}$   $\nu_2$  bending mode appears at  $704\text{ cm}^{-1}$  [9]. This results are consistent with the composition of the as-anodized electrodes formed in bicarbonate solutions reported in literature, which consist on zinc hydroxycarbonates, hydroxides and oxides [3,4,9,23].

Additionally, wurtzite ZnO presents six Raman active vibration modes:  $A_1$ , 2  $B_1$ ,  $E_1$  and 2  $E_2$  [5,10,17].  $A_1$  and  $E_1$  are polar and are divided into transverse (TO) and longitudinal (LO) optical modes [5,10,17,32], while  $B_1$  is silent [5,17] and  $E_2$  presents two modes of frequency phonons:  $E_2$  (low) and  $E_2$  (high) [32,33]. The frequencies of these modes are the following:  $E_2$  (low) =  $101\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1$  (TO) =  $380\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1$  (TO) =  $407\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2$  (high) =  $437\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1$  (LO) =  $574\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1$  (LO) =  $581\text{ cm}^{-1}$  [10,31]. The Raman spectra of the annealed samples for both electrolytes revealed the presence of these peaks which indicates that wurtzite ZnO phase was achieved with the thermal annealing of the as-anodized samples. On the one hand,  $E_2$  (high) mode is typical of wurtzite phase [10,18,32,33] and its high relative intensity compared to

the other peaks (see Figure 2) indicates a good crystallinity of the ZnO annealed electrodes. On the other hand, the  $A_1$  (LO) and  $E_1$  (LO) phonon modes are commonly related to oxygen vacancies, zinc interstitial defect states and free carriers [10,33,34], thus the presence of these peaks in the spectra reveal the presence of some of these defects in the samples. Nevertheless, relative intensity of peak  $E_2$  decreases when increasing organic solvent in the anodization electrolyte indicating a slight decrease on the crystallinity of the samples. Similarly,  $A_1$  (LO) and  $E_1$  (LO) peaks are higher in the sample anodized in 10 % v/v glycerol than in 10 v% v/v ethanol, which might indicate a higher density of structural disorders in the former.



**Figure 2.** Raman spectra of the as-anodized and annealed ZnO electrodes synthesized in different amounts of ethanol (a) or glycerol (b). (The as-anodized spectra shown correspond to electrodes anodized in 10 % v/v ethanol or glycerol.)

In addition, peaks corresponding to the second order Raman scattering were identified in all the annealed samples, i.e: 2TA/2E<sub>2</sub> (low) at 202 cm<sup>-1</sup>, E<sub>2</sub> (high) - E<sub>2</sub>(low) at 333 cm<sup>-1</sup> [18,32], related to ZnO vibration [18] and 2LO A<sub>1</sub> and E<sub>1</sub> peaks at 1105 cm<sup>-1</sup> [33] and 1158 cm<sup>-1</sup> [35].

### **3.3. Morphology of the ZnO nanostructures**

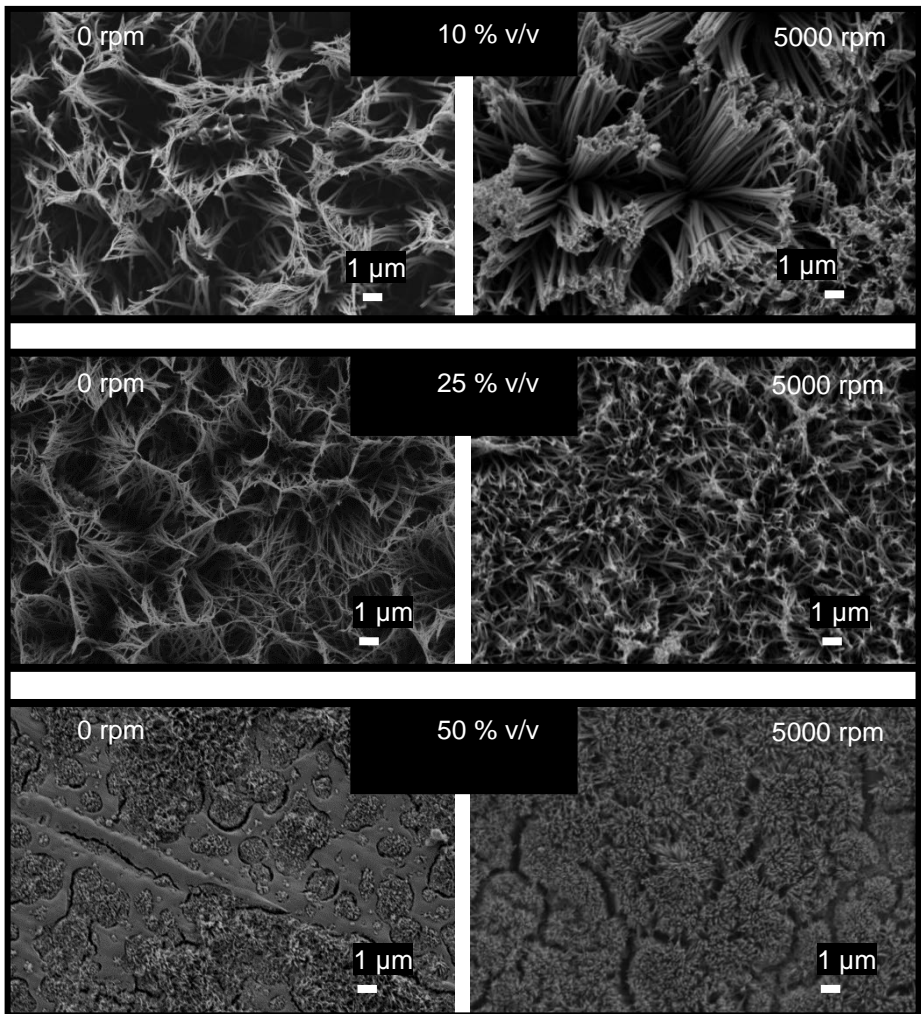
The morphological characterization of the annealed electrodes was evaluated by FE-SEM analysis to observe the influence of the different anodization conditions on the morphology of the synthesized samples.

#### **3.3.1. Samples anodized in ethanol containing electrolyte**

Figure 3 shows the nanostructures formed in different containing ethanol electrolytes anodized at stagnant (0 rpm) and hydrodynamic (5000 rpm) conditions. It can be observed that nanowires with the morphology of flowers are obtained in all cases. When increasing ethanol content of the electrolyte, it is clearly observed that the nanowires growth rate is lower and the length of the resulting nanowires is smaller, since less Zn<sup>+2</sup> is produced, which is required to form the nanostructures. Furthermore, hydrodynamic conditions seem to influence the growth of nanostructures differently. At 10 % v/v ethanol, it barely affects the length of the nanowires. However, differences in the separation of the nanowires are observed. In the case of stagnant conditions, wires are more disordered and separated between them. This fact might produce the increase in the specific surface area with respect to the anodized under hydrodynamic conditions in which wires seem to be more stuck between them. At 25 % v/v ethanol, nanowires length of the samples anodized under

hydrodynamic conditions is shorter than in stagnant conditions, thus hydrodynamic conditions delay nanowires growth rate, while at 50 % v/v ethanol the growth of the nanostructures is favored by them (see Figure 3). Therefore, if zinc dissolution rate and precipitation process is very high, as it seems to be in 10 % v/v ethanol, hydrodynamic conditions do not affect too much to the final growth of the nanostructures. Nevertheless, if dissolution-precipitation process is relatively fast, which is the case of 25 % v/v ethanol, hydrodynamic conditions remove zinc from the surface, delaying nanostructures formation, but if it is slower, which is the case of 50 % v/v ethanol, they favor mass transfer and distribution of zinc and other species that form the nanostructures.

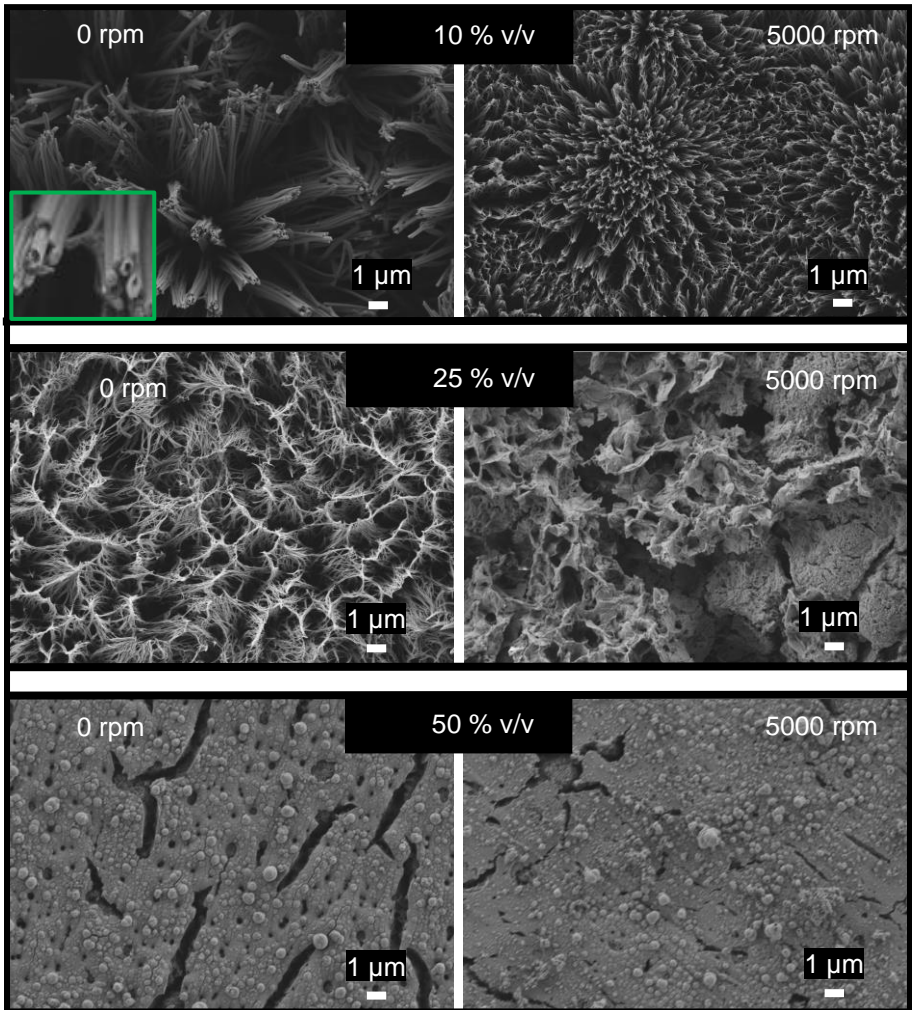




**Figure 3.** FE-SEM images of the samples anodized in different ethanol content electrolyte under stagnant and hydrodynamic conditions.

### 3.3.2. Samples anodized in glycerol containing electrolyte

Figure 4 shows the FE-SEM images of the zinc oxide nanostructures anodized at different glycerol containing electrolytes at stagnant or under controlled hydrodynamic conditions. It can be observed that glycerol amount significantly influenced the growth and morphology of the nanostructures. At stagnant conditions in 10 % v/v glycerol containing electrolyte nanotubes with the morphology of flowers were obtained, while under hydrodynamic conditions (5000 rpm) formation of nanowires instead of nanotubes is observed. Besides, the resulting nanowires are shorter than the mentioned nanotubes. This contrast with the results obtained with 10 vol. % ethanol. Due to the higher viscosity of glycerol compared with that of ethanol the precipitation process is slower (as it was seen in section 3.1) and therefore, the dissolved zinc removed from the electrode surface under hydrodynamic conditions delayed precipitation. In 25 % v/v glycerol containing electrolyte, at stagnant conditions, nanowires formation is observed, while at hydrodynamic conditions the formation of an ill-defined nanosponge-like structure. Finally, when glycerol content increases until 50 % v/v a compact layer covered by some dispersed nanospheres is observed, both stagnant and hydrodynamic conditions.



**Figure 4.** FE-SEM images of the samples anodized in different glycerol content electrolyte under stagnant and hydrodynamic conditions. Inset: magnification of the tube tips for the sample anodized in glycerol 10 % v/v.

### 3.4. Photoelectrochemical measurements

Photoelectrochemical and electrochemical characterization for the different ZnO electrodes was carried out performing water splitting measurements under light on/off conditions in a 0.24 M Na<sub>2</sub>S and 0.35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous solution [9,18].

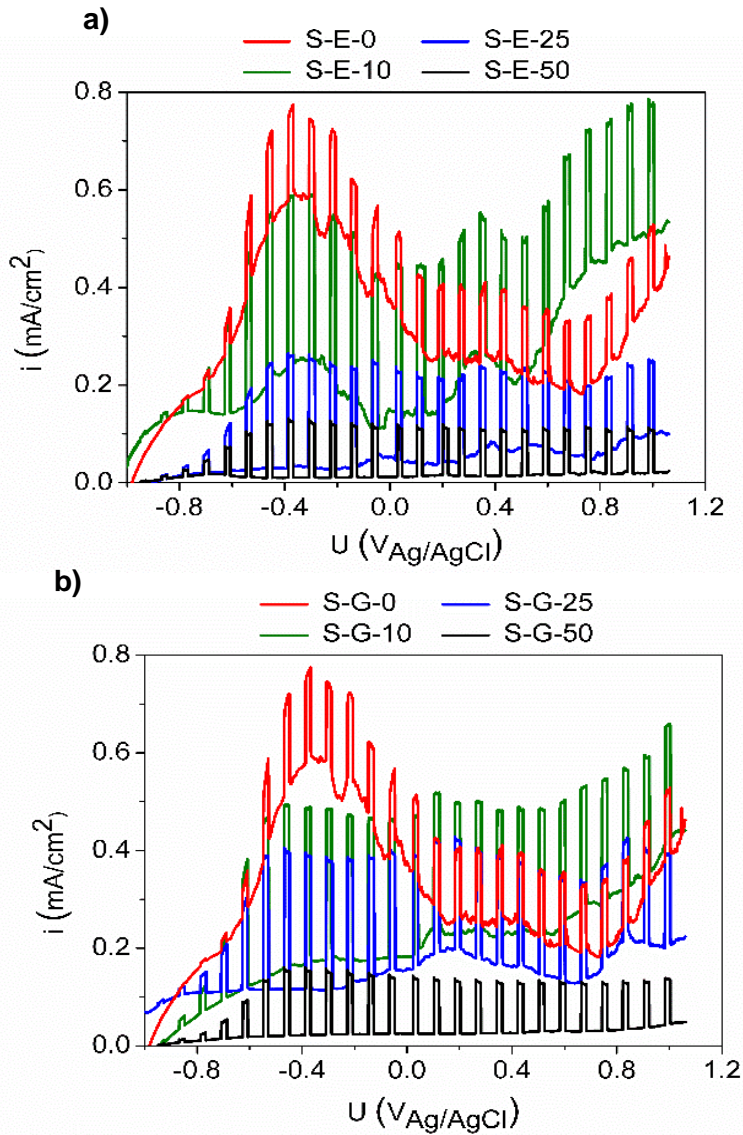
Figure 5 and 6 shows the photocurrent density transients versus the applied potential for the nanostructures synthesized at stagnant and hydrodynamic conditions, respectively, and its comparison with the ZnO nanostructures anodized at the same conditions in the bicarbonate aqueous electrolyte (0 % v/v of organic solvent). For each anodization condition, one of the three tests performed is shown as an example in Figure 5 and 6. However, photocurrent density values given along this section are referred to the mean value of the photocurrent density response (given by the current density under illumination minus the current density in the dark) of the three tested samples at an applied potential of  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$ . For all the samples, the photocurrent density response values do not experiment significant variations within the potential range beyond the onset potential.

In Figure 5 it can be noticed that when ethanol (E) or glycerol (G) is added to the anodization electrolyte, the photoelectrochemical response of the ZnO nanostructures in general increases in comparison with the samples anodized at the same conditions in the aqueous bicarbonate electrolyte. Thus, the highest values of photocurrent density response are obtained for the nanostructures anodized in electrolytes containing 10 % v/v ethanol or 10 % v/v glycerol with the value of 0.34 and 0.31 mA/cm<sup>2</sup>, respectively, followed

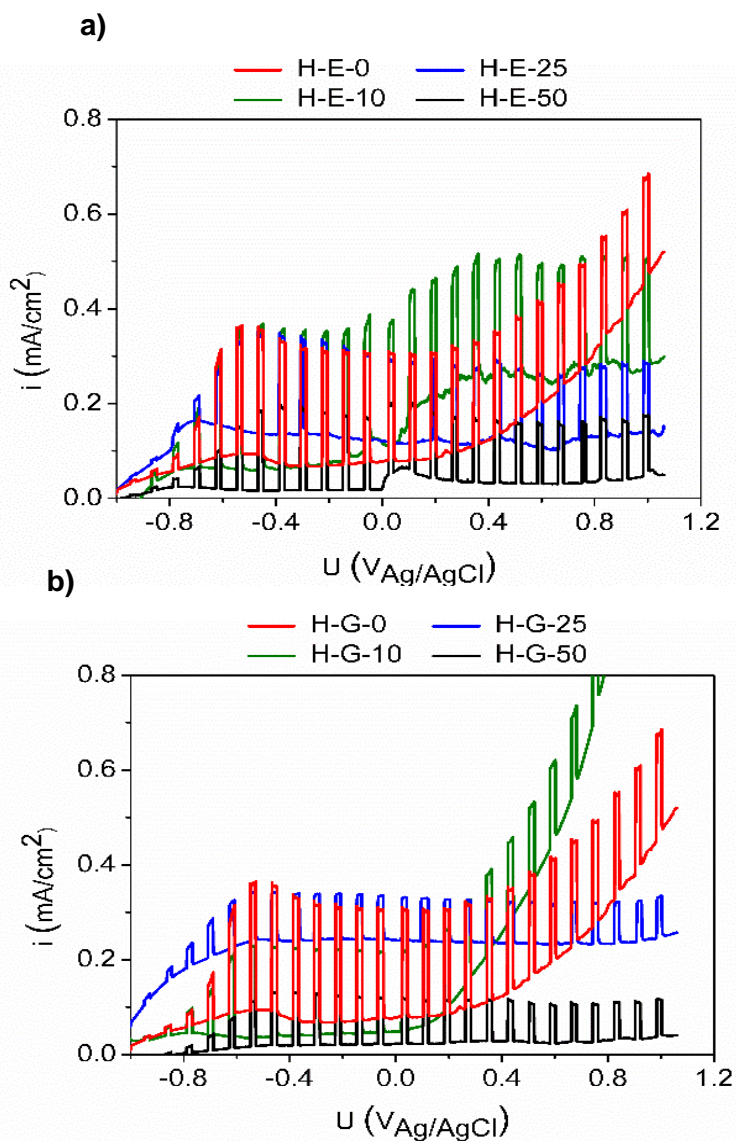
by the samples anodized in electrolytes containing 25 % v/v of ethanol or glycerol, with values of 0.22 and 0.29, respectively. Finally, the lowest values are obtained for the samples anodized in electrolytes containing 50 % v/v ethanol or glycerol, with values of 0.12 and 0.13 mA/cm<sup>2</sup>. It is remarkable that all the mean values of the photoelectrochemical response for the samples containing 10 % v/v and 25 % v/v of ethanol or glycerol are higher than the 0.17 mA/cm<sup>2</sup> [9] obtained for the ZnO electrode anodized in bicarbonate aqueous electrolyte. These differences in the photoelectrochemical response are owing to differences on the morphology of the ZnO nanostructures, which are discussed in section 3.4.2.

It should be mentioned, as well, that the addition of ethanol or glycerol to the anodization electrolyte provided ZnO electrodes with lower dark current density values in the applied potential range of -0.8 and 0.5 V<sub>Ag/AgCl</sub> if it is compared with the ZnO electrode anodized in aqueous electrolyte (see Figure 5). Besides, dark current decreases when ethanol amount is increased in the anodization electrolyte until reaching almost zero for the anodized in 50 % v/v. This occurs similarly for the samples anodized in glycerol electrolytes. The origin of this dark current and its variation within the potential range is not clear enough. Dark currents are sometimes associated with the degradation of the electrode [18]. However, constant dark currents within the potential range might be due to the presence of oxygen vacancies or surface states [36] which could act as the charge carriers in dark conditions. On the other hand, the shape of the dark current curve for the sample anodized in 0 % v/v in form of a peak might correspond to some oxidation processes in the electrolyte taking place in the nanostructured ZnO surface.

When anodization is performed under controlled hydrodynamic conditions, the ZnO nanostructures formed with the addition of ethanol or glycerol present a lower photoelectrochemical response in comparison with the obtained with aqueous electrolyte, except in the case when anodization was performed adding a 10 % v/v of ethanol to the electrolyte, in which a photocurrent density response of 0.29 mA/cm<sup>2</sup> was achieved (see Figure 6). It is worth mentioning that, in this case, dark current density values keep low in the -1 VAg/AgCl and 0 VAg/AgCl range. Although photocurrent density values for the sample anodized in the 25 % v/v ethanol containing electrolyte were lower than those for the nanostructured ZnO electrode anodized in aqueous electrolyte, the photoelectrochemical performance of the former sample is also remarkable, with a maximum photocurrent density of 0.21 mA/cm<sup>2</sup>. Relatively low values of dark current densities were obtained, in general, except in the case of the sample anodized at 25 % v/v of glycerol, in which a compact and ill-defined nanosponge-like structure was formed.



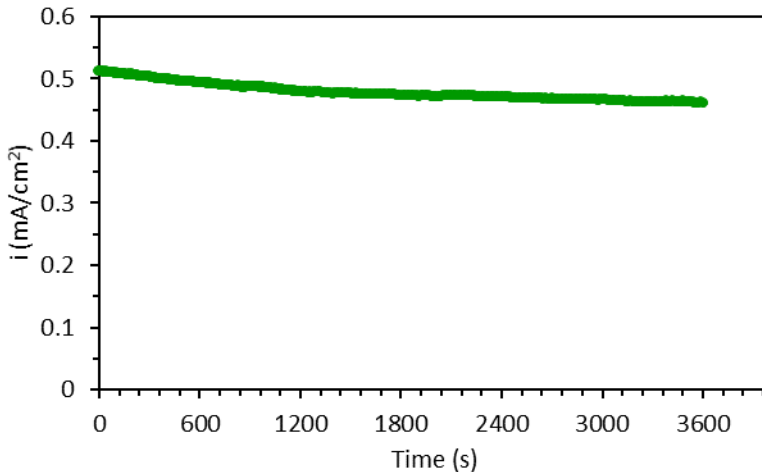
**Figure 5.** Photocurrent density transients under on/off simulated sunlight AM 1.5 in Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution in function of the applied potential for the nanostructures anodized at stagnant conditions in different ethanol S-E (a) or glycerol S-G (b) amounts (0, 10, 25 or 50 % v/v).



**Figure 6.** Photocurrent density transients under on/off simulated sunlight AM 1.5 in Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> solution in function of the applied potential for the nanostructures anodized un hydrodynamic conditions in different ethanol HD-E (a) or glycerol HD-G (b) amounts (0,10, 25 or 50 % v/v).



Additionally, stability against photocorrosion was evaluated for the sample that presented the best photoelectrochemical behavior, i.e. the anodized in 10 % v/v ethanol at stagnant conditions. Thus, photocurrent density transient at an applied potential of  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$  in  $Na_2S/Na_2SO_3$  solution under illumination condition was registered. Results presented in Figure 7 reveal that density current remains constant with time, which proves the photocorrosion resistance of the evaluated ZnO nanostructure.



**Figure 7.** Photocurrent density transient under illumination at an applied potential of  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$  in  $Na_2S/Na_2SO_3$  solution of the ZnO sample synthesized in 10 % v/v ethanol electrolyte at stagnant conditions.

### 3.4.1. Statistical analysis of the influence of anodization conditions on the photoelectrochemical response

Photocurrent density response was observed to be influenced by the different anodization parameters. In order to determine if the effect of these parameters and their interaction result statistically significant, multi-factor analysis of the variance (ANOVA) was carried out.

Table 3 and Table 4 show the analysis of the variance for the photocurrent density response of the ZnO nanostructures anodized in ethanol and glycerol containing electrolytes, respectively. On the one hand, both the ethanol amount and the interaction ethanol amount-rotation speed resulted to be statistically significant since they presented a p-Value lower than 0.05. On the other hand, glycerol amount, rotation speed and their interaction resulted to be statistically significant on the photocurrent density response of the ZnO nanostructures (p-Value < 0.05). In Figure 8 interaction between amount of organic solvent and rotation speed is shown for ethanol (a) and glycerol (b) containing electrolytes. It can be observed that both ethanol and glycerol containing electrolytes present significantly better results in the photocurrent density response for 10 v. % amount. Nevertheless, the effect of the interaction amount of organic solvent and the rotation speed differs substantially. For ethanol, hydrodynamic conditions produce a negative effect on the photocurrent density response and change its trend to a positive effect when increasing ethanol amount, while for glycerol the trend of the effect is not that clear. This might be due to the high viscosity of glycerol that produces strong changes on the morphology of the electrodes that affects their photoelectrochemical properties, while for ethanol the changes result

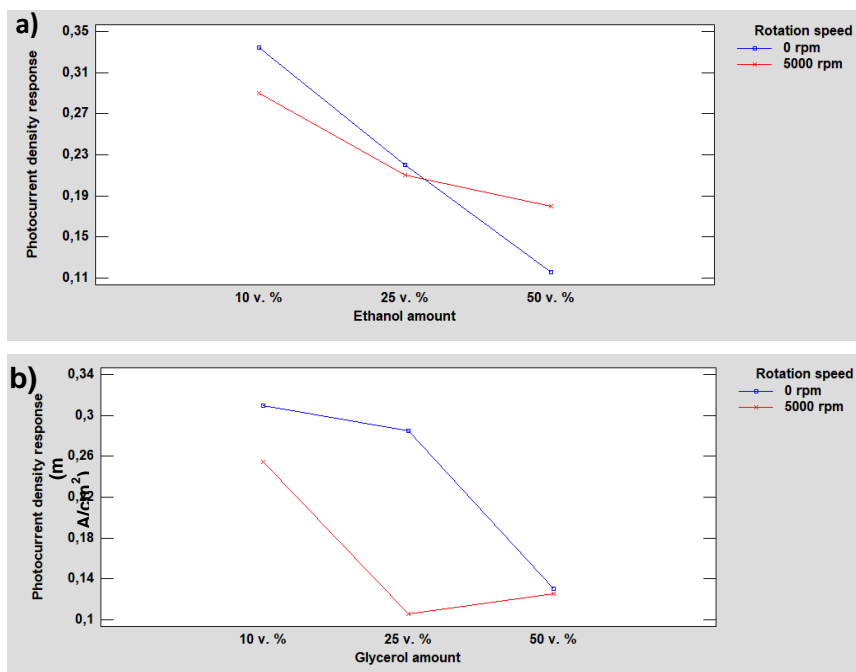
in aspects like nanowires length. The negative effect of the hydrodynamic conditions in ethanol containing electrolyte coincides with the removal of the dissolved zinc during anodization and the change of the trend to a positive one with the enhancement of mass transfer in slow precipitation process.

**Table 3.** Analysis of the variance for the photocurrent density response considering the factors amount of ethanol, rotation speed and their interaction. Effect is statistically significant for p-Values lower than 0.05 (in bold).

Effects	Sum of squares	GI	Mean square	F <sub>ratio</sub>	p-Value
Ethanol amount	0.082575	2	0,0412875	550.50	<b>0.0000</b>
Rotation speed	0.00005	1	0.000053	0.67	0.4301
Interaction	0.009475	2	0.0047375	63.17	<b>0.0000</b>
Residual error	0.0009	12	0.000075		
Total	0.093	17			
When p-Value is lower to 0.05					

**Table 4.** Analysis of the variance for the photocurrent density response considering the factors amount of glycerol, rotation speed and their interaction. Effect is statistically significant for p-Values lower than 0.05 (in bold).

Effects	Sum of squares	GI	Mean square	F <sub>ratio</sub>	p-Value
Glycerol amount	0.072475	2	0.0362375	217,42	<b>0.0000</b>
Rotation speed	0.0288	1	0.0288	172.80	<b>0.0000</b>
Interaction	0.024375	2	0.0121875	73.12	<b>0.0000</b>
Residual error	0.002	12	0.000166667		
Total	0.12765	17			
When p-Value is lower to 0.05					



**Figure 8.** Interaction between amount of organic solvent ((a) ethanol, and (b) glycerol) and rotation speed during anodization on the photocurrent density response.

### 3.4.2. Morphology and photoelectrochemical behavior

Several works in the literature found that the photoelectrocatalytic properties of the zinc oxide nanostructures are closely related to their size and morphology [14–17]. Table 5 shows anodization conditions, morphology, nanostructures length and photocurrent density response of the synthesized ZnO nanostructures.

**Table 5.** Summary of anodization conditions, morphology, nanostructures length and photocurrent density response obtained in the water splitting measurements at an applied potential of  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$ .

Anodization conditions			Morphology	Ns length ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta i$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
Organic solvent	Stirring	Amount (% v/v)			
Ethanol	0 rpm	10	Nanowires	$5.25 \pm 0.24$	$0.34 \pm 0.01$
		25	Nanowires	$3.32 \pm 0.11$	$0.22 \pm 0.01$
		50	Nanowires	$0.66 \pm 0.05$	$0.12 \pm 0.01$
	5000 rpm	10	Nanowires	$5.28 \pm 0.15$	$0.29 \pm 0.01$
		25	Nanowires	$1.88 \pm 0.06$	$0.21 \pm 0.01$
		50	Nanowires	$0.79 \pm 0.03$	$0.18 \pm 0.01$
Glycerol	0 rpm	10	Nanotubes	$5.92 \pm 0.23$	$0.31 \pm 0.02$
		25	Nanowires	$3.38 \pm 0.16$	$0.29 \pm 0.01$
		50	Nanospheres	-	$0.13 \pm 0.01$
	5000 rpm	10	Nanowires	$3.07 \pm 0.17$	$0.26 \pm 0.02$
		25	Nanosponge	-	$0.11 \pm 0.02$
		50	Nanospheres	-	$0.13 \pm 0.01$

Similarly, Figure 9 shows the distribution of the photocurrent density response at an applied potential of  $-0.46 V_{Ag/AgCl}$  for the ZnO nanostructures as a function of their size and morphology (nanostructures are grouped in order to observe this differences). The top and the bottom of the bars correspond to the maximum and minimum value, respectively, of the photocurrent density response considering all the samples of each morphology group. It can be observed that 1-D nanostructures, including nanowires and nanotubes, presented the highest photoelectrochemical responses in water splitting test, while for compact nanosponge or nanosphere the photoelectrochemical response was considerably lower. There is an exception for the ZnO synthesized in 50 % v/v ethanol electrolyte at 0 rpm, corresponding to NWs III group, that presented a lower value since the surface was not completely covered by nanostructures (see Figure 3). The highest values of the photoelectrochemical response of the nanowires or nanotubes are related, on the one hand, to their high surface-to-volume ratio for these 1-D nanostructures, that implies an increase of the active area that absorbs light [9]. On the other hand, 1-D morphologies allow the longitudinal transport of the photogenerated electrons to the metal substrate through a more direct path, avoiding the recombination of the electron-hole pairs [21]. Besides, the photogenerated holes rapidly diffuse into the ZnO/electrolyte interface due to the higher active area [8]. Additionally, it can be appreciated that in general, the photocurrent density response of the nanowires increases with increasing the wires length, presenting the highest values for the nanowires and nanotubes with an average length between 5 and 6  $\mu m$ , corresponding to the anodized at 10 % v/v ethanol at stagnant and hydrodynamic conditions, the nanowires, and

the anodized in 10 % v/v glycerol, the nanotubes (see Figure 3). Nevertheless, photocurrent density response is influenced by other parameters depending on the morphology, as it could be the wire diameter [9] or the possibility of quantum confinement effects occurrence.

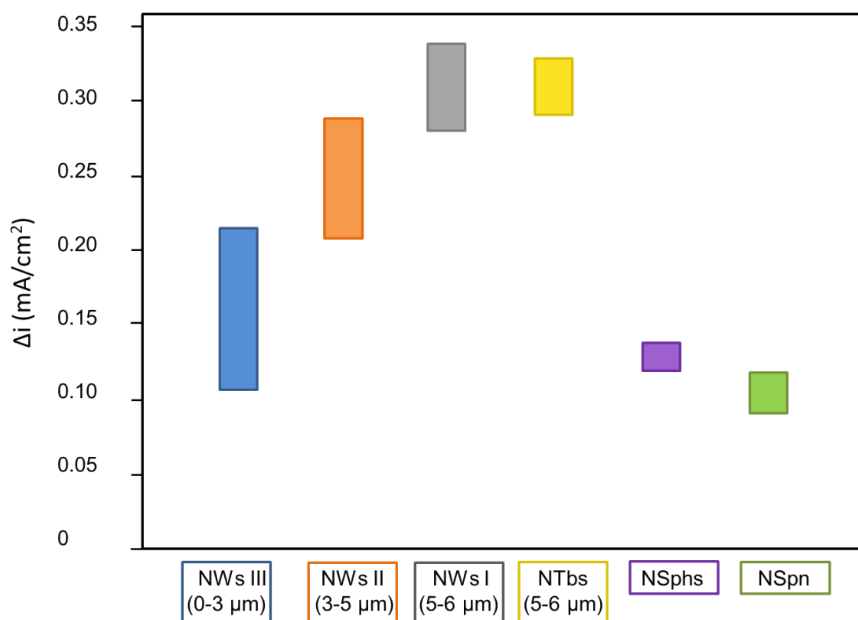


Figure 9. Distribution of the photocurrent density response for the different ZnO morphologies.

According to the results exposed along this article, it is clear that the synthesis method reported here, which uses different organic solvents to affect the precipitation equilibrium of the soluble Zn species formed during anodization and to produce innovative and high aspect ratio nanostructures, represents a simple and non-expensive approach

to control and adjust the morphology and size of these nanostructures and, therefore, their fundamental properties. In particular, a high photosensitivity was observed for samples anodized at low amounts of ethanol or glycerol (10 % v/v). The value of the photocurrent density response in the aforementioned conditions are in the order or higher than others reported in the literature [16,37–43]. For instance, 0.17 mA/cm<sup>2</sup> (at 1.23 V vs. RHE) was achieved by Lan *et al.* [39] when ZnO nanorods were synthesized by hydrothermal deposition and then thermal annealed at 550 °C for 1 h. Similarly, maximum value of 0.32 at (1.23 V vs. VAg/AgCl) was obtained for ZnO nanorods prepared by hydrothermal method and thermal annealing at 500 °C for 3 h [40], while at lower applied potential obtained photocurrent densities were lower. Similarly, ZnO nanowires synthesized by electrochemical deposition achieved photocurrent density of 0.18 mA/cm<sup>2</sup> (at 0.5 V vs. Ag/AgCl) using Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> as electrolyte [37]. Finally, at 1.23 V vs. RHE photocurrents densities of 0.33 mA/cm<sup>2</sup> [41] and inferior to 0.2 mA/cm<sup>2</sup> [36,42] have been obtained for nanorods array, and 0.19 mA/cm<sup>2</sup> for ZnO tetrapods [43] in water splitting measurements.

Thus, due to the remarkably simplicity of the anodization conditions, i.e. short duration of 10 minutes, low potential and electrolyte composition, and the process itself, these results are promising and indicate a good way to synthesize ZnO nanostructures with very high electroactive surface areas, that make them suitable as photocatalysts in clean energy production.



## **4. Conclusions**

In this investigation, ZnO nanostructures were obtained by a simple anodization method in different bicarbonate electrolytes in the presence of organic solvents (ethanol or glycerol) under hydrodynamic and stagnant conditions and a subsequent thermal annealing. Raman spectroscopy revealed that the electrodes after annealing presented crystalline wurtzite ZnO structure.

A strong influence on the morphology by the addition of ethanol or glycerol was noticed, especially with the latter. On the one hand, the increase of the amount of ethanol implied, mainly, the descend of the growth rate of the nanostructures and the shortening of the formed nanowires length, and on the other hand, glycerol containing electrolytes, besides nanowires, produced new morphologies: nanotubes, nanospheres and a compact nanosponge.

The ZnO nanostructured electrodes presented high photosensibility during water splitting test. The photocurrent density response in water splitting test for the electrodes obtained at stagnant conditions was significantly improved with the addition of 10 % v/v and 25 % v/v of ethanol or glycerol to the aqueous bicarbonate electrolyte. In particular, the photocurrent density response of the zinc oxide electrode anodized in 10 % v/v ethanol electrolyte was doubled than the obtained for the electrode anodized under the same conditions in aqueous bicarbonate electrolyte. Additionally, this sample demonstrated to be stable under illumination condition at the applied potential of  $-0.46 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ .

Finally, it was observed that the morphology of the ZnO nanostructured electrodes affected their photoelectrochemical properties, presenting those with nanowires and nanotubes morphology a higher photocurrent density response than nanospheres or nanosponge. In the ZnO electrodes with nanowires morphology, an increment of the photocurrent density response occurred while the length of the nanowires was increased.

### **Acknowledgements**

Authors thank the Generalitat Valenciana and the European Social Fund for the financial support through the subvention: GJIDI/2018/A/067, as well as to project co-funded by FEDER operational programme 2014-2020 of Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044). Authors also express their gratitude for the financial support to the Ministerio de Economía y Competitividad (Project Code: CTQ2016-79203-R and PID2019-105844RB-I00), for its help in the Laser Raman Microscope acquisition (UPOV08-3E-012) and for the co-finance by the European Social Fund.

## References

- [1] Y. Ji, One-step method for growing of large scale ZnO nanowires on zinc foil, *Mater. Lett.* 138 (2015) 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.095>.
- [2] J. Zhao, X. Wang, J. Liu, Y. Meng, X. Xu, C. Tang, Controllable growth of zinc oxide nanosheets and sunflower structures by anodization method, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 555–559. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.01.028>.
- [3] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, Formation of ZnO nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 511–520. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.035>.
- [4] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and thermal treatment, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 226 (2017) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.003>.
- [5] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. <https://doi.org/10.1039/c6ra18747a>.
- [6] Y.H. Chen, Y.M. Shen, S.C. Wang, J.L. Huang, Fabrication of one-dimensional ZnO nanotube and nanowire arrays with an anodic alumina oxide template via electrochemical deposition, *Thin Solid Films.* 570 (2014) 303–309. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.014>.
- [7] J. Kegel, I.M. Povey, M.E. Pemble, Zinc oxide for solar water splitting: A brief review of the material's challenges and associated

opportunities, *Nano Energy*. 54 (2018) 409–428.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.043>.

[8] R. van de Krol, M. Grätzel, *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*, Springer, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6>.

[9] P. Batista-Grau, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting, *Surf. Coat. Technol.* 381 (2020) 125197.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125197>.

[10] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2557–2562.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.104>.

[11] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.

[12] H.S. Goh, R. Adnan, M.A. Farrukh, ZnO nanoflake arrays prepared via anodization and their performance in the photodegradation of methyl orange, *Turkish J. Chem.* 35 (2011) 375–391. <https://doi.org/10.3906/kim-1010-742>.

[13] Y. Gao, M. Nagai, T.C. Chang, J.J. Shyue, Solution-derived ZnO nanowire array film as photoelectrode in dye-sensitized solar cells, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 2467–2471.  
<https://doi.org/10.1021/cg060934k>.

- [14] K.S. Ahn, Y. Yan, S. Shet, K. Jones, T. Deutsch, J. Turner, M. Al-Jassim, ZnO nanocoral structures for photoelectrochemical cells, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 163117. <https://doi.org/10.1063/1.3002282>.
- [15] Z. Liu, Q. Cai, C. Ma, J. Zhang, J. Liu, Photoelectrochemical properties and growth mechanism of varied ZnO nanostructures, *New J. Chem.* 41 (2017) 7947–7952. <https://doi.org/10.1039/c7nj01725a>.
- [16] A.R. Marlinda, N. Yusoff, A. Pandikumar, N.M. Huang, O. Akbarzadeh, S. Sagadevan, Y.A. Wahab, M.R. Johan, Tailoring morphological characteristics of zinc oxide using a one-step hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17535–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.109>.
- [17] M.C. Huang, T. Wang, B.J. Wu, J.C. Lin, C.C. Wu, Anodized ZnO nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.174>.
- [18] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, M.T. Montañés, A. Sanz-Marco, J. Garcia-Antón, ZnO/ZnS heterostructures for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, *RSC Adv.* 6 (2016) 30425–30435. <https://doi.org/10.1039/c6ra03501a>.
- [19] A. Kushwaha, M. Aslam, ZnS shielded ZnO nanowire photoanodes for efficient water splitting, *Electrochim. Acta.* 130 (2014) 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.008>.
- [20] L. De Marco, D. Calestani, A. Quattieri, R. Giannuzzi, M. Manca, P. Ferro, G. Gigli, A. Listorti, R. Mosca, Single crystal mesoporous ZnO platelets as efficient photoanodes for sensitized

solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 168 (2017) 227–233.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.04.001>.

[21] H. wa Yu, J. Wang, C. juan Xia, X. an Yan, P. fei Cheng, Template-free hydrothermal synthesis of Flower-like hierarchical zinc oxide nanostructures, *Optik (Stuttg).* 168 (2018) 778–783.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.05.005>.

[22] C. Florica, N. Preda, A. Costas, I. Zgura, I. Enculescu, ZnO nanowires grown directly on zinc foils by thermal oxidation in air: Wetting and water adhesion properties, *Mater. Lett.* 170 (2016) 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.035>.

[23] C.F. Mah, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan, Rapid Formation and Evolution of Anodized-Zn Nanostructures in NaHCO<sub>3</sub> Solution, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) M105–M112.  
<https://doi.org/10.1149/2.0061610jss>.

[24] A. Achour, M.A. Soussou, K. Ait Aissa, M. Islam, N. Barreau, E. Faulques, L. Le Brizoual, M.A. Djouadi, M. Boujtita, Nanostructuring and band gap emission enhancement of ZnO film via electrochemical anodization, *Thin Solid Films.* 571 (2014) 168–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.061>.

[25] J. Kaur, H. Singh, Fabrication and analysis of piezoelectricity in 0D, 1D and 2D Zinc Oxide nanostructures, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19401–19407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.283>.

[26] Y.T. Kim, J. Park, S. Kim, D.W. Park, J. Choi, Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 78 (2012) 417–421.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.022>.

- [27] J. Park, K. Kim, J. Choi, Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1370–1375. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.04.015>.
- [28] Z. Hu, Q. Chen, Z. Li, Y. Yu, L.M. Peng, Large-scale and rapid synthesis of ultralong ZnO nanowire films via anodization, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 881–889. <https://doi.org/10.1021/jp9094744>.
- [29] D. Konopacka-Łyskawa, B. Kościelska, J. Karczewski, Effect of some organic solvent-water mixtures composition on precipitated calcium carbonate in carbonation process, *J. Cryst. Growth* 418 (2015) 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2015.02.019>.
- [30] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 89th Edition (Internet Version 2009), CRC Press, Boca Raton, FL, 2009. <https://doi.org/10.1021/ed052pa142.1>.
- [31] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Raman Effect in Zinc Oxide, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570–574.
- [32] A. Khan, N. Sciences, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, *J Pak Mater Soc.* 4 (1) (2010) 5–9.
- [33] A.K. Bhunia, P.K. Jha, D. Rout, S. Saha, Morphological Properties and Raman Spectroscopy of ZnO Nanorods, *J. Phys. Sci.* 21 (2016) 111–118. [www.vidyasagar.ac.in/journal](http://www.vidyasagar.ac.in/journal).
- [34] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, M.P. Chowdhury, Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials, *Mater. Today Proc.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.217>.

- [35] L.A. R. Cuscó, E.A. Lladó, J. Ibáñez, Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 165202 1-11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>.
- [36] C.H. Hsu, D.H. Chen, Photoresponse and stability improvement of ZnO nanorod array thin film as a single layer of photoelectrode for photoelectrochemical water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 15538–15547. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.046>.
- [37] S. Guo, X. Zhao, W. Zhang, W. Wang, Materials Science & Engineering B Optimization of electrolyte to significantly improve photoelectrochemical water splitting performance of ZnO nanowire arrays, *Mater. Sci. Eng. B.* 227 (2018) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.020>.
- [38] A.M. Holi, Z. Zainal, Z.A. Talib, H.N. Lim, C.C. Yap, S.K. Chang, A.K. Ayal, Effect of hydrothermal growth time on ZnO nanorod arrays photoelectrode performance, *Optik (Stuttg).* 127 (2016) 11111–11118. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.015>.
- [39] Y. Lan, Z. Liu, Z. Guo, X. Li, L. Zhao, L. Zhan, M. Zhang, A ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> uniform core-shell heterojunction with a tubular structure modified by NiOOH for efficient photoelectrochemical water splitting, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 12181–12187. <https://doi.org/10.1039/c8dt02581a>.
- [40] H.Q. Huynh, K.N. Pham, B.T. Phan, C.K. Tran, H. Lee, V.Q. Dang, Enhancing visible-light-driven water splitting of ZnO nanorods by dual synergistic effects of plasmonic Au nanoparticles and Cu dopants, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 399 (2020) 112639. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112639>.



- [41] M. Wu, W.J. Chen, Y.H. Shen, F.Z. Huang, C.H. Li, S.K. Li, In situ growth of matchlike ZnO/Au plasmonic heterostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 15052–15060. <https://doi.org/10.1021/am503044f>.
- [42] Y. Liu, X. Yan, Z. Kang, Y. Li, Y. Shen, Y. Sun, L. Wang, Y. Zhang, Synergistic Effect of Surface Plasmonic particles and Surface Passivation layer on ZnO Nanorods Array for Improved Photoelectrochemical Water Splitting, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep29907>.
- [43] Y. Qiu, K. Yan, H. Deng, S. Yang, Secondary branching and nitrogen doping of ZnO nanotetrapods: Building a highly active network for photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* (2012). <https://doi.org/10.1021/nl2037326>.



## **Sección cuarta**

### **Photoelectrochemical characterization of ZnO nanowires synthesized by rapid anodization.**

#### **Abstract**

Zinc oxide (ZnO) is a promising n-type semiconductor in photocatalysis due to its properties such as a wide bandgap energy of 3.37 eV and high electron mobility, 10 to 100 times higher than titanium dioxide. Besides, it is abundant and relatively low-cost. ZnO nanostructures have been synthesized by several methods that usually require high energy, temperature, pressure or long reaction times. In contrast, electrochemical anodization of zinc is an effective method to produce ZnO nanostructures under mild conditions.

In this work, ZnO nanostructures were synthesized by anodization at 10 V for 10 min in aqueous bicarbonate electrolyte containing 10 or 50 v/v % ethanol followed by thermal annealing. Morphology, crystallinity, and vibrational properties of the samples were evaluated

through Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Confocal Laser-Raman Spectroscopy. Finally, the photoelectrochemical properties of the ZnO nanostructures were analyzed by means of the Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) technique.

According to the results, ZnO nanowires were successfully obtained by rapid anodization. Moreover, the electrodes showed ZnO hexagonal wurtzite structure with good crystallinity after annealing. Additionally, ZnO nanowires presented high photosensitivity under simulated sunlight. PEIS measurements showed that the sample anodized at 10 v/v % ethanol presented lower values of charge transfer resistance under illumination conditions, which is consistent with its better photoelectrochemical performance.

## **1. Introduction**

ZnO is an n-type semiconductor with growing interest owing to its remarkable optical, electrical and photoelectrocatalytic properties. More specifically, ZnO is an attractive material used as photoanode due to its high electron and hole mobility of  $200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $180 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively [1] and its relatively low-cost. The band gap of the ZnO is 3.37 eV [2], which is small enough to allow the absorption of light with wavelengths comprised in the ultraviolet (UV) region of the solar spectrum and high enough to provide energy to carry out the water splitting redox reactions. Moreover, it presents high photostability [3]. Additionally, nanostructuring of ZnO enhances the photoelectrocatalytic performance since the increase in the specific

surface area enhances light absorption and shorter diffusion path lengths decrease recombination of the photogenerated electron/hole pairs [4]. Electrochemical anodization in bicarbonate solutions is a rapid, simple and effective method to synthesize ZnO nanostructures under mild conditions [5] that allows the nanostructures growth directly on the metallic substrate, which is required for its application as photoanode [3]. Photoelectrocatalytic performance of ZnO nanostructures is related to charge transfer and recombination competition that take place in the semiconductor/electrolyte interface under illumination [6]. Consequently, the study of the interfacial characteristics is important in the optimization of ZnO for photoelectrocatalytic applications [7].

In this study, ZnO nanostructures have been obtained by electrochemical anodization in bicarbonate electrolytes with 10 or 50 v/v % ethanol amounts. With the aim of evaluating the influence of the anodization conditions on the morphology, crystallinity, and vibrational properties, the samples were examined through Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Confocal Laser-Raman Spectroscopy. Finally, the electrochemical and photoelectrochemical properties and the ZnO/ electrolyte interface characteristics of the nanostructures were evaluated through water splitting measurements and Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS).

## **2. Experimental procedure**

Synthesis of the ZnO nanostructures was performed through electrochemical anodization by using a 2-electrode cell consisting on a zinc rod (99.999 % purity) of 8 mm diameter (anode) and a Pt cathode. The zinc rod surface was previously polished with 240–4000 SiC papers

with the aim of achieving a mirror finish. Then, the samples were sonicated with ethanol for 2 min, washed with distilled water and dried in an air stream. Anodization was carried out in a 50 mM bicarbonate aqueous electrolyte containing 10 or 50 v/v % ethanol applying a potential of 10 V for 10 min. The current density transients were recorded during anodization. Afterwards, thermal annealing of the as-anodized electrodes was carried out at 300 °C for 1 hour in air atmosphere.

Structural and morphological characteristics of the annealed electrodes were evaluated through Confocal Laser-Raman Spectroscopy using a blue laser (488 nm) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). The electrochemical and photoelectrochemical characterization of the annealed electrodes were performed by water splitting measurements and photoelectrochemical impedance spectroscopy (PEIS). For this, a three-electrode cell was employed in which the zinc oxide was the photoanode, a Pt foil the cathode and an Ag/AgCl (3M) the reference electrode. All the electrodes were immersed in a 0.24 M Na<sub>2</sub>S/ 0.35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous electrolyte and connected to a potentiostat. Illumination conditions were carried out by using simulated sunlight AM 1.5 (100 mW/cm<sup>2</sup>). Water splitting measurements were carried out registering the photocurrent density versus the applied potential chopping light radiation (60 s dark/ 20 s light) and sweeping the potential from -1.00 V<sub>Ag/AgCl</sub> to 0.25 V<sub>Ag/AgCl</sub> (2 mV/s). The potentials measured experimentally were transformed to the reversible hydrogen electrode (RHE) scale through Nernst equation:

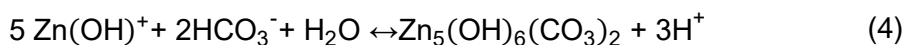
$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \cdot \text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^0 \quad (1)$$

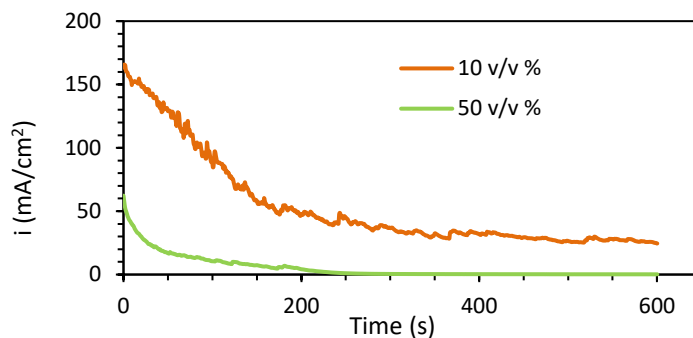
where  $E_{RHE}$  is the calculated potential (vs. RHE),  $E_{Ag/AgCl}$  is the applied potential (vs. Ag/AgCl), pH of the electrolyte is 13.38 and  $E^0_{Ag/AgCl}$  is 0.1976 V at 25 °C [8]. In addition, PEIS experiments were carried out in the same configuration at an applied potential of -0.2 V<sub>Ag/AgCl</sub> (corresponding to 0.8 V vs. RHE) over a frequency range from 100 kHz to 10 mHz with an amplitude of 0.01 V under illumination conditions.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Current density versus time during anodization

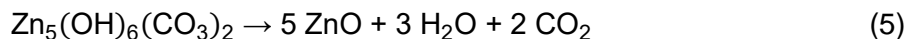
Figure 1 shows the current density versus time recorded during anodization. Nanostructures formation is due to dissolution-precipitation process, according to equation 2-4 [3]. As it can be noticed from Figure 1, the current density gradually drops with time until it keeps constant. Higher current densities at initial stages are due to a higher dissolution of the metallic zinc (equation 2) that is gradually hindered with the nanostructures precipitation over the surface (equation 2 and 3). In addition, the current density is higher for the electrode anodized in the electrolyte with lower ethanol amount (10 v/v %) since ethanol decreases electrolyte conductivity decreasing charge transfer at the electrode surface.





**Figure 1.** Current density versus time recorded during electrochemical anodization.

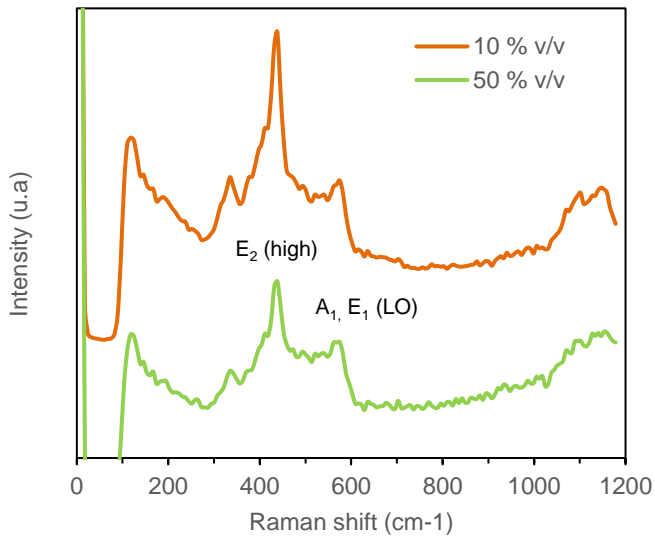
The composition of the as-anodized samples is based on zinc hydroxides and hydroxycarbonates that are converted to ZnO by thermal annealing through the decomposition reaction of equation 5 [9].



### 3.2. Structural characterization

In order to study the crystal structure and the vibrational characteristics of the electrodes and, hence, prove the conversion to wurtzite ZnO crystalline structure, Raman spectroscopy evaluation of the annealed samples was carried out. Figure 2 shows the Raman spectra of the electrodes anodized at different conditions.





**Figure 2.** Raman spectra of the annealed ZnO electrodes.

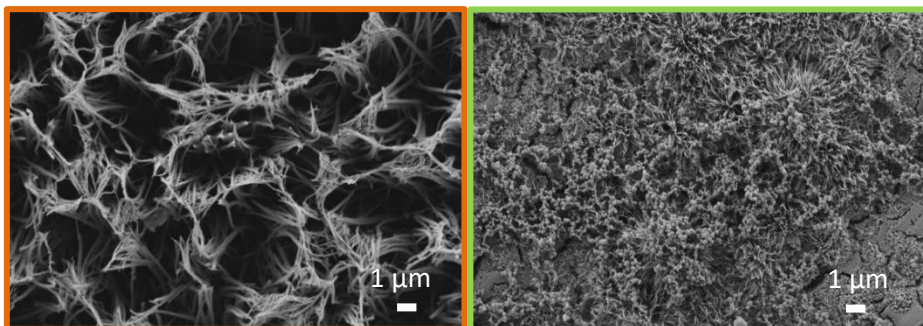
The typical peaks of the ZnO hexagonal wurtzite structure were identified in both samples. Table 1 shows the position of these peaks and the corresponding symmetry in the ZnO wurtzite structure. The high relative intensity of peak E<sub>2</sub> (high) indicates the good crystallinity of the samples [10], which is higher for the electrode anodized in 10 v/v % ethanol. Similarly, the presence of the peak A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> (LO) indicates the presence of some structural disorders such as oxygen vacancies and zinc interstitials in the ZnO electrodes [11]. These structural defects positioned within the ZnO valence band and the conduction band, behave as donor states improving charge transfer and, hence, increasing the electrical conductivity and the photoelectrochemical performance of the nanostructures [12].

**Table 1:** Raman peaks of the ZnO wurtzite identified in the spectra [3].

Symmetry	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )
Wurtzite ZnO $E_2$ (low)	101
Wurtzite ZnO 2TA; $2E_2$ (low)	202
Wurtzite ZnO $E_2$ (high)- $E_2$ (low)	335
Wurtzite ZnO $A_1$ (TO)	378
Wurtzite ZnO $E_1$ (TO)	410
Wurtzite ZnO $E_2$ (high)	438
Wurtzite ZnO $A_1$ (LO)	573
Wurtzite ZnO $E_1$ (LO)	584
Wurtzite ZnO 2LO	1105
Wurtzite ZnO $2A_1$ (LO), $2E_1$ (LO); 2LO	1158

### 3.3. Morphological characterization

The morphological characteristics of the electrodes were studied through Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). FE-SEM images of the ZnO samples (see Figure 3) show the formation of ZnO nanowires which presented higher length and aspect-ratio in electrolytes with lower ethanol amount. This is in concordance with Figure 1, in which the lower values of current density unveiled the lower growth rate of the nanostructures.



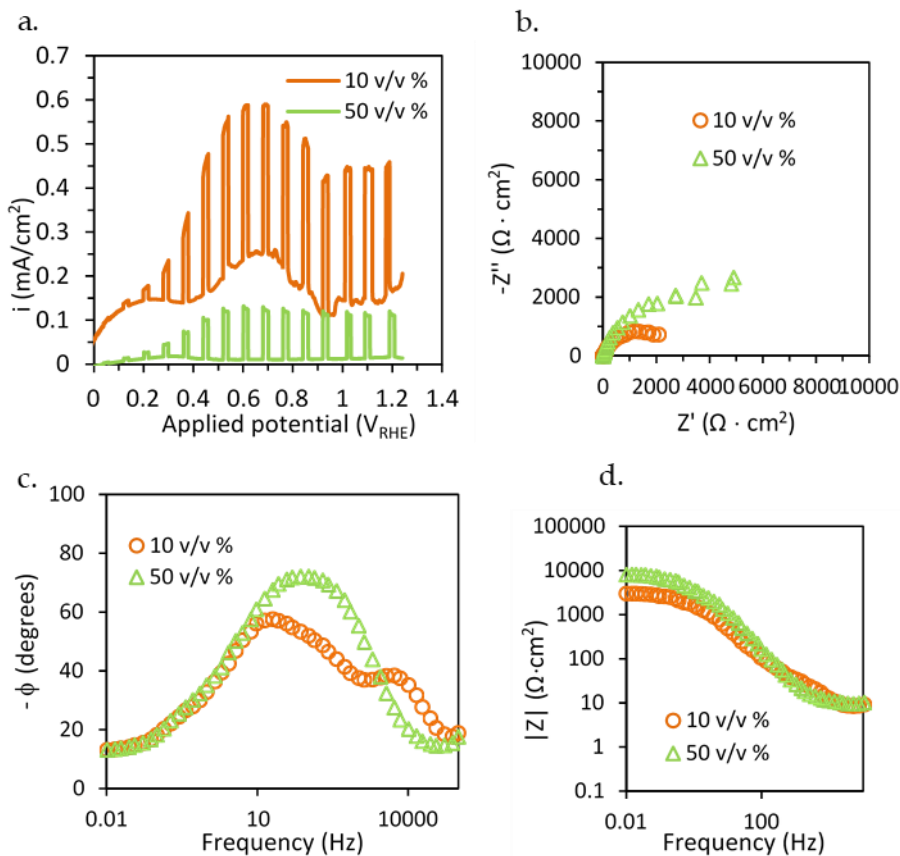
**Figure 3.** FE-SEM images of the annealed ZnO electrodes anodized in 10 v/v % (left) and 50 v/v % (right) ethanol electrolyte.

### 3.4. Electrochemical and photoelectrochemical characterization

In order to evaluate the electrochemical and photoelectrochemical behavior of the nanostructures, photocurrent density versus applied potential (water splitting) and PEIS experiments were performed. Figure 4a shows the current density versus applied potential in on/off simulated sunlight conditions. The photocurrent density response of the ZnO nanowires was calculated as the current density upon illumination minus the current density in the dark. As it is observed, the photocurrent density response for the ZnO nanowires anodized with a low amount of ethanol (10 v/v %) is higher than the anodized in 50 v/v % with values of  $0.34 \text{ mA/cm}^2$  and  $0.12 \text{ mA/cm}^2$  at an applied potential of  $0.8 V_{\text{RHE}}$ , respectively.

PEIS technique is employed to study the photoanode/electrolyte interface and evaluate the charge transfer of holes resistance. Figure 4b shows the Nyquist plot of the samples anodized at different conditions. One visible semicircle is noticed for both samples in which a lower

amplitude is observed for the sample anodized in 10 v/v %. Amplitude of the semicircle is related to recombination and charge transfer resistance [7]. Recombination resistance is usually low, therefore, the lower amplitude of the semicircle of the electrode anodized at 10 v/v % indicates that the charge transfer is enhanced in this electrode. In the Bode-phase plot (see Figure 4c) two peaks are clearly observed for the electrode anodized at 10 v/v %, while for the electrode anodized at 50 v/v % one broad peak is noticed. The latter might correspond to the overlapping of these two peaks. Besides, a lower phase angle associated with lower impedances is observed for the sample anodized in 10 v/v % [13]. Finally, Bode-modulus plot of Figure 4d exhibits a higher modulus of the impedance at low frequencies for the sample anodized in 50 v/v % than for the sample anodized in 10 v/v %, which is related to the total impedance of the system, while the limit at high frequencies, associated to the electrolyte resistance is similar for both electrodes. These results indicate that the ZnO nanowires anodized in 10 v/v % present better photoelectrocatalytic behavior than the anodized in 50 v/v % since charge transfer is enhanced decreasing total impedance, which is in concordance with the higher photocurrent density response achieved in the water splitting test.



**Figure 4.** a. Current density versus applied potential upon illumination on/off conditions. b. Nyquist, c. Bode-phase and d. Bode-modulus plots at an applied potential of 0.8 V<sub>RHE</sub> upon illumination.

The differences in the photoelectrocatalytic performance of the ZnO nanostructures might be due to differences in the morphology. In this regard, higher length of the nanowires anodized in 10 v/v % gives them higher aspect ratio which provides an increase in the specific surface area and enhances charge separation [14]. Consequently, the nanostructures that presented higher aspect ratio showed the lower

resistance to charge transfer and an improvement in the photocurrent density response.

#### 4. Conclusions

In this work, ZnO nanowires have been obtained by rapid synthesis through electrochemical anodization and subsequent thermal annealing. Anodization was carried out under mild conditions (10 V, 10 min) in bicarbonate electrolytes with 10 or 50 v/v % ethanol amount. Higher growth rate of the nanowires and, hence, higher length and aspect ratio was achieved in the electrolyte containing lower ethanol amount (10 v/v %). Moreover, the ZnO nanowires anodized at 10 v/v % presented higher photocurrent density response during water splitting measurements as well as enhanced charge transfer than the nanowires anodized at 50 v/v %.

The synthesized ZnO nanowires showed higher photoactivity than others found in the literature. For example, the photocurrent density response in water splitting test (using  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  electrolyte) of the ZnO nanowires synthesized in this work at 10 v/v % is almost double than the achieved in  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  electrolyte by the ZnO nanowires synthesized by Guo et al. [15]. Since the anodization conditions reported in this work are remarkably simple, these results represent an interesting route of synthesizing ZnO nanowires with high photosensitivity for water splitting.

## **Acknowledgements**

Authors thank to the Generalitat Valenciana and to the European Social Fund for their financial support within the subvention GJIDI/2018/A/067. Authors also thank to project co-funded by FEDER operational programme 2014-2020 of Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044). Finally, authors thank MINECO (CTQ2016-79203-R and PID2019-105844RB-I00) and for its help in the Laser Raman Microscope acquisition (UPOV08-3E-012) co-financed by the European Social Fund.

## References

- [1] R. van de Krol, M. Grätzel, Photoelectro - chemical Hydrogen Production, Springer, 2012. <https://doi.org/10.10007/978-1-4614-1380-6>.
- [2] W. Widiyastuti, S. Machmudah, T. Nurtono, S. Winardi, R. Balgis, T. Ogi, K. Okuyama, Morphology and optical properties of zinc oxide nanoparticles synthesised by solvothermal method, Chem. Eng. Trans. 56 (2017) 955–960. <https://doi.org/10.3303/CET1756160>.
- [3] P. Batista-Grau, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting, Surf. Coat. Technol. 381 (2020) 125197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125197>.
- [4] A. Sanz-Marco, R. Sánchez-Tovar, M.M. Bajo, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Cathodoluminescence characterization of ZnO/ZnS nanostructures anodized under hydrodynamic conditions, Electrochim. Acta. 269 (2018) 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.046>.
- [5] D.O. Miles, P.J. Cameron, D. Mattia, Hierarchical 3D ZnO nanowire structures via fast anodization of zinc, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 17481–17882. <https://doi.org/10.1039/c5ta03578c>.
- [6] V. Cristino, S. Marinello, A. Molinari, S. Caramori, S. Carli, R. Boaretto, R. Argazzi, L. Meda, C.A. Bignozzi, Some aspects of



- the charge transfer dynamics in nanostructured WO<sub>3</sub> films, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2995–3006. <https://doi.org/10.1039/c5ta06887h>.
- [7] L. Bertoluzzi, P. Lopez-Varo, J.A. Jiménez Tejada, J. Bisquert, Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: Insight from impedance spectroscopy, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 2873–2879. <https://doi.org/10.1039/c5ta03210e>.
- [8] A.R. Marlinda, N. Yusoff, A. Pandikumar, N.M. Huang, O. Akbarzadeh, S. Sagadevan, Y.A. Wahab, M.R. Johan, Tailoring morphological characteristics of zinc oxide using a one-step hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17535–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.109>.
- [9] C.F. Mah, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan, Rapid Formation and Evolution of Anodized-Zn Nanostructures in NaHCO<sub>3</sub> Solution, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) M105–M112. <https://doi.org/10.1149/2.0061610jss>.
- [10] A. Khan, N. Sciences, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, *J Pak Mater Soc.* 4 (1) (2010) 5–9.
- [11] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2557–2562. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.104>.

- [12] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Study of the annealing conditions and photoelectrochemical characterization of a new iron oxide bilayered nanostructure for water splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 153 (2016) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.005>.
- [13] L. Bertoluzzi, J. Bisquert, Equivalent circuit of electrons and holes in thin semiconductor films for photoelectrochemical water splitting applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 2517–2522. <https://doi.org/10.1021/jz3010909>.
- [14] A. Das, R.G. Nair, Effect of aspect ratio on photocatalytic performance of hexagonal ZnO nanorods, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 153277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153277>.
- [15] S. Guo, X. Zhao, W. Zhang, W. Wang, Materials Science & Engineering B Optimization of electrolyte to significantly improve photoelectrochemical water splitting performance of ZnO nanowire arrays, *Mater. Sci. Eng. B.* 227 (2018) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.020>.

## Sección quinta

### **Indirect charge transfer of holes via surface states in ZnO nanowires for photoelectrocatalytic applications**

P. Batista-Grau <sup>a</sup>, R.M. Fernández-Domene <sup>b</sup>, R. Sánchez-Tovar <sup>b</sup>, J. García-Antón <sup>a</sup>.

**Electrochimica Acta (Under review).**

<sup>a</sup> *Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC), Instituto Universitario de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain. \* jgarciaa@iqn.upv.es*

<sup>b</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Universitat de València, Av de les Universitats, s/n, 46100 Burjassot, Spain.*

## Abstract

In this work, ZnO high aspect ratio nanowires were obtained by fast and simple electrochemical anodization. Morphological, structural and photoelectrochemical characteristics of the synthesized ZnO nanowires were evaluated by using diverse techniques: field emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Mott-Schottky and photoelectrochemical impedance spectroscopy. The synthesized ZnO nanowires presented high roughness and high crystallinity. Besides, surface defects were identified in the sample. The value of the donor density ( $N_D$ ) was in the order of  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in the dark and  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  under illumination. In addition, the ZnO nanowires presented good photosensitivity, 85 times higher than a ZnO compact layer in the photocurrent density response, and lower resistance to charge transfer. The charge transfer processes that take place at the ZnO/electrolyte interface were studied, since these processes strongly influence the photoelectrocatalytic efficiency of the material. According to the results, the charge transfer of holes in the synthesized ZnO nanowires occurs indirectly via surface states. In this regard, surface states may be an important feature for photoelectrocatalytic applications since they could provide lower onset voltages and higher anodic current densities.

**Keywords:** ZnO nanowires, charge transfer, surface states, XPS, photoelectrochemical impedance spectroscopy.

## 1. Introduction

Problems associated with the utilization of fossils fuels as primary energy source promote the development of clean and sustainable energy systems [1]. In this context, energy from the Sun is the most abundant energy source [2,3]. In contrast to most energy sources, it is completely clean and free [4]. Nevertheless, its intermittency due to diurnal and stational variations [5] and the permanent energy demand [2,6] constitute the main challenge concerning its broad use. A promising solution is the storage of the solar energy by its direct conversion into chemical fuels such as hydrogen by using semiconductor materials for light harvesting [7–9].

Since titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) was employed by Fujishima and Honda in the 70s as photoanode of a water splitting photoelectrochemical cell [10],  $\text{TiO}_2$  has been the most studied material for this application [11]. Nevertheless, interest in other materials such as zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) has increased in the last few years.  $\text{ZnO}$  is a semiconductor presenting n-type behavior and a 3.37 eV wide direct band gap, very similar to  $\text{TiO}_2$ , that allows light absorption in the UV range. It presents high charge carriers mobility of  $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  for the electrons and  $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  for the holes [12] and higher electron diffusivity than  $\text{TiO}_2$  [13]. In addition, it is nontoxic [14–16], biologically compatible [17] and biodegradable [14], facile to synthesize [18], non-expensive [11,19] and presents high photostability [7].

Nanostructuring strategies have been employed in order to enhance photoelectrocatalytic performance of materials [9]. Since nanostructured morphology increases specific surface area, light absorption is

enhanced [20] and thus, more carriers are photogenerated [21]. Moreover, electron and holes recombination is decreased owing to the reduction of the diffusion path lengths [20]. Additionally, type of nanostructured morphology and size strongly influence the photoelectrocatalytic performance of the ZnO [22–24]. In particular, one-dimensional morphology, including nanowires, presents certain advantages [25]. Some of these are a significant surface-to-volume ratio [20] that enhances light absorption and a remarkably improved charge transfer along the longitudinal direction, which promotes the separation of the photogenerated charge carriers decreasing recombination [26]. Besides, the thin walls due to small wire diameter enhance hole diffusion towards the electrolyte [27].

So far, several methods have been used to synthesize ZnO nanostructures. Among them, electrochemical anodization seems to be very promising since it is relatively low cost, simple, and fast [20]. In addition, it allows large-scale synthesis [20] and a great controllability in size and morphology of the synthesized nanostructures. All these facts contrast with the majority of methods that require complicated procedures [28], costly setups [28,29] and environment conditions [22], or long reaction times [28,29]. Moreover, through anodization the nanostructures grow directly on the metallic zinc substrate, acting as the back contact of the photoanode [20,25,30]. Among the electrolytes employed for the anodization of zinc, bicarbonate-based solutions seem to be very interesting since they allow the ZnO nanowires formation at room temperature, low voltages (10 V) and short times (10 min), as reported in previous works [20,24].

A simple photoelectrochemical (PEC) cell configuration for water splitting using an n-type semiconductor consists of a photoanode and a metal cathode, both immersed in an electrolyte [31]. When the photoanode is under illumination, it produces the absorption of photons with energy higher than the band gap energy of the semiconductor and, consequently, electrons from the valence band are excited to the conduction band, producing a positive hole in the valence band. These photogenerated electrons and holes are spatially separated since inside the semiconductor an electric field is formed, thereby preventing recombination. Nevertheless, an external bias is applied in order to enhance charge separation and kinetics. The photogenerated electrons are aimed at the metallic back contact and are transported via an external wire to the metallic cathode where the electrons reduce water with the subsequent formation of hydrogen gas. The photogenerated holes are driven to the semiconductor/electrolyte interface, where water oxidation takes place [12].

Photoelectrocatalytic efficiency of semiconductors is dependent on charge transfer and recombination competition and on charge trapping events which take place at the semiconductor/electrolyte interface under illumination [8]. Therefore, knowledge of these interfacial characteristics is fundamental in the enhancement of semiconductors performance for its application in solar fuel production [7,32]. Two types of charge transfer mechanism have been described in scientific publications: hole transfer directly from the valence band and indirectly via surface states [7]. Surface states are modifications that occur on the surface with respect to the bulk of the semiconductor. These states appear as a consequence of the sudden termination of the crystal lattice and can be due to the adsorption of electrolyte molecules, vacancies and other

structural defects that occur on the surface [31,33]. These states could introduce energetic levels between the semiconductor valence band and the conduction band [33,34], that could act as recombination centers or, on the contrary, may enhance charge transfer [35]. In the latter, surface states could be an important feature for hydrogen production since they could facilitate lower onset voltages and higher anodic photocurrent densities [7,36]. In this context, photoelectrochemical impedance spectroscopy (PEIS) is a powerful technique for the study of recombination and charge transfer processes occurring at the semiconductor/electrolyte interface under illumination [33].

The major aim of this work is to investigate the charge transfer mechanism under simulated solar light of ZnO nanowires synthesized by simple anodization in bicarbonate electrolyte. Additionally, knowledge of the morphological and structural characteristics of the nanostructures is evaluated through field emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Likewise, photoelectrochemical behavior of the samples is examined. Finally, the samples are studied by Mott-Schottky analysis and photoelectrochemical impedance spectroscopy (PEIS).



## **2. Experimental procedure**

### **2.1. Synthesis**

On the one hand, ZnO nanowires were formed by electrochemical anodization in a 2-electrode cell with a zinc rod (99,999 % purity, 8mm) anode and a platinum foil cathode. On the other hand, a ZnO compact layer was fabricated for comparison by etching the zinc rod in a solution of 5 % HCl for 30 s [34]. Previously to anodization, the zinc rod surface was polished with 240–4000 SiC papers to achieve a mirror finish. Next, degreasing of the samples was carried out by sonication in ethanol for 2 min. Then, the electrodes were rinsed with distilled water and dried in an air stream. Anodization was performed in 50 mM NaHCO<sub>3</sub> aqueous electrolyte containing 10 v/v % ethanol at 10 V for 10 min at room temperature. During the process, current density versus time was recorded. Finally, thermal annealing of the as-prepared samples was carried out at 300 °C for 1 hour in air atmosphere.

### **2.2. Morphological characterization**

Morphology of the electrodes was examined by using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), while the nano-scale roughness of the samples was characterized by means of an Atomic Force Microscope (AFM) using AC mode with an oscillating cantilever (0.5 V). The parameter Sa (arithmetical mean height of the surface) was calculated to evaluate the surface roughness of the electrodes.

### 2.3. Structural characterization

The crystallinity of the samples was analyzed by confocal laser-Raman spectroscopy using a blue laser (488 nm) and by X-ray diffraction (XRD) analysis using an D8AVANCE diffractometer (Bruker) equipped with a monochromatic Cu K $\alpha$ 1 source. Additionally, the chemical states of the ZnO nanowires were analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, K-ALPHA, Thermo Scientific). Al-K $\alpha$  radiation (1486.6 eV) monochromatized by a twin crystal monochromator providing a focused X-ray spot at 3 mA  $\times$  12 kV was employed to collect the spectra. The alpha hemispherical analyzer operated in the constant energy mode by using 200 eV survey scan pass energies for the whole energy band measurements and 50 eV in a narrow scan for the elements. Avantage software was employed to analyze XPS data. The experimental backgrounds were approximated by using a smart background function and from background-subtracted peak areas surface elemental composition were calculated. The system flood gun yielding from a single source low energy electrons and low energy argon ions provided the charge compensation.

### 2.3. Electrochemical and photoelectrochemical characterization

For the electrochemical and photoelectrochemical characterization, different experiments were performed, such as water splitting tests, photoelectrochemical impedance spectroscopy (PEIS) measurements and Mott-Schottky (MS) analysis. All these experiments took place in a three-electrode configuration cell with 0.24 M Na<sub>2</sub>S and 0.35 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous solution as electrolyte. The zinc oxide samples were used as the photoanodes (with 0.26 cm<sup>2</sup> of exposed effective area), a platinum

foil (1cm<sup>2</sup>) as the cathode and an Ag/AgCl electrode as the reference electrode. The electrodes were immersed in the electrolyte and connected to a potentiostat (Autolab). Simulated sunlight conditions were carried out using AM 1.5 illumination (100 mW/cm<sup>2</sup>).

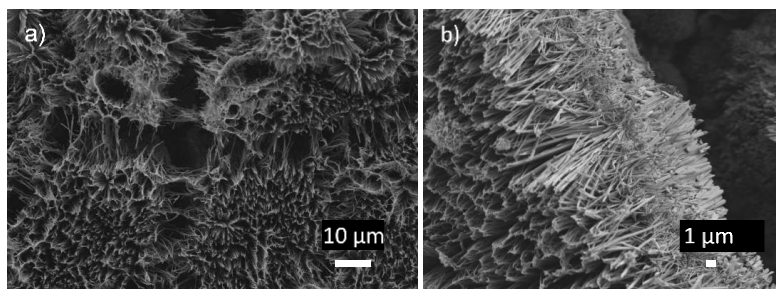
Photocurrent density as a function of the applied potential was registered by chopped light radiation (60 s dark/ 20 s light) with a potential scan from -1.0 V to -0.2 V (rate of 2 mV/s) employing a potentiostat. Mott-Schottky analyses in dark and illumination conditions were carried out by sweeping the potential from -1.0 to -0.2 V, with an amplitude signal of 0.01 V at a frequency value of 5 kHz. PEIS experiments were carried out by using different applied potentials (vs. Ag/AgCl) over a frequency range from 100 kHz to 10 mHz with an amplitude of 0.01 V, in illumination conditions. The experimental data from PEIS measurements were fitted to the equivalent circuit by using Zview software.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Morphological and structural characterization

##### 3.1.1. Field Emission Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy

Figure 1 shows the FESEM image of the top (a) and the cross-section (b) view of the annealed sample synthesized by electrochemical anodization. It can be noticed that the ZnO sample shows a unidimensional morphology of flower-like nanowires. These nanowires present high aspect ratio with an average length of  $5.25 (\pm 0.24) \mu\text{m}$  and a very small diameter of the order of some nanometers. High aspect ratio provides an enhancement in photoelectrocatalytic performance since it improves charge separation and increases specific surface area [37]. In the cross-section view of the sample (Figure 1 (b)) two layers are observed. The inner layer is formed by thicker nanorods while the outer layer is formed by thinner nanowires. This is in concordance with the growth mechanism of the ZnO nanowires described in the literature for electrochemical anodization in bicarbonate solutions in which nanowires are formed from the enlargement of thicker nanorods [29]. These nanorods are grouped together constituting densely packed nanoflowers that distribute over the surface and grew from the same nucleation point within or near the pits that initially were formed in the metallic surface due to zinc dissolution [29,38–40].



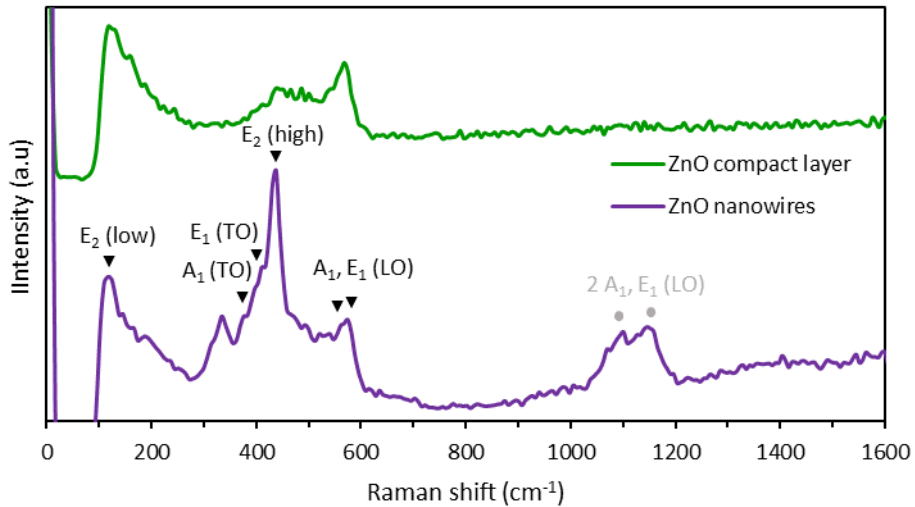
**Figure 1.** FESEM image of the ZnO nanowires: top (a) and cross-section (b) view.

To analyze the surface roughness of the ZnO electrodes the arithmetical mean height of the surface,  $S_a$ , was calculated from AFM analysis.  $S_a$  for the ZnO nanowires is 808.37 nm, while for the compact layer is 75.83 nm. As it was expected, this value is much higher for the ZnO nanowires sample than for the compact layer since the nanostructured form provides roughness to the electrode. In this regard, high value of roughness might be favorable to obtain higher surface areas for photoelectrocatalytic hydrogen production [41].

### 3.1.2. Raman spectra

The crystallinity and the vibrational characteristics of the ZnO samples were examined through Raman spectroscopy. The optical phonon modes at the irreducible Brillouin region of the ZnO wurtzite structure are shown as follows:  $\Gamma = A_1 + 2 B_1 + E_1 + 2 E_2$  [19,22,42].  $A_1$  and  $E_1$  divide into transverse and longitudinal optical phonons (TO and LO) [19,22,42,43]. The frequencies of these phonons are:  $A_1$  (TO) = 380  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_1$  (TO) = 407  $\text{cm}^{-1}$ ,  $A_1$  (LO) = 574  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_1$  (LO) = 581  $\text{cm}^{-1}$  [22,44]. In addition, mode  $B_1$  is silent [19,42] and  $E_2$  exhibit two modes of low and high frequency phonons located at 101  $\text{cm}^{-1}$  and 437  $\text{cm}^{-1}$ ,

respectively [19,42]. Figure 2 presents the Raman scattering spectra of the ZnO nanowires and the compact layer. For the ZnO nanowires peaks associated with the ZnO hexagonal wurtzite structure are showed. Peak  $E_2$  (high) is characteristic of wurtzite phase [22,43,45] and its high intensity in relation to the other peaks reveals that the sample of ZnO nanowires presents high crystallinity [43].  $A_1$  (LO) and  $E_1$  (LO) phonon modes are dependent on the oxygen stoichiometry [46] and, thus, they are commonly identified with defects in the crystalline structure, such as oxygen vacancies and zinc interstitial [22,45,47–49]. Thereby, the presence of these peaks in the sample of the ZnO nanowires unveiled the presence of some of these structural defects [46,48,49]. Additionally, peaks related to the scattering of the Raman second order were observed for the ZnO nanowires:  $2 TA/2 E_2$  (low) at  $202 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_2$  (high) -  $E_2$ (low) at  $333 \text{ cm}^{-1}$ , associated with ZnO vibration,  $2 LO A_1$  and  $E_1$  at the frequencies of  $1105 \text{ cm}^{-1}$  and  $1158 \text{ cm}^{-1}$  [20]. On the other hand, the ZnO compact layer presented poor crystallinity and high amount of structural disorders, given by the low intensity of the peak  $E_2$  (high) and the high intensity of the  $A_1$  (LO) and  $E_1$  (LO) phonon modes.

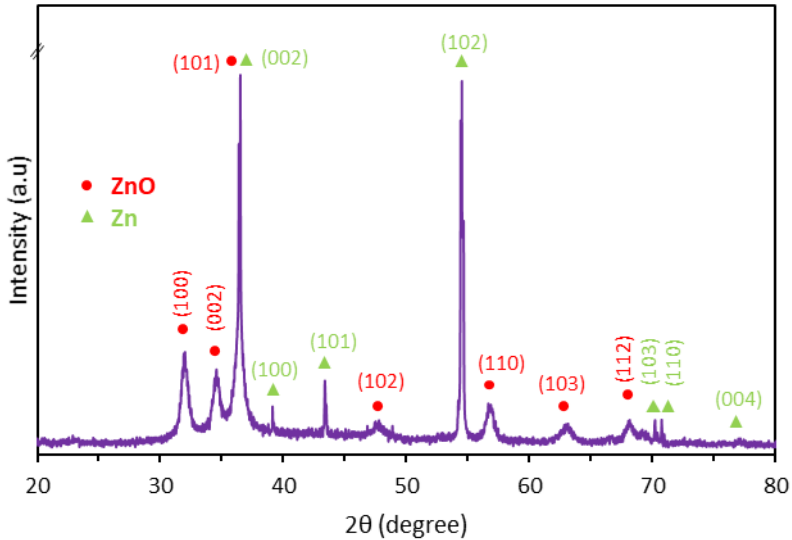


**Figure 2.** Raman spectra of the ZnO samples. The peaks identification markers correspond to ZnO wurtzite structure first order (dark triangles) and second order (gray light circles) Raman modes.

### 3.1.3. XRD and XPS analysis

The crystal phase and the chemical states of the ZnO nanowires were studied by means of XRD and XPS analysis. Figure 3 shows the XRD pattern of the annealed sample in which both peaks from ZnO hexagonal wurtzite structure (marked with red circles) [19,25,50–55] and polycrystalline Zn substrate (marked with green triangles) [25,38,50,53,55] are noticed. The principle diffraction peak located at 36.4 degrees is characteristic of ZnO wurtzite phase [25] and indicates the preferential orientation of the nanostructures along the (101) plane [19]. Other characteristics peaks of ZnO wurtzite phase appear roughly at 32, 34.5, 48, 57, 63 and 68 degrees corresponding to (100), (002), (102), (110), (103) and (112) orientation, respectively [19,25,50–55]. According to XRD results, the ZnO nanowires present good crystalline

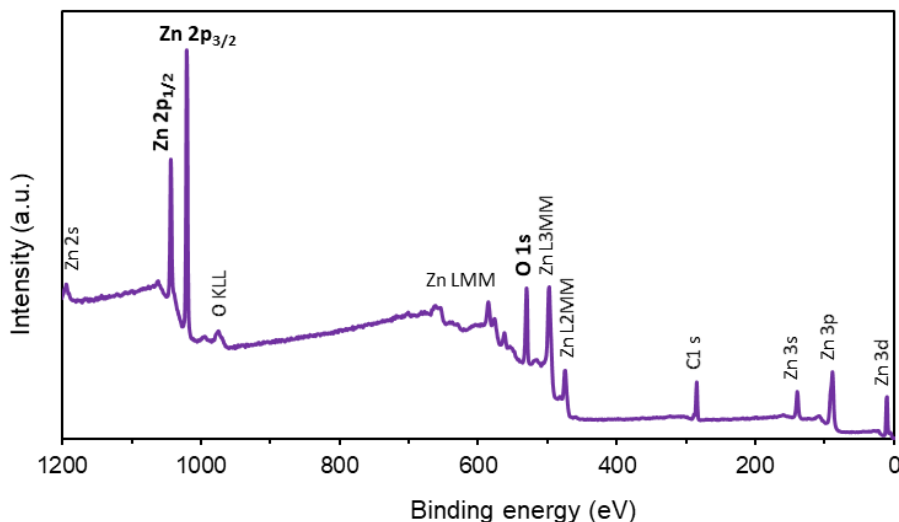
structure with high crystallinity [52], which is in concordance with the results showed in the Raman spectra.



**Figure 3.** XRD pattern of the ZnO nanowires.

Figure 4 shows the XPS wide survey spectra of the ZnO nanowires where Zn, O and C peaks were identified. The identified C is related to adventitious and residual carbon in the sample since anodization was carried out in an electrolyte based on bicarbonate solution with ethanol containing. The intensive peaks of the binding energies associated with Zn  $2p_{1/2}$ , Zn  $2p_{3/2}$  and O 1s corresponds to XPS core levels of matrix elements of ZnO wurtzite structure [56].

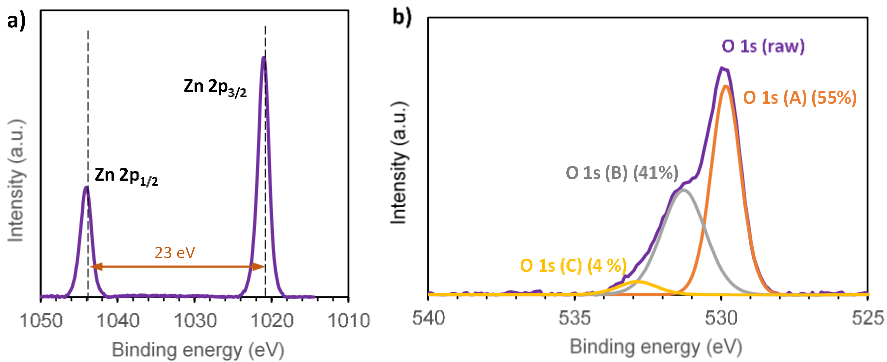




**Figure 4.** XPS wide survey spectra of the ZnO nanowires.

In order to explore more bonding details, Figure 5 shows the XPS spectra from the Zn 2p and O 1s core levels. On the one hand, Zn 2p core level (Figure 5 (a)) was fitted with a doublet located at about 1044.08 and 1021.08 eV, associated with the 2  $p_{1/2}$  and 2  $p_{3/2}$  [46,57–64]. The difference in the binding energy of the Zn 2 $p_{1/2}$  and Zn 2 $p_{3/2}$  is 23 eV and its intensity ratio is 1:2, which agrees with the standard reference of ZnO [46,63]. Besides, the binding energy of the Zn 2p peaks and its difference reflect that the chemical valence of the Zn at the nanowires surface is +2 oxidation state [46,61]. On the other hand, the deconvolution of the O 1s spectra of the ZnO nanowires (Figure 5 (b)) shows the formation of three peaks marked as O 1s (A), (B) and (C), and located at 529.84, 531.28 and 532.85 eV, respectively. This asymmetry in the O 1s curve reflects the variation of the oxygen oxidation number [46]. The most prevailing peak located at 529.84 eV is related to O<sup>2-</sup> ions in wurtzite structure of the hexagonal Zn<sup>+2</sup> ion array [46,49,61,62,65]. Therefore, it can be identified with Zn–O bonds

[46,62,66,67]. On the other hand, O 1s medium binding energy, O 1s (B), is mostly associated with oxygen vacancies or defects [48,49,61,65,67], related to  $O^{-2}$  ions within the ZnO matrix in the regions presenting oxygen deficiency [48,61]. In this regard, Wang [49] reported an increase in the intensity of this peak in XPS analysis when increasing the intensity of the peak associated with oxygen vacancies and defects in Raman,  $A_1$  and  $E_1$  (LO). Likewise, O 1s (C) peak is mostly identified with the existence of weakly bound oxygen on ZnO surface [49], in particular with chemisorbed or dissociated oxygen species [65,67] such as hydroxyl groups, i.e. Zn-OH and  $H_2O$ , strongly linked to surface disorders on ZnO [65]. Therefore, O1s deconvolution unveiled, firstly, the presence of the Zn–O bonds through the dominant peak, O 1s (A). Secondly, the presence of surface structural disorders in the form of oxygen vacancies and hydroxyl groups that could introduce located surface states that could facilitate the trapping and detrapping of photogenerated electrons and holes [65].



**Figure 5.** XPS spectra of Zn 2p (a) and O 1s (b) core levels of the ZnO nanowires.

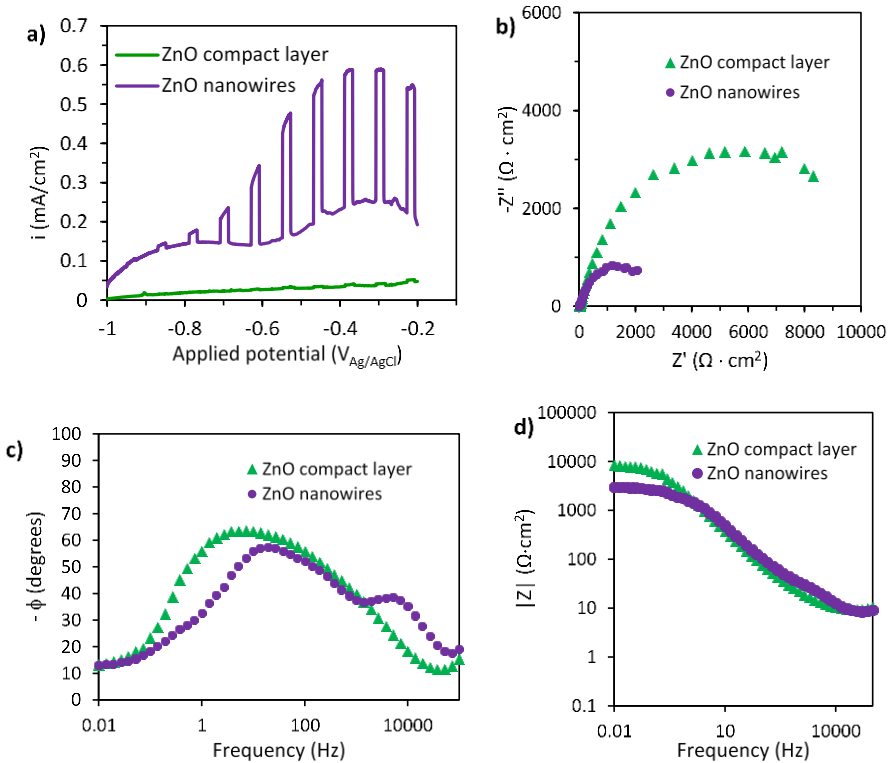
## 3.2. Electrochemical and photoelectrochemical characterization

### 3.2.1. Comparison between ZnO compact layer and nanowires

The photoelectrochemical response of the samples was analyzed by registering the current density versus the applied potential under simulated sunlight on/off conditions (see Figure 6 (a)). For the compact layer, the highest photocurrent density response (calculated as the difference between current density under illumination and current density in the dark) is achieved at  $-0.22 V_{Ag/AgCl}$  with a value of  $5.81 \mu A/cm^2$ , while for nanowires at this applied potential is  $0.33 mA/cm^2$ . For the nanowires, the highest value of the photocurrent density response is  $0.34 mA/cm^2$  at  $-0.38 V_{Ag/AgCl}$ , while for the compact layer at this applied potential is  $4.46 \mu A/cm^2$ . The higher value of the photocurrent density response for the ZnO nanowires in comparison with the ZnO compact layer might be due on the one hand, to the morphology in form of nanostructures that increases specific surface area and, on the other hand, to the higher crystallinity that decreases recombination rate of the photogenerated charge carriers.

Figure 6 (b-d) shows the EIS results under illumination for the ZnO nanowires and for the ZnO compact layer, in the form of Nyquist (b), Bode-phase (c) and Bode-modulus (d) plots. Total amplitude of the semicircle/s of the Nyquist plot in the real axis is associated with total resistance. As it can be observed, amplitude of the Nyquist semicircle/s for the ZnO compact layer is much larger than for the ZnO nanowires, indicating that ZnO nanowires exhibits a lower resistance to charge transfer processes, which is consistent with the higher photocurrent density response in the water splitting test. Likewise, Bode-modulus

shows at low frequencies a higher modulus of the impedance for the ZnO compact layer than for the ZnO nanowires, which is related to the total impedance of the system, while the limit at high frequencies, associated to the electrolyte resistance is similar for both electrodes. On the other hand, Bode-phase shows one broad peak that extends over a high range of frequencies for the ZnO compact layer, while the ZnO nanowires presented apparently two peaks. The photoelectrochemical impedance spectroscopy results for the ZnO nanowires will be studied and analyzed in greater depth in the following section.



**Figure 6.** Current density versus applied potential in simulated sunlight on/off conditions (a). Nyquist (b), Bode-phase (c) and Bode-modulus (d) plots at an applied potential of -0.2 V<sub>Ag/AgCl</sub> under simulated sunlight conditions.

### 3.2.2. Mott-Schottky analysis of the ZnO nanowires

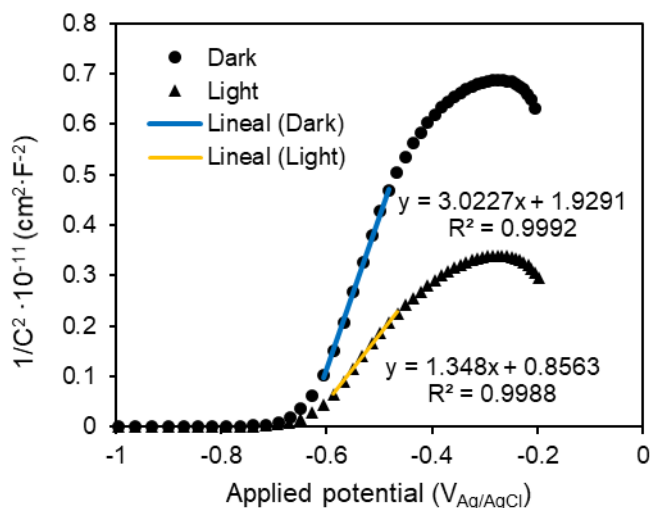
The semiconductor/electrolyte interface for an n-type semiconductor is described using the following Mott-Schottky equation [68]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_H^2} + \left( \frac{2}{e \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot N_D} \right) \cdot \left( U - U_{FB} - \frac{k \cdot T}{e} \right) \quad (1)$$

where  $C_{SC}$  is the space charge layer capacitance,  $C_H$  is the Helmholtz layer capacitance,  $e$  the electron charge,  $\epsilon_0$  the vacuum permittivity,  $\epsilon_r$  the relative dielectric constant of ZnO wurtzite (8.66 [69]),  $N_D$  the donor density,  $U$  the applied potential,  $U_{FB}$  the flat-band potential,  $k$  the Boltzmann constant and  $T$  the absolute temperature.

Figure 7 shows the Mott–Schottky plots obtained for the ZnO nanowires with and without illumination, marked as light and dark, respectively. For both conditions, a positive slope is showed, which confirms the n-type semiconductor behavior of the ZnO nanowires [19,70]. The lower slope under illumination indicates a higher electron donor density [71]. The donor density of the ZnO nanowires was calculated from the linear regions of the MS plots, being  $N_D$  (*light*) =  $1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and  $N_D$  (*dark*) =  $5.40 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . The value of the donor density under illumination is one order of magnitude higher than in dark conditions. That was expected since under illumination electron/hole pairs are photogenerated which results in the increase of the donor density. The high value of the donor density for the ZnO nanowires is consistent with the structural disorders identified in Raman and XPS analysis. Moreover, high donor densities are associated with higher conductivities and, thus, higher photoelectrochemical performance [27].

Calculation of the flat-band potential was performed from the intersection of the straight line in the MS plots with the applied potential axis, presenting values of  $-0.65 V_{Ag/AgCl}$  under illumination and  $-0.64 V_{Ag/AgCl}$  in the dark.

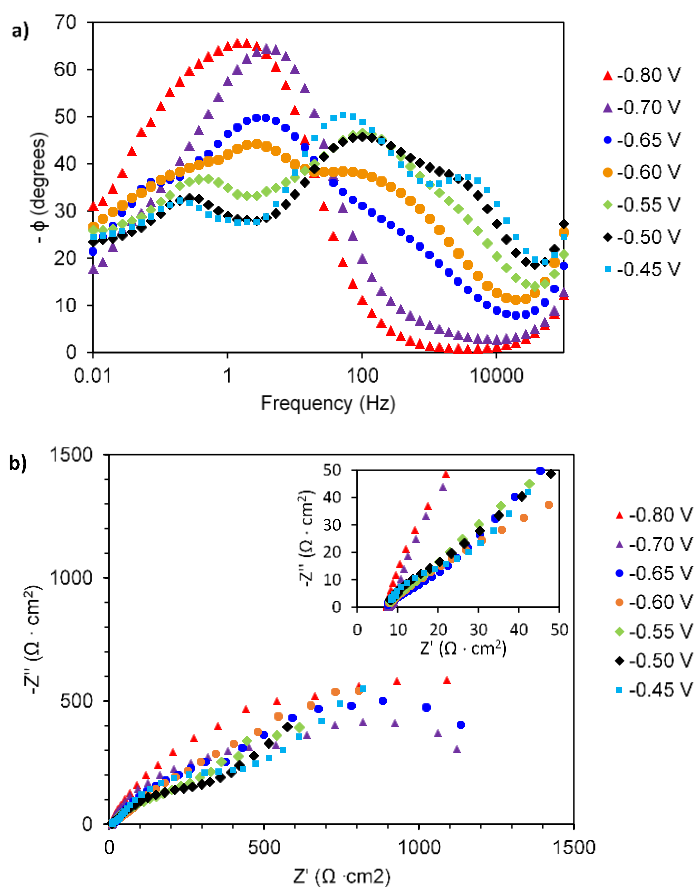


**Figure 7.** Mott-Schottky plots in simulated sunlight and dark conditions.

### 3.2.2. PEIS study of the charge transfer mechanism for the ZnO nanowires

In order to deeply analyze the photoelectrocatalytic properties of the ZnO nanowires and study the charge transfer mechanism, photoelectrochemical impedance spectroscopy analyses at different applied potentials (vs. Ag/AgCl) under simulated solar light AM 1.5 were performed.

Figure 8 shows the Bode-phase (a) and Nyquist (b) plots at applied potentials near the flat band potential. In the Bode-phase plot at potentials more negative than the flat-band potential, i.e -0.8 and -0.7  $V_{Ag/AgCl}$ , one single peak at intermediate-low frequencies is noticed. This peak denotes a non-ideal capacitive behavior, given by the high value of the phase angle around 70 degrees. When the applied potential becomes less negative (around the flat band value) this peak gradually disappears, shifting to lower frequencies as the potential becomes less negative. Simultaneously, when the applied potential overcomes the flat band potential (from -0.6 V onwards), one peak at intermediate frequencies followed by other peak at high frequencies appear, reaching higher phase angle values (and shifting to higher frequencies) when applying less negative potentials. That is in concordance with Nyquist plots in which at -0.8 and -0.7  $V_{Ag/AgCl}$  one single semicircle is observed while when increasing the applied potential to less negative potentials three semicircles are observed: (i) a small one at high frequencies located on the left side of the Nyquist plots (see inset of Figure 8 (b)), (ii) at intermediate frequencies and (iii) at high frequencies located on the right side of the Nyquist plot. The amplitude of the semicircle located at high frequencies does not seem to experiment variations within the potential range, while the amplitude of the semicircle located at intermediate frequencies decreases with increasing the applied potential until reaching its minimum at -0.50  $V_{Ag/AgCl}$  and then increases again, as it will be explained when describing Figure 9.

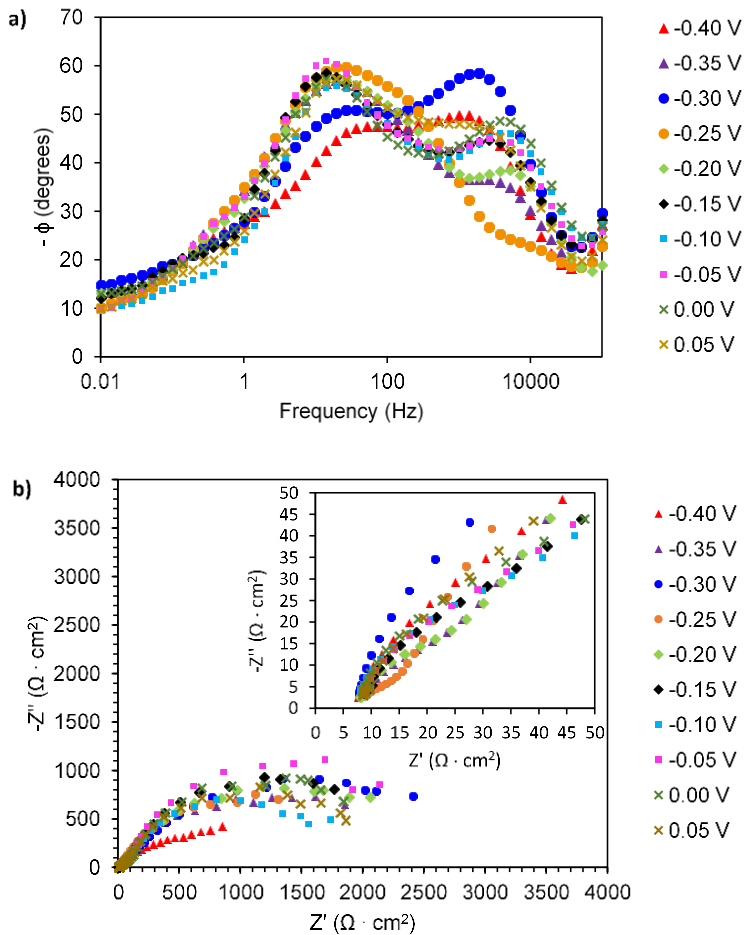


**Figure 8.** Bode-phase (a) and Nyquist (b) plots under illumination conditions at different applied potential ( $V_{\text{Ag/AgCl}}$ ) near the flat band potential for the ZnO nanowires.

Additionally, Figure 9 shows the Bode-phase (a) and Nyquist (b) plots obtained at higher (more positive) applied potentials. In the Bode-phase plot, two peaks at intermediate and high frequencies are observed in all the potential range, which experiment different variations with potential. On the other hand, in the Nyquist plot two phenomena are noticed: the amplitude of the semicircle at high frequencies decreases until reaching the minimum at  $-0.25 V_{\text{Ag/AgCl}}$ , while the



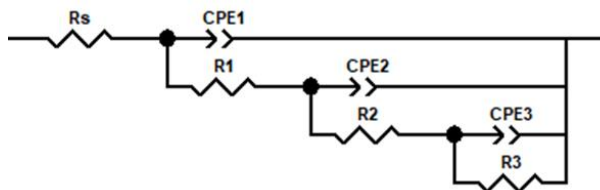
amplitude of the semicircle at intermediate frequencies reaches its minimum near the flat band potential and increases when moving the potential to less negative values.



**Figure 9.** Bode-phase (a) and Nyquist (b) plots under illumination conditions at different applied potential ( $V_{Ag/AgCl}$ ) beyond the flat band potential for the ZnO nanowires.

According to the results and the literature [2], recombination and charge transfer processes are described by the assumption of the equivalent circuit of Figure 10, in which three time constants (RC) are included. In this circuit, Constant Phase Elements (CPE) were used instead of pure capacitors, to consider the non-ideality of the system. The parameter  $\alpha$  associated to each CPE indicates the deviation from the ideality (the CPE is considered as a pure capacitor when  $\alpha = 1$  and a pure resistor when  $\alpha = 0$ ). The experimental data from PEIS measurements were fitted to the equivalent circuit by using Zview software in which values of  $\chi^2$  in the order of  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  were obtained.  $R_s$  is the resistance associated with the electrolyte and keeps constant within the potential range with a value of  $\approx 7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , which is showed in the Nyquist plots from Figure 8 (b) and 9 (b). The time constant corresponding to  $R_3$  and  $C_3$  is related to some process which disappears when increasing the applied potential beyond the flat band potential, as observed at low frequencies in Figure 8 (a) and Figure 9 (a). Therefore, it might be related to charge transfer processes which impedance disappears when increasing the applied potential and, thus, it does not interfere with the global process at potentials more positive than  $U_{FB}$ . Additionally, time constant associated with  $R_1$  and  $C_1$ , showed at high frequencies of Figure 8 and Figure 9, corresponds to the electron-hole recombination, while the time constant associated with  $R_2$  and  $C_2$  is related to the charge transfer of holes [2]. More specifically,  $R_1$  corresponds to recombination resistance of electrons going from the conduction band to the valence band or the surface states and  $C_1$  is the chemical capacitance associated with the free electrons in the conduction band [2]. Likewise,  $R_2$  is related to the hole transfer

resistance and  $C_2$  is the chemical capacitance of the surface states or the valence band [2].



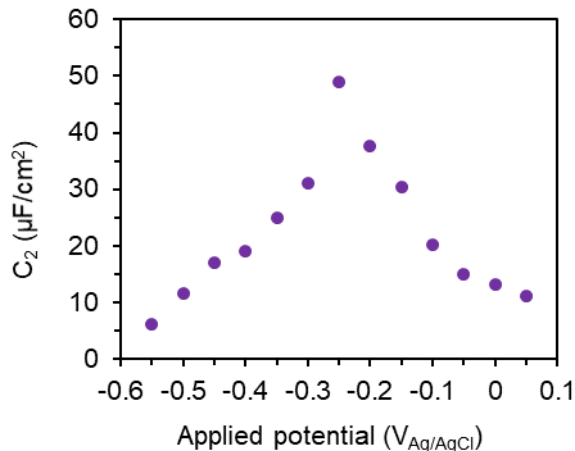
**Figure 10.** Equivalent circuit proposed for the description of the recombination and charge transfer processes in the ZnO nanowires.

With the aim of evaluating if the charge transfer of holes at the semiconductor/electrolyte interface occurs directly from the valence band or indirectly via surface states, variation of the charge transfer capacitance ( $C_2$ ) versus the applied potential was studied. Since the potential dependence for both charge transfer mechanisms is clearly different, the variation of the capacitance with the potential is a powerful tool to differentiate between direct and indirect charge transfer [7]. The charge transfer capacitance ( $C_2$ ) was calculated by using Brug's expression [72] (equation 2), where values of  $CPE_2$ ,  $\alpha_2$  and  $R_2$  were obtained from Zview analysis.

$$C_2 = CPE_2^{\left(\frac{1}{\alpha_2}\right)} \cdot R_2^{\frac{(1-\alpha_2)}{\alpha_2}} \quad (2)$$

Figure 11 shows the charge transfer capacitance versus the applied potential (Ag/AgCl). As it can be observed, the capacitance changes with the potential showing the form of a peak, which is characteristic from the charge transfer of holes via surface states [7,9,73,74]. This peak indicates the transition between the surface states filled with

electrons (occupied) and the surface states filled with holes (unoccupied) [7].



**Figure 11.** Charge transfer capacitance vs. applied potential beyond the flat band potential.

For the charge transfer of holes via surface states, the holes originated when the ZnO photoanode is illuminated are trapped in the surface states. Subsequently, these holes can participate in electrolyte oxidation or recombine with the electrons trapped in the surface states [35]. Higher photocurrent densities are reached when population of trapped electron decreases and, thus, surface state electron-hole recombination decreases. Bertoluzzi [7] showed that the current densities in a photoelectrocatalytic process, such as hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, might be higher in the charge transfer via surface states than from the valence band. The current density achieved via surface state charge transfer is originated by the extraction of the electrons present in surface states, which can be produced by the capture of the photogenerated holes or by the injection of electrons from the surface states to the conduction band due

to the application of an anodic bias. Consequently, the current density from charge transfer via surface states is originated from both charge carriers photogeneration and the applied bias and, thus, can be higher than if charge transfer is produced from the valence band. In addition, it was demonstrated that onset voltage can be lower in the presence of surface states due to an enhancement in the kinetics of the charge transfer [7,36]. For these reasons, surface states could be an interesting feature in semiconductor design for photoelectrocatalytic applications, such as hydrogen production.

#### **4. Conclusions**

High aspect ratio ZnO nanowires were formed by simple anodization (10 V/ 10 min) and subsequent thermal annealing (300 °C/ 1 hour). Besides, the synthesized electrodes presented high roughness, as observed from high values of Sa in the atomic force microscopy.

From XRD and Raman study, ZnO nanowires presented hexagonal wurtzite structure with high crystallinity after annealing. Likewise, matrix elements of ZnO wurtzite structure formed by Zn–O bonds were observed through XPS. Furthermore, the ZnO nanowires oriented preferentially along the (101) plane, as showed in XRD analysis.

In addition, phonon modes associated to defects in the crystalline structure, such as oxygen vacancies and zinc interstitial were identified in the Raman spectra. Similarly, oxygen chemical states in XPS unveiled the presence of surface structural disorders, i.e., oxygen vacancies and hydroxyl groups, that could act as energy levels within the valence band and the conduction band. These results are in concordance with the high

donor density calculated from Mott-Schottky analysis, with values of  $5.40 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and  $1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  in dark and simulated solar light conditions, respectively.

From a photoelectrochemical point of view, the ZnO nanowires presented better results than the ZnO compact layer. In particular, the former exhibit good photosensitivity in the photoelectrochemical test, presenting 85 times higher than the compact layer in the photocurrent density response (at  $-0.38 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  of applied potential). Similarly, PEIS spectroscopy showed that the resistance to charge transfer in the ZnO nanowires was lower than in the ZnO compact layer, which is attributed to the nanostructured morphology and their higher crystallinity.

Finally, the study of the capacitance versus the applied potential through PEIS technique showed that the charge transfer mechanism in the ZnO nanowires occurs indirectly via surface states, which might be beneficial in order to obtain lower onset voltages and higher photocurrent densities.

## **Acknowledgements**

Authors would like to express their gratitude to the Generalitat Valenciana and to the European Social Fund for their financial support within the subvention GJIDI/2018/A/067. Authors also thank to project co-funded by FEDER operational programme 2014-2020 of Comunitat Valenciana (IDIFEDER/18/044). Finally, authors thank to Ministerio de Ciencia e Innovación- Agencia Estatal de Investigación (PID2019-105844RB-I00) and MINECO for its help in the Laser Raman

Microscope acquisition (UPOV08-3E-012) co-financed by the European Social Fund.

## References

- [1] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.
- [2] L. Bertoluzzi, J. Bisquert, Equivalent circuit of electrons and holes in thin semiconductor films for photoelectrochemical water splitting applications, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 2517–2522. <https://doi.org/10.1021/jz3010909>.
- [3] J. Li, N. Wu, Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1360–1384. <https://doi.org/10.1039/c4cy00974f>.
- [4] M.A.M. Al-Alwani, A.B. Mohamad, N.A. Ludin, A.A.H. Kadhum, K. Sopian, Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65 (2016) 183–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.045>.
- [5] N.S. Lewis, Toward cost-effective solar energy use, *Science.* 315 (2007) 798–801. <https://doi.org/10.1126/science.1137014>.
- [6] C. Acar, I. Dincer, A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 7950–7959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.160>.



- [7] L. Bertoluzzi, P. Lopez-Varo, J.A. Jiménez Tejada, J. Bisquert, Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: Insight from impedance spectroscopy, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 2873–2879. <https://doi.org/10.1039/c5ta03210e>.
- [8] V. Cristino, S. Marinello, A. Molinari, S. Caramori, S. Carli, R. Boaretto, R. Argazzi, L. Meda, C.A. Bignozzi, Some aspects of the charge transfer dynamics in nanostructured WO<sub>3</sub> films, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 2995–3006. <https://doi.org/10.1039/c5ta06887h>.
- [9] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, J. Bisquert, Water oxidation at hematite photoelectrodes: The role of surface states, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4294–4302. <https://doi.org/10.1021/ja210755h>.
- [10] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [11] S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso, G. Saracco, Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 7775–7786. <https://doi.org/10.1039/c4cp05857g>.
- [12] R. van de Krol, M. Grätzel, Photoelectro - chemical Hydrogen Production, Springer, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6>.

- [13] P.S. Archana, R. Jose, C. Vijila, S. Ramakrishna, Improved electron diffusion coefficient in electrospun TiO<sub>2</sub> nanowires, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 21538–21542. <https://doi.org/10.1021/jp908238q>.
- [14] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide-from synthesis to application: A review, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [15] Y. Ji, One-step method for growing of large scale ZnO nanowires on zinc foil, *Mater. Lett.* 138 (2015) 92–95. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.095>.
- [16] L. Liu, W. Wang, J. Long, S. Fu, Y. Liang, J. Fu, Three-dimensional plasmonic photoanode of Au nanoparticles/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets coated onto ZnO nanotube arrays for photoelectrochemical production of hydrogen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 195 (2019) 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.03.028>.
- [17] C. Florica, N. Preda, A. Costas, I. Zgura, I. Enculescu, ZnO nanowires grown directly on zinc foils by thermal oxidation in air: Wetting and water adhesion properties, *Mater. Lett.* 170 (2016) 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.035>.
- [18] S. Farhad, N. Tanvir, M. Bashar, M. Hossain, M. Sultana, N. Khatun, Facile synthesis of oriented zinc oxide seed layer for the hydrothermal growth of zinc oxide nanorods, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 53 (2018) 233–244. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v53i4.39186>.

- [19] M.C. Huang, T. Wang, B.J. Wu, J.C. Lin, C.C. Wu, Anodized ZnO nanostructures for photoelectrochemical water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 442–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.174>.
- [20] P. Batista-Grau, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Formation of ZnO nanowires by anodization under hydrodynamic conditions for photoelectrochemical water splitting, *Surf. Coat. Technol.* 381 (2020) 125197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125197>.
- [21] A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 69 (2017) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.029>.
- [22] S. He, M. Zheng, L. Yao, X. Yuan, M. Li, L. Ma, W. Shen, Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2557–2562. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.104>.
- [23] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges, *Adv. Mater.* 24 (2012) 229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.
- [24] P. Batista-Grau, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, J. García-Antón, Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying

electrolyte composition, *J. Electroanal. Chem.* 880 (2021) 114933.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114933>.

[25] A. Sanz-Marco, R. Sánchez-Tovar, M.M. Bajo, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Cathodoluminescence characterization of ZnO/ZnS nanostructures anodized under hydrodynamic conditions, *Electrochim. Acta.* 269 (2018) 553–559.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.046>.

[26] X.-C. Dai, S. Hou, M.-H. Huang, Y.-B. Li, T. Li, F.-X. Xiao, Electrochemically anodized one-dimensional semiconductors: a fruitful platform for solar energy conversion, *J. Phys. Energy.* 1 (2019) 022002.  
<https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab0718>.

[27] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Study of the annealing conditions and photoelectrochemical characterization of a new iron oxide bi-layered nanostructure for water splitting, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 153 (2016) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.005>.

[28] L. Zaraska, K. Mika, K. Syrek, G.D. Sulka, Formation of ZnO nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 511–520.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.035>.

[29] C.F. Mah, K.P. Beh, F.K. Yam, Z. Hassan, Rapid Formation and Evolution of Anodized-Zn Nanostructures in NaHCO<sub>3</sub> Solution, *ECS J.*

Solid State Sci. Technol. 5 (2016) M105–M112.

<https://doi.org/10.1149/2.0061610jss>.

[30] R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, M.T. Montañés, A. Sanz-Marco, J. Garcia-Antón, ZnO/ZnS heterostructures for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, *RSC Adv.* 6 (2016) 30425–30435. <https://doi.org/10.1039/c6ra03501a>.

[31] J. Fernández Domene, Ramón Manuel; Sánchez Tovar, Rita; Lucas Granados, Bianca; García Antón, Principios de fotoelectroquímica, Valencia, Universitat Politècnica de València, 2018.

[32] H. Ge, H. Tian, Y. Zhou, S. Wu, D. Liu, X. Fu, X.M. Song, X. Shi, X. Wang, N. Li, Influence of surface states on the evaluation of the flat band potential of TiO<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 2401–2406. <https://doi.org/10.1021/am404743a>.

[33] W.H. Leng, Z. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Investigation of the kinetics of a TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 15008–15023. <https://doi.org/10.1021/jp051821z>.

[34] D.K. Chakrabarty, Solid Surface, in: *Solid State Chem.*, New Academic Science, 2010. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliotecaupves-ebooks/detail.action?docID=3382460>.

- [35] Y. Hu, F. Boudoire, I. Hermann-Geppert, P. Bogdanoff, G. Tsekouras, B.S. Mun, G. Fortunato, M. Graetzel, A. Braun, Molecular Origin and Electrochemical Influence of Capacitive Surface States on Iron Oxide Photoanodes, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 3250–3258. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08013>.
- [36] S. Kumar, K. Ojha, A.K. Ganguli, Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes, *Adv. Mater. Interfaces.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1002/admi.201600981>.
- [37] A. Das, R.G. Nair, Effect of aspect ratio on photocatalytic performance of hexagonal ZnO nanorods, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 153277. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153277>.
- [38] Z. Hu, Q. Chen, Z. Li, Y. Yu, L.M. Peng, Large-scale and rapid synthesis of ultralong ZnO nanowire films via anodization, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 881–889. <https://doi.org/10.1021/jp9094744>.
- [39] J. Park, K. Kim, J. Choi, Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1370–1375. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.04.015>.
- [40] D.O. Miles, P.J. Cameron, D. Mattia, Hierarchical 3D ZnO nanowire structures via fast anodization of zinc, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 17481–17882. <https://doi.org/10.1039/c5ta03578c>.

- [41] R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R.M. Fernández-Domene, M. Villanueva-Pascual, J. García-Antón, Electrochemical formation of novel TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures for photoelectrochemical water splitting applications, *Surf. Coatings Technol.* 388 (2020) 125605. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125605>.
- [42] A.Y. Faid, N.K. Allam, Stable solar-driven water splitting by anodic ZnO nanotubular semiconducting photoanodes, *RSC Adv.* 6 (2016) 80221–80225. <https://doi.org/10.1039/c6ra18747a>.
- [43] A. Khan, N. Sciences, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, *J Pak Mater Soc.* 4 (1) (2010) 5–9.
- [44] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, Raman Effect in Zinc Oxide, *Phys. Rev.* 142 (1966) 570–574.
- [45] A.K. Bhunia, P.K. Jha, D. Rout, S. Saha, Morphological Properties and Raman Spectroscopy of ZnO Nanorods, *J. Phys. Sci.* 21 (2016) 111–118. [www.vidyasagar.ac.in/journal](http://www.vidyasagar.ac.in/journal).
- [46] J. Das, S.K. Pradhan, D.R. Sahu, D.K. Mishra, S.N. Sarangi, B.B. Nayak, S. Verma, B.K. Roul, Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 2492–2497. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.020>.

- [47] R. Ghosh, S. Kundu, R. Majumder, M.P. Chowdhury, Hydrothermal synthesis and characterization of multifunctional ZnO nanomaterials, *Mater. Today Proc.* 26 Part 1 (2019) 77–81. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.217>.
- [48] X.Q. Wei, B.Y. Man, M. Liu, C.S. Xue, H.Z. Zhuang, C. Yang, Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, *Phys. B Condens. Matter.* 388 (2007) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.346>.
- [49] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 4024–4030. <https://doi.org/10.1021/am300835p>.
- [50] N.K. Shrestha, K. Lee, R. Hahn, P. Schmuki, Corrigendum to ‘Anodic growth of hierarchically structured nanotubular ZnO architectures on zinc surfaces using a sulfide based electrolyte’ [*Electrochemistry Communications* 34 (2013) 9–13], *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 361. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.07.003>.
- [51] A.R. Marlinda, N. Yusoff, A. Pandikumar, N.M. Huang, O. Akbarzadeh, S. Sagadevan, Y.A. Wahab, M.R. Johan, Tailoring morphological characteristics of zinc oxide using a one-step hydrothermal method for photoelectrochemical water splitting application, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17535–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.109>.



[52] A. Saranya, T. Devasena, H. Sivaram, R. Jayavel, *Materials Science in Semiconductor Processing Role of hexamine in ZnO morphologies at different growth temperature with potential application in dye sensitized solar cell*, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 92 (2019) 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.028>.

[53] L. Zaraska, K. Mika, K.E. Hnida, M. Gajewska, T. Łojewski, M. Jaskuła, G.D. Sulka, *High aspect-ratio semiconducting ZnO nanowires formed by anodic oxidation of Zn foil and thermal treatment*, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 226 (2017) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.003>.

[54] P.R. Deshmukh, Y. Sohn, W.G. Shin, *Chemical synthesis of ZnO nanorods: Investigations of electrochemical performance and photo-electrochemical water splitting applications*, *J. Alloys Compd.* 711 (2017) 573–580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.030>.

[55] N. Samir, D.S. Eissa, N.K. Allam, *Self-assembled growth of vertically aligned ZnO nanorods for light sensing applications*, *Mater. Lett.* 137 (2014) 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.114>.

[56] A. Ievtushenko, O. Khyzhun, I. Shteplyuk, V. Tkach, V. Lazorenko, G. Lashkarev, *X-ray photoelectron spectroscopy study of nitrogen and aluminum-nitrogen doped ZnO films*, *Acta Phys. Pol. A.* 124 (5) (2013) 858–861. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.858>.

[57] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray electron spectroscopy*, 1979.

- [58] D. Briggs, Surface analysis, in: Handb. Adhes. Second Ed., 2005. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch17>.
- [59] S. Maroie, G. Haemers, J.J. Verbist, Surface oxidation of polycrystalline  $\alpha$ (75%Cu/25%Zn) and  $\beta$ (53%Cu/47%Zn) brass as studied by XPS: Influence of oxygen pressure, Appl. Surf. Sci. 17 (1984) 463–467. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(84\)90006-0](https://doi.org/10.1016/0378-5963(84)90006-0).
- [60] J.H. Zheng, Q. Jiang, J.S. Lian, Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method, Appl. Surf. Sci. 217 (2011) 5083–5087. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.025>.
- [61] F. Meng, F. Ge, Y. Chen, G. Xu, F. Huang, Surface & Coatings Technology Local structural changes induced by ion bombardment in magnetron sputtered ZnO: Al films: Raman, XPS, and XAS study, Surf. Coat. Technol. 365 (2019) 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.013>.
- [62] Z. Wu, S. Tyan, H. Chen, Superlattices and Microstructures Temperature-dependent photoluminescence and XPS study of ZnO nanowires grown on flexible Zn foil via thermal oxidation, Superlattices Microstruct. 107 (2017) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.04.016>.
- [63] N. Kamarulzaman, M.F. Kasim, N.F. Chayed, Results in Physics Elucidation of the highest valence band and lowest conduction band shifts using XPS for ZnO and Zn<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>O band gap changes,

Results Phys. 6 (2016) 217–230.  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.04.001>.

[64] T.G.G. Maffei, M.W. Penny, A. Castaing, O.J. Guy, S.P. Wilks, Surface Science XPS investigation of vacuum annealed vertically aligned ultralong ZnO nanowires, *Surf. Sci.* 606 (2012) 99–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.007>.

[65] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu, Effect of aspect ratio and surface defects nanorods, 4 (2014) 4596.  
<https://doi.org/10.1038/srep04596>.

[66] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2283–2292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>.

[67] F. Chang, S. Brahma, J. Huan, Z. Wu, K. Lo, Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods, (2019) 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-37601-8>.

[68] Q. Zhang, Y. Huang, S. Peng, Y. Zhang, Z. Shen, J. Ji Cao, W. Ho, S.C. Lee, D.Y.H. Pui, Perovskite LaFeO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> composite for synergistically enhanced NO removal under visible light excitation, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 346–357.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.052>.

- [69] Z. Fan, J.G. Lu, Zinc oxide nanostructures: Synthesis and properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1561–1573. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.182>.
- [70] R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, B. Lucas-Granados, J. García-Antón, Improvement in photocatalytic activity of stable WO<sub>3</sub> nanoplatelet globular clusters arranged in a tree-like fashion: Influence of rotation velocity during anodization, *Appl. Catal. B Environ.* 189 (2016) 266–282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.065>.
- [71] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J.M. Estivalis-Martínez, J. García-Antón, How does anodization time affect morphological and photocatalytic properties of iron oxide nanostructures?, *J. Mater. Sci. Technol.* 38 (2020) 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.046>.
- [72] G.J. Brug, A.L.G. Van Deen Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275–295.
- [73] G. Oskam, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, In situ measurements of interface states at silicon surfaces in fluoride solutions, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1521–1524. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1521>.

[74] P.Y. Tang, J. Arbiol, Engineering surface states of hematite based photoanodes for boosting photoelectrochemical water splitting, *Nanoscale Horizons*. 4 (2019) 1256–1276. <https://doi.org/10.1039/c9nh00368a>.



# **Sección sexta**

## **Cálculo teórico de la producción de hidrógeno empleando nanocables de ZnO**

### **1. Introducción**

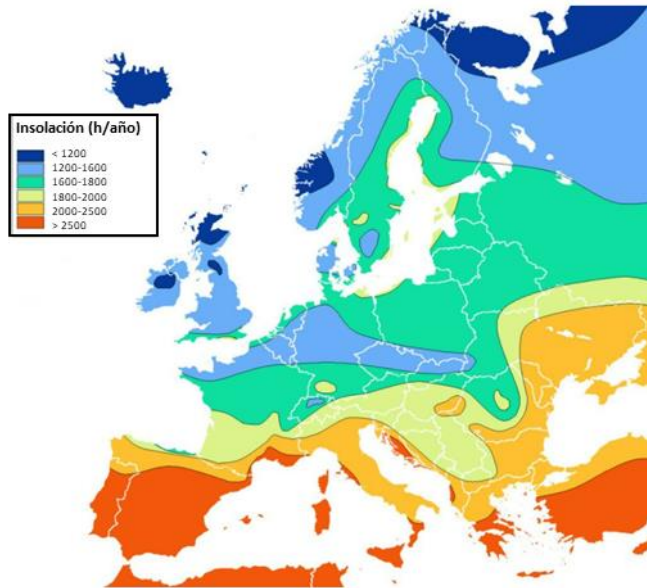
El sistema energético actual está basado en el uso de hidrocarburos o combustibles fósiles. El 84 % de la energía primaria mundial procede de los combustibles fósiles [1]. Asimismo, el 80 % de los gases de efecto invernadero provienen de la quema de combustibles fósiles. Las últimas dos décadas han sido testigos del efecto del cambio climático, produciéndose eventos climáticos extremos con más frecuencia y de mayor intensidad [2]. Por ejemplo, en Europa esto ha dado lugar a la aparición de olas de calor extremo, pérdida del hielo marino en el Ártico, sequías, inundaciones, incendios, tifones, huracanes, etc. Estos eventos extremos son responsables de la pérdida de vidas y daños económicos de toda clase [2]. Además, si no se adoptan medidas, estos

daños provocados por el cambio climático podrían tener un gran impacto en la economía, la producción de alimentos, la salud pública, la biodiversidad y la estabilidad política en Europa y en todo el mundo. La preocupación derivada de esta problemática ha llevado a la adopción de medidas políticas. En este contexto, la Comisión Europea presentó el Pacto Verde Europeo o *Green Deal* [3] con el que se pretende disminuir drásticamente las emisiones contaminantes en la Unión Europea hasta alcanzar un sistema en el que no habrá emisiones netas de gases de efecto invernadero en 2050. Para alcanzar dicho fin, la Unión Europea propone una serie de medidas políticas que impulsen esta transformación del sistema energético.

Las energías renovables juegan un papel fundamental en la descarbonización y la implementación de un nuevo sistema de energía sostenible y limpio. Contar con recursos naturales será de vital importancia para la economía de un país. La energía solar es la fuente más abundante de entre las energías renovables. No obstante, la insolación anual, entendida como las horas de sol registradas a lo largo del año, varía en función de la latitud y otros fenómenos climáticos. En la Figura 1 se muestra un mapa de la insolación anual en Europa. Como se puede observar en el mapa, Reino Unido y los países del norte de Europa son los que cuentan con una menor insolación anual, con valores de entre menos de 1200 y 1600 horas de sol al año, lo que equivale a entre menos de 3,3 y 4,4 horas de sol diarias. Además, se puede observar cómo la insolación anual va aumentando de norte a sur del continente. La máxima insolación se produce en la mayor parte de España y Portugal, y en menor medida en el sur de Italia, Córcega, Cerdeña, Sicilia, el sur de Grecia y Croacia, con más de 2500 horas de sol anuales. Esto equivale a una media de más de 6,8 horas de sol



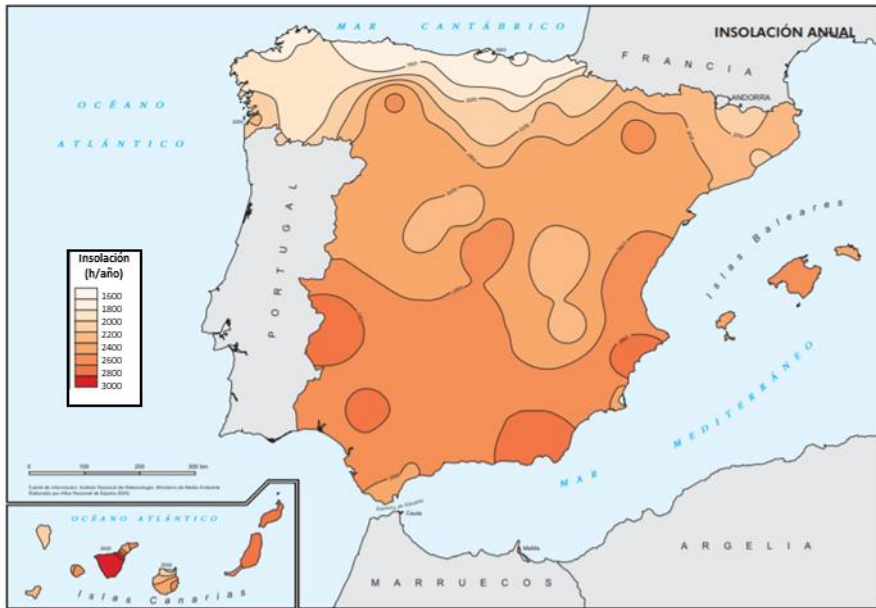
diarias. Esta situación genera un elemento de competitividad en la economía española con respecto a la mayoría de los países europeos para el aprovechamiento de la energía solar como recurso.



**Figura 1.** Insolación anual en Europa. Fuente: *Geografía Infinita* [4].

Por otra parte, en la Figura 2 se muestra el mapa de la insolación anual en España elaborado por el Instituto Geográfico Nacional (IGN) [5]. Como se puede observar en el mapa, la menor insolación se da en Galicia, y el Cantábrico, con una insolación anual de entre 1600 a 2000 horas, lo que equivale a entre 4,4 y 5,5 horas de sol diarias. Además, al igual que ocurre en Europa, la insolación anual en España aumenta de forma gradual de norte a sur. La máxima insolación se da en Badajoz, Sevilla, Almería y Alicante, con valores entre las 2600 y 2800 horas anuales, lo que equivale a entre 7,1 y 7,7 horas de sol diarias. Asimismo, las islas Baleares y Canarias también presentan de entre los

valores más elevados de insolación. Finalmente, en Valencia la insolación anual se sitúa en torno a las 2600 horas de sol anuales, lo que equivale a una media de 7,1 horas de sol diarias.



**Figura 2.** Insolación anual en España. Fuente: *Instituto Geográfico Nacional* [5].

Como se ha visto a partir de los datos de la insolación anual, la energía solar es un recurso abundante en España. No obstante, la energía solar es una fuente de energía intermitente, que varía a lo largo del día y las estaciones. Con la fotoelectrocatalisis del agua, la energía del sol se utiliza para producir hidrógeno, o con otras palabras, se almacena en forma de hidrógeno. El uso del hidrógeno como vector energético plantea una solución a la intermitencia de la energía solar y a la variabilidad en la demanda de energía. Además, su combustión es totalmente limpia.

En esta sección se calcula la producción teórica de hidrógeno que se obtiene empleando como fotoánodos de una celda para la rotura fotoelectrocatalítica del agua los nanocables de ZnO sintetizados en esta Tesis Doctoral.

## 2. Procedimiento experimental

Las nanoestructuras sintetizadas en esta Tesis Doctoral que presentaron el rendimiento fotoelectrocatalítico más alto fueron los nanocables de ZnO anodizados a 10 V durante 10 minutos a temperatura ambiente en condiciones estáticas y en un electrolito 50 mM de bicarbonato de sodio con un 10 % en volumen de etanol. La densidad de fotocorriente obtenida en los ensayos de *water splitting* empleando estos nanocables de ZnO fue de 0.34 mA/cm<sup>2</sup> (a un potencial aplicado de -0.46 V<sub>Ag/AgCl</sub>).

El ensayo de rotura fotoelectrocatalítica del agua o *water splitting* se llevó a cabo en las condiciones descritas en el capítulo 3 de la presente Tesis Doctoral. Durante este proceso se produjo la formación de hidrógeno gaseoso en el cátodo de acuerdo con la ecuación 1 [6].



La densidad de fotocorriente registrada durante el ensayo se relaciona teóricamente con la producción de hidrógeno mediante las leyes de Faraday descritas en la siguiente ecuación [7,8]:

$$n = \frac{Q}{e \cdot F} = \frac{I \cdot t}{e \cdot F} = \frac{i \cdot A \cdot t}{e \cdot F} \quad (2)$$

donde  $n$  son los moles de hidrógeno,  $i$  es la densidad de fotocorriente ( $0.34 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ),  $t$  es el tiempo (s),  $e^-$  es el número de electrones intercambiados (2, según la ecuación 1) y  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/mol).

Reorganizando la ecuación 2, se pueden obtener los moles de  $\text{H}_2$  por unidad de tiempo (s) y superficie ( $\text{cm}^2$ ) (ecuación 3):

$$\frac{n}{A \cdot t} = \frac{i}{e^- \cdot F} \quad (3)$$

Asimismo, el volumen de hidrógeno se puede calcular a partir de los moles de hidrógeno utilizando la ecuación de los gases ideales (ecuación 4):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

donde  $P$  es la presión (1 atm),  $V$  el volumen (l),  $n$  el número de moles de hidrógeno,  $R$  la constante de los gases ideales ( $0,082 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), y  $T$  la temperatura (298 K).

### 3. Resultados y discusión

De acuerdo con el procedimiento experimental, la producción de hidrógeno teórica obtenida empleando los nanocables de ZnO como fotoánodos de una celda fotoelectroquímica para *water splitting* es de  $0,155 \text{ mL H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , o de forma equivalente,  $1,55 \text{ L H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ .

Si el proceso de *water splitting* se lleva a cabo empleando la luz solar en una ciudad como Valencia, que cuenta con 2600 horas de insolación anual [5] en una celda fotoelectroquímica que emplee

nanocables de ZnO, se alcanzaría una producción de hidrógeno de 4030 litros anuales por m<sup>2</sup> de nanocables de ZnO. Esto equivaldría a una producción de 11 litros de hidrógeno diarios de media por m<sup>2</sup> de nanocables de ZnO.

#### **4. Conclusiones**

Los nanocables de ZnO sintetizados en esta Tesis Doctoral han sido aplicados como fotoánodos de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno mediante la rotura fotoelectrocatalítica de la molécula de agua, resultando en una producción de hidrógeno de 1,55 litros por metro cuadrado de ZnO por cada hora de sol. En una ciudad como Valencia, que cuenta con 7,1 horas diarias de sol de media, la producción de hidrógeno diaria empleando los nanocables de ZnO sería de 11 litros por metro cuadrado de ZnO.

La producción de hidrógeno mediante la fotoelectrocatalisis del agua empleando los nanocables de ZnO constituye una manera limpia y eficaz de producir hidrógeno a partir de la energía de la luz solar. Este tipo de tecnologías que aprovechan los recursos naturales, como la energía solar, en la producción de un combustible limpio como el hidrógeno tienen una gran importancia en la actualidad, dado que contribuyen al desarrollo de sistemas que se plantean como solución a la problemática energética actual.

## Referencias

- [1] BP, Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing, (2020) 66. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [2] Comisión Europea, Seamos climáticamente neutros en 2050. Una visión estratégica a largo plazo para una economía de la Unión Europea próspera, moderna, competitiva y climáticamente neutra., (2019).
- [3] European Commission, Comunicación de la comisión al Parlamento europeo, al Consejo europeo, al consejo, al Comité económico y social europeo y al Comité de las regiones. El Pacto Verde Europeo, Eur. Comm. (2019) 1–28. [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0004.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0004.02/DOC_1&format=PDF).
- [4] G. Infinita, Horas de sol en Europa, (n.d.). <https://www.geografiainfinita.com/2017/07/reparto-las-horas-sol-mundo/> (accessed February 20, 2021).
- [5] I.G. Nacional, Insolación anual en España, (n.d.). [https://www.ign.es/espmmap/mapas\\_clima\\_bach/Mapa\\_clima\\_11.htm](https://www.ign.es/espmmap/mapas_clima_bach/Mapa_clima_11.htm) (accessed February 20, 2021).

- [6] H. Zhao, Y. Lei, 3D Nanostructures for the Next Generation of High-Performance Nanodevices for Electrochemical Energy Conversion and Storage, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001460>.
- [7] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [8] B. Alotaibi, M. Harati, S. Fan, S. Zhao, H.P.T. Nguyen, M.G. Kibria, Z. Mi, High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode, *Nanotechnology.* 24 (2013) 2–7. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/17/175401>.





# Capítulo 5

---

## Resumen de resultados



**En la primera etapa de la investigación** se realizó una revisión bibliográfica de la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico y se analizó la influencia de los parámetros de anodizado y post-anodizado en las características superficiales (tamaño, morfología y defectos estructurales) de las nanoestructuras de ZnO. Asimismo, se analizó la influencia de las características superficiales de las nanoestructuras de ZnO en su aplicación como fotoelectrocatalizadores en el proceso de *water splitting*, en celdas solares sensibilizadas por colorantes y en la degradación de compuestos orgánicos. Los resultados revelaron que a través del control de los parámetros del anodizado, las características superficiales del ZnO, como el tamaño, la morfología y los defectos estructurales, se pueden ajustar fácilmente para controlar sus propiedades fotoelectrocatalíticas.

En este contexto, se observó que el tipo de electrolito empleado durante el anodizado electroquímico influye en la morfología de las nanoestructuras de ZnO. Por ejemplo, en electrolitos acuosos con un contenido de ácido fluorhídrico (HF) del 1 % en peso y 30 o 50 % en volumen de metanol, se produce la formación de nanocopos de ZnO, mientras que la formación de nanohojas de ZnO tiene lugar en electrolitos basados en disoluciones acuosas de sulfato de amonio, así como en electrolitos acuosos basados en hidróxido de sodio y nitrato de zinc. La morfología unidimensional en forma de nanocables, nanotubos o estructuras jerárquicas de ZnO, se produce principalmente empleando electrolitos basados en disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio. Por otra parte, se observó que la concentración del electrolito, la temperatura y el potencial aplicado durante el anodizado tienen un efecto en la velocidad de formación de

las nanoestructuras de ZnO. En general, valores más elevados de estos parámetros conducen a la formación de capas de nanoestructuras de ZnO más densas y gruesas. De forma similar, en electrolitos basados en disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio, el incremento en el tiempo de anodizado produce el alargamiento de los nanocables de ZnO. Además, se observó que en las investigaciones en las que las nanoestructuras no se sometieron a un tratamiento térmico, las nanoestructuras de ZnO sintetizadas eran en su mayoría amorfas, con una cristalinidad muy baja y muchos defectos estructurales. No obstante, varias investigaciones demuestran que el calentamiento térmico entre 250-400 °C lleva a la formación de una estructura wurtzita de ZnO con elevada cristalinidad. Por último, en nanocables de ZnO formados empleando electrolitos basados en bicarbonato de sodio, se observó la conversión de los nanocables a estructuras jerárquicas con la realización de un tratamiento posterior al anodizado consistente en la inmersión de las muestras en agua destilada y un tratamiento térmico posterior.

En el análisis de las características superficiales de las nanoestructuras de ZnO en su aplicación como fotoánodos para diversas aplicaciones fotoelectrocatalíticas como la producción de hidrógeno mediante *water splitting*, las celdas sensibilizadas por colorantes y la degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes se observó que la morfología y el tamaño tienen un gran impacto en el rendimiento fotoelectrocatalítico de las nanoestructuras bajo idénticas condiciones. En general, se observó que el rendimiento fotoelectrocatalítico de las nanoestructuras de ZnO es mayor para aquellas morfologías que presentan una mayor área superficial.

Por tanto, de esta primera etapa de investigación se pudo extraer que el anodizado electroquímico constituye un método económico, sencillo, rápido y eficaz para sintetizar nanoestructuras de ZnO para aplicaciones en las que las características superficiales juegan un papel fundamental, como las aplicaciones fotoelectrocatalíticas.

En la **segunda etapa de la investigación** se llevó a cabo la síntesis de nanoestructuras de ZnO mediante anodizado electroquímico en electrolitos basados en bicarbonato de sodio. Para ello, se fijaron los parámetros óptimos que ya habían sido estudiados en la bibliografía y se modificaron los parámetros que no habían sido investigados previamente para evaluar su influencia en la formación de las nanoestructuras de ZnO y en sus características morfológicas, estructurales, electroquímicas y fotoelectroquímicas.

En primer lugar, el anodizado electroquímico se llevó a cabo en un electrolito acuoso de bicarbonato de sodio 50 mM, a un potencial de 10 V, durante 10 minutos a temperatura ambiente, modificando las condiciones hidrodinámicas de flujo a través de la variación de la velocidad de un electrodo de disco rotatorio (RDE). Así, el anodizado se llevó a cabo a 0 rpm, 1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm y 5000 rpm. Posteriormente, las nanoestructuras formadas se sometieron a un calentamiento térmico a 300 °C durante 1 hora. La densidad de corriente frente al tiempo registrada durante el anodizado presentó un comportamiento distinto para cada muestra, lo que refleja que la velocidad de rotación del electrodo influye en el crecimiento y la formación de las nanoestructuras de ZnO. En este sentido, se observó que la eliminación del  $Zn^{+2}$  que se forma en la superficie del electrodo debido a la disolución del zinc metálico se vio favorecida conforme

aumentaba la velocidad del RDE y, de esta forma, las condiciones que producen la precipitación de las nanoestructuras sobre la superficie se alcanzaron más tarde, retrasando el tiempo en que la superficie del electrodo estaba completamente cubierta por nanoestructuras. Además, la caracterización estructural mediante espectroscopía confocal láser-Raman mostró que, tras el calentamiento térmico, las nanoestructuras de ZnO presentaban una estructura cristalina wurtzita con elevada cristalinidad y algunos defectos estructurales en forma de vacantes de oxígeno o átomos de zinc intersticiales. Por otra parte, en las imágenes de las muestras tomadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) se pudo observar que el incremento de la velocidad de rotación del electrodo favoreció la homogeneidad de la superficie de las muestras. Asimismo, se observó que las nanoestructuras obtenidas presentaban una morfología en forma de flores ordenadas de nanocables de ZnO a partir de 3000 rpm, mientras que para velocidades más bajas se obtuvieron morfologías en forma de trozos de nanocables desordenados. También se observó que el diámetro de los nanocables disminuyó conforme aumentaba la velocidad de 3000 rpm a 5000 rpm, pasando de en torno a 140 nm a 67 nm. Por último, la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras de ZnO mostró que la densidad de corriente en condiciones de oscuridad, asociada con la fotodegradación del electrodo, disminuyó con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo. Por otra parte, la densidad de fotocorriente más alta, que se refiere a la densidad de corriente debida a los portadores de carga fotogenerados en condiciones de iluminación, se obtuvo para la muestra anodizada a 5000 rpm con un valor de 0,27 mA/cm<sup>2</sup>. Esto se

asoció con una mayor área específica dada por una mayor relación de aspecto de los nanocables de ZnO debida a su diámetro más pequeño. De esta forma, los nanocables de ZnO sintetizados a 5000 rpm presentaron el mejor rendimiento fotoelectrocatalítico de todas las nanoestructuras sintetizadas.

En segundo lugar, el anodizado electroquímico se llevó a cabo a un potencial de 10 V, durante 10 minutos a temperatura ambiente. Se varió la composición del electrolito. Para ello, se partió de una disolución acuosa de bicarbonato de sodio 50 mM con distintas cantidades de etanol o glicerol: 10, 25 o 50 % en volumen. Asimismo, se trabajó con dos velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio: 0 y 5000 rpm. Tras el anodizado, las muestras se sometieron a un calentamiento térmico a 300 °C durante una hora. En los transitorios de densidad de corriente registrados durante el anodizado, se pudo observar que la composición del electrolito tuvo un gran impacto en los valores de la densidad de corriente. Conforme se incrementó la cantidad de etanol o glicerol en el electrolito el valor de la densidad de corriente disminuyó, debido al descenso de la conductividad de la disolución. De esta forma, conforme se incrementó la cantidad de disolvente orgánico en el electrolito se produjo una menor disolución del zinc metálico, y, por tanto, una menor formación de  $Zn^{+2}$ . Asimismo, conforme se incrementó la concentración de etanol o de glicerol, se produjo el descenso de la solubilidad de las especies iónicas, favoreciendo la precipitación. Por otra parte, el comportamiento de la densidad de corriente frente al tiempo fue distinto para las muestras anodizadas en condiciones estáticas e hidrodinámicas. Los espectros Raman de las muestras sintetizadas revelaron que las muestras presentaban una estructura hexagonal

wurtzita con elevada cristalinidad y algunos defectos estructurales. No obstante, la cristalinidad de las muestras fue menor conforme se incrementó la cantidad de disolvente orgánico. Además, en las imágenes FESEM de las muestras se observó que la composición del electrolito afectó al tamaño y a la morfología de las nanoestructuras de ZnO. En los electrolitos con contenido en etanol se obtuvo una morfología de nanocables. La longitud de los nanocables disminuyó conforme se incrementó el contenido en etanol. Por otra parte, en los electrolitos con contenido en glicerol se obtuvieron diversas morfologías de ZnO: nanocables, nanotubos, una especie de nanoesponja y una capa compacta de nanoesferas. En la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de las nanoestructuras de ZnO se observó que la mayor densidad de fotocorriente se obtuvo empleando como fotoánodos los electrodos anodizados en 10 % en volumen de etanol o glicerol, en condiciones estáticas, con 0,34 y 0,31 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Asimismo, se observó que conforme se incrementó la cantidad de disolvente orgánico se obtuvo una menor respuesta a la luz. Un análisis de la varianza (ANOVA) determinó que las siguientes condiciones del anodizado afectaron de forma estadísticamente significativa en la densidad de fotocorriente: en electrolitos con etanol, la cantidad de etanol y su interacción con la velocidad de rotación del electrodo, y en electrolitos con glicerol, la cantidad de glicerol, la velocidad de rotación del electrodo y su interacción. Al relacionar la densidad de fotocorriente con la morfología de las nanoestructuras de ZnO se observó que la mayor densidad de fotocorriente en el ensayo de *water splitting* y, por tanto, el mayor rendimiento fotoelectrocatalítico se obtuvo para aquellas muestras que presentaban una morfología



unidimensional de nanocables o nanotubos. También se observó que la densidad de fotocorriente fue mayor para aquellos nanocables de mayor longitud, debido a que estos presentaban una mayor relación de aspecto superficie-volumen. Por otra parte, las muestras con una morfología de nanoesferas o nanoesponjas de ZnO presentaron el peor rendimiento fotoelectrocatalítico. Los nanocables de ZnO que presentaron la densidad de fotocorriente más alta (los anodizados con un 10 % en volumen de etanol en condiciones estáticas) se sometieron a un ensayo de estabilidad frente a la fotocorrosión bajo iluminación a un potencial fijo en las mismas condiciones que se llevó a cabo la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica. Los resultados revelaron que los nanocables de ZnO son estables frente a la fotocorrosión en las condiciones de operación.

Como conclusión de esta segunda etapa de investigación se obtuvo que las muestras que presentaban un rendimiento fotoelectrocatalítico más elevado eran los nanocables de ZnO sintetizados en electrolitos con un 10 % de etanol en condiciones estáticas. Los valores de densidad de fotocorriente obtenidos con esta muestra fueron el doble de los obtenidos por la muestra anodizada en idénticas condiciones sin la adición de etanol en el electrolito. Asimismo, los valores de densidad de fotocorriente para los nanocables de ZnO (sintetizados en 10 % etanol, 0 rpm) proporcionaron una densidad de fotocorriente 1,25 veces mayor que la obtenida por la muestra de ZnO que presentó el rendimiento fotoelectrocatalítico más elevado en el ensayo a distintos rpm (la muestra anodizada a 5000 rpm sin etanol o glicerol). Además, se verificó la estabilidad de la muestra de nanocables de ZnO frente a la fotocorrosión en las condiciones de operación.

En la **tercera etapa de la investigación** se realizó una caracterización más exhaustiva de las propiedades estructurales, electroquímicas y fotoelectroquímicas de la muestra que mejor rendimiento fotoelectrocatalítico había presentado en la etapa anterior, es decir, los nanocables de ZnO sintetizados en electrolitos con un 10 % de etanol en condiciones estáticas.

En primer lugar, se estudiaron las características de la interfase ZnO/electrolito mediante la técnica de espectroscopía de impedancia fotoelectroquímica (PEIS) a un potencial aplicado fijo. Esta técnica permitió evaluar la resistencia a la transferencia de carga de las nanoestructuras. Los resultados de los nanocables de ZnO anodizados con un 10 % de etanol se compararon con los nanocables de ZnO anodizados con un 50 % de etanol. En el diagrama de Nyquist se observó un semicírculo visible para ambas muestras. La amplitud del semicírculo en la muestra anodizada en 10 % de etanol fue menor que la de la muestra anodizada en 50 % de etanol, indicando una menor resistencia a la transferencia de carga en los nanocables de ZnO anodizados con un 10 % de etanol. Asimismo, los diagramas de Bode-fase y Bode-módulo mostraron que la impedancia total era menor para los nanocables de ZnO anodizados en un 10 % de etanol comparados con los anodizados en un 50 %. Estos resultados están en concordancia con el mayor rendimiento fotoelectrocatalítico de los nanocables de ZnO anodizados en 10 % de etanol.

En segundo lugar, se realizó una caracterización morfológica y estructural exhaustiva de los nanocables de ZnO que habían presentado el mejor rendimiento fotoelectrocatalítico. Para ello, además de evaluar la morfología con microscopía electrónica de

barrido de emisión de campo y la estructura cristalina con espectroscopía confocal láser-Raman, la rugosidad de la muestra se evaluó empleando la microscopía de fuerza atómica (AFM), la estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos-X (XRD) y los enlaces químicos de los nanocables de ZnO se analizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Asimismo, se sintetizó y caracterizó una capa compacta de ZnO a modo de comparación con los nanocables de ZnO. En las imágenes FE-SEM se observó que los nanocables presentaban una longitud de  $5,25 (\pm 0,24) \mu\text{m}$  y un diámetro de unos pocos nanómetros, presentando una elevada relación de aspecto superficie-volumen. Por otra parte, en la vista de la sección transversal de la muestra se observó la formación de dos capas: una capa interior constituida por nanobarras más gruesas y una capa exterior constituida por nanocables más delgados. La formación de estas dos capas está en concordancia con el mecanismo de formación de los nanocables de ZnO descrito en la bibliografía en electrolitos basados en bicarbonato de sodio. Por otra parte, el valor de  $S_a$  obtenido mediante AFM de los nanocables de ZnO fue de 808,37 nm, mientras que el de la capa compacta de ZnO fue de 75,83 nm. Este elevado valor de  $S_a$  indica que la superficie del electrodo de los nanocables de ZnO presenta una elevada rugosidad, lo cual es beneficioso para su aplicación como fotoelectrocatalizador. Además, el análisis de difracción de rayos-X reveló que los nanocables de ZnO presentan una estructura cristalina wurtzita con elevada cristalinidad y una orientación preferente de las nanoestructuras a lo largo del plano (101). Esta elevada cristalinidad, además de la presencia de algunos defectos estructurales en forma de vacantes de oxígeno y átomos de zinc intersticiales, se observó en

el espectro Raman de los nanocables de ZnO, mientras que para la capa compacta de ZnO se observó una baja cristalinidad y una mayor presencia de defectos estructurales. En el espectro de los nanocables de ZnO obtenido mediante XPS se identificaron los picos relativos al Zn, O y C. El C identificado se relacionó con C adventicio y C residual en la muestra, ya que el anodizado se llevó a cabo en un electrolito basado en bicarbonato de sodio con contenido en etanol (10 % en volumen). Se observó una elevada intensidad de las energías de enlace asociadas a Zn 2p<sub>1/2</sub>, Zn 2p<sub>3/2</sub> y O 1s, correspondientes a los elementos de la matriz de la estructura wurtzita del ZnO. La energía de enlace de los picos Zn 2p<sub>1/2</sub> y Zn 2p<sub>3/2</sub> y su diferencia reflejaron que la valencia química del Zn en la superficie de los nanocables correspondía al estado de oxidación +2. Por otra parte, la deconvolución del pico O 1s dio lugar a la formación de tres picos. El de mayor intensidad se asoció a los iones O<sup>2-</sup> del enlace Zn–O. El segundo de mayor intensidad se asoció a vacantes de oxígeno en la estructura cristalina y el tercero de ellos a especies de oxígeno quimisorbidas o disociadas, como Zn–OH y H<sub>2</sub>O. Estos desórdenes estructurales en la superficie de la muestra pueden introducir estados energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción (estados superficiales), que pueden favorecer la transferencia de los portadores de carga fotogenerados.

Posteriormente, se llevó a cabo una caracterización electroquímica y fotoelectroquímica exhaustiva de los nanocables de ZnO y se realizó una comparación con una capa compacta de ZnO. Mediante ensayos de PEIS realizados a un potencial fijo se obtuvieron los diagramas de Nyquist, Bode-fase y Bode-módulo para los nanocables de ZnO y para la capa compacta de ZnO. Los resultados de estos diagramas

revelaron que los nanocables de ZnO presentaban una resistencia a la transferencia de carga mucho menor que la capa compacta de ZnO. Esto concuerda con el mayor rendimiento fotoelectrocatalítico de los nanocables de ZnO, dado por unos valores de densidad de fotocorriente mucho más elevados (con una diferencia de casi dos órdenes de magnitud) que en el caso de la capa compacta. Por otra parte, mediante el análisis de Mott-Schottky en condiciones de iluminación y de oscuridad se calculó el potencial de banda plana ( $U_{FB}$ ) y la densidad de especies donantes ( $N_D$ ) en la muestra de nanocables de ZnO, presentando un valor de  $U_{FB} \approx -0,65 V_{Ag/AgCl}$  y un valor de  $N_D$  en condiciones de iluminación de  $1,25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y de  $5,40 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  en oscuridad. Los valores elevados de especies donantes concuerdan con los resultados de XPS y Raman en los que se observó la presencia de defectos estructurales que actúan como especies donantes de electrones. Además, empleando la muestra de nanocables de ZnO se llevaron a cabo ensayos de PEIS a diferentes potenciales en condiciones de iluminación. A partir de los resultados en forma de diagramas de Nyquist, Bode-fase y Bode-módulo y de la bibliografía, se ajustaron los datos obtenidos en las impedancias a un circuito eléctrico equivalente con tres constantes de tiempo, asociadas a tres sistemas de resistencias y elementos de fase constante en paralelo. El valor de la capacitancia asociado a la transferencia de carga de los huecos se calculó utilizando los datos obtenidos a través del ajuste de los datos al circuito equivalente, realizado con el software Zview. A continuación, se representó la capacitancia asociada a la transferencia de huecos frente al potencial aplicado para determinar si la transferencia de los huecos en los nanocables de ZnO se producía a través de la banda de valencia o a través de los estados

superficiales. La capacitancia frente al potencial aplicado presentó una variación en forma de campana, característica de la transferencia de huecos a través de los estados superficiales. Por tanto, en los nanocables de ZnO la transferencia de huecos se produce a través de estados superficiales. Estos estados superficiales pueden mediar en la transferencia de carga, alcanzando densidades de fotocorrientes más altas y valores de inicio de fotocorriente más bajos que en la transferencia de huecos a través de la banda de valencia, lo que llevaría a un incremento en el rendimiento de las nanoestructuras en aplicaciones fotoelectrocatalíticas.

En la **última etapa de la investigación** se llevó a cabo el cálculo teórico de la producción de hidrógeno empleando como fotoánodo de una celda fotoelectroquímica la muestra de nanocables de ZnO que presentó el mayor rendimiento fotoelectrocatalítico. El volumen de hidrógeno obtenido fue de 1,55 litros de hidrógeno por metro cuadrado de ZnO por cada hora de sol. En una ciudad con una insolación diaria como la de Valencia, de 7,1 horas de sol, esto supondría una producción de hidrógeno media diaria de 11 litros por metro cuadrado de ZnO.

# **Capítulo 6**

---

## **Final conclusions**





The main conclusions derived from this Doctoral Thesis are presented below:

- Electrochemical anodization of Zn constitutes a relatively low cost, simple, rapid and effective method to synthesize ZnO nanostructures for applications in which design of surface characteristics plays an important role, such as hydrogen production by photoelectrochemical water splitting.
- After the thermal annealing, the synthesized ZnO nanostructures presented hexagonal wurtzite structure with high crystallinity and some structural defects (in form of oxygen vacancies and zinc interstitial).
- In the anodization of zinc in aqueous bicarbonate electrolytes, hydrodynamic conditions promoted the formation of ordered ZnO nanostructures and the homogeneity of their surface, which provided an enhancement in their photoelectrocatalytic performance.
- The addition of ethanol or glycerol to the aqueous bicarbonate electrolyte at different proportions, influenced the surface characteristics (size and morphology) of the ZnO nanostructures and, consequently, their photoelectrocatalytic properties.
- The sample of ZnO nanowires anodized at 10 V for 10 minutes in 50 mM NaHCO<sub>3</sub> aqueous electrolyte with 10 % v/v ethanol at 0 rpm presented the highest photoelectrocatalytic performance. In this context, the photocurrent density achieved with this sample is double than the achieved by the sample anodized under identical conditions without ethanol.

- The sample of the ZnO nanowires showed a low resistance to photogenerated electron/hole recombination and to charge transfer.
- The charge transfer of holes in the ZnO nanowires took place via surface states, which may be beneficial to achieve higher photocurrent densities and, thus, a higher photoelectrocatalytic performance.
- The synthesized ZnO nanostructures were viable to their application as photoanodes in hydrogen production by using solar energy through photoelectrochemical water splitting.
- Theoretical hydrogen production using the ZnO nanowires was of 1.55 liters per sunlight hour and square meter of ZnO, which in a city such as Valencia would be equivalent to a diary production of 11 liters per square meter of ZnO.





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA