

# 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

---

Sección tercera: Control on the morphology and photoelectrocatalytic properties of ZnO nanostructures by simple anodization varying electrolyte composition..... 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

Sección cuarta: Photoelectrochemical characterization of ZnO nanowires synthesized by rapid anodization ..... 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
<u>Sección sexta: Cálculo teórico de la producción de hidrógeno empleando nanocables de ZnO</u> .....	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>

