

Producción fotocatalítica de H₂ bajo irradiación solar simulada, utilizando películas de Fe₂O₃ sintetizadas por SILAR y decoradas con nanopartículas de AuPd

Sergio D. López-Martínez ^{a*}, Ingrid X. González-Betancourt ^b, Isaías Juárez-Ramírez ^c

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Departamento de Ingeniería Química e Ingeniería Ambiental. Ciudad Universitaria S/N, San Nicolás de los Garza, N.L. México. C.P. 66455. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2724-2029> * email: slopezmr@uanl.edu.mx.

^bUniversidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Departamento de Ingeniería Química e Ingeniería Ambiental. Ciudad Universitaria S/N, San Nicolás de los Garza, N.L. México. C.P. 66455.

^cUniversidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Civil (FIC), Departamento de Ecomateriales y Energía. Ciudad Universitaria S/N, San Nicolás de los Garza, N.L. México. C.P. 66455. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4754-6409>

Recibido 01 de junio 2025, Aceptado 30 junio 2025

Resumen

Este estudio describe la síntesis de películas delgadas de Fe₂O₃ mediante el método de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR) y explora su rendimiento en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo luz solar simulada. Se examinó sistemáticamente la influencia de los ciclos de deposición y la calcinación posterior a la deposición. Además, las películas de Fe₂O₃ fueron decoradas con nanopartículas de oro-paladio (AuPd) mediante deposición física en fase vapor (PVD) para usadas como cocatalizadores. Se evaluaron las propiedades ópticas, morfológicas y fotoluminiscentes junto con las tasas de producción de H₂. Los resultados indicaron que las películas de Fe₂O₃ sin cocatalizador superaron a sus homólogas decoradas con AuPd, lo que sugiere un efecto negativo debido la carga excesiva de cocatalizador, probablemente debido al enmascaramiento del sitio activo y al aumento de la recombinación. Los resultados subrayan la necesidad de evaluar críticamente los tiempos de deposición del cocatalizador y destacan el potencial de las películas de Fe₂O₃ optimizadas para aplicaciones de energía limpia.

Palabras clave: películas delgadas Fe₂O₃, SILAR, fotocatalisis, producción de H₂, nanopartículas AuPd.

Abstract

This study describes the synthesis of Fe₂O₃ thin films using the successive layer adsorption and reaction (SILAR) method and explores their performance in photocatalytic hydrogen production under simulated sunlight. The influence of deposition cycles and post-deposition calcination was systematically examined. In addition, Fe₂O₃ films were decorated with gold-palladium (AuPd) nanoparticles used as cocatalysts by physical vapor deposition (PVD). Optical, morphological, and photoluminescent properties were evaluated along with hydrogen production rates. Fe₂O₃ films without cocatalyst outperformed their AuPd-decorated counterparts, suggesting a negative effect due to excessive cocatalyst loading, likely due to active site masking and increased recombination. The results underscore the need to critically evaluate cocatalyst deposition times and highlight the potential of optimized Fe₂O₃ films for clean energy applications.

Keywords: Fe₂O₃ thin films, SILAR, photocatalysis, H₂ production, AuPd nanoparticles

1. Introducción

La creciente demanda de recursos naturales, en particular de combustibles fósiles, sigue intensificando el impacto medioambiental asociado al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Ante este panorama, los gobiernos, organizaciones civiles y el sector empresarial están colaborando para abordar la crisis climática buscando con ello una transición hacia un sistema energético más sostenible y que genere bajas emisiones de carbono. En este contexto, el sector energético debe someterse a una transformación significativa en todos los ámbitos para cumplir los

objetivos establecidos por los acuerdos internacionales sobre el clima, cuyo fin es limitar el aumento de la temperatura global por debajo de los 2 grados centígrados. Alcanzar este objetivo requiere una planificación estratégica para acelerar el desarrollo y el despliegue de tecnologías de energía limpia [1-3].

Con este fin, diversas estrategias se han centrado en el aprovechamiento de fuentes de energía renovables, como la eólica, la solar y la hidroeléctrica, estas han cobrado una importancia relevante en los últimos años debido a su reducido impacto medioambiental y su contribución en la generación de energía limpia [4-5]. Entre los

últimos avances tecnológicos, destaca la producción de H₂ mediante fotocátalisis como una opción viable, ya que debido a que el H₂ cuenta con un contenido energético superior al de los combustibles tradicionales. Por lo anterior, la tecnología de la fotocátalisis es capaz de aprovechar la luz, especialmente la energía solar, para facilitar las reacciones químicas que contribuyen a la generación de H₂ [6]. Una forma de aprovechar este proceso es mediante el uso de semiconductores que mediante reacciones de oxido-reducción permitan llevar a cabo el rompimiento de la molécula del agua y posteriormente la producción de H₂ de forma limpia. A pesar de notables avances, en el área de la fotocátalisis el reto de aumentar la eficiencia de los fotocatalizadores sigue siendo un obstáculo fundamental en la transición hacia una economía basada en el H₂ [7-8].

Por lo anterior, diversos autores han reportado el uso de óxidos metálicos como: TiO₂, ZnO, SnO₂, SrO₂, CuO y Fe₂O₃, lo cual han atraído una considerable atención debido a su buen desempeño en sistemas fotocatalíticos [9-11]. Entre estos semiconductores, el Fe₂O₃ llama la atención debido a que es un semiconductor tipo n con un intervalo de valor de ancho de banda prohibida de 2.1 eV [12], lo que le permite activar bajo luz visible. Además, tiene una elevada estabilidad química, no es tóxico, y está disponible en la naturaleza [13]. Por otro lado, se han utilizado varios métodos para la síntesis de películas delgadas de Fe₂O₃, pero la mayoría de ellos son caros, complejos y difíciles de llevar a cabo. Entre los métodos utilizados para la deposición de Fe₂O₃ se encuentra el SILAR [14-15]. Esta técnica SILAR (Adsorción y Reacción Sucesiva de Capas Iónicas) ha sido reportada ampliamente, debido a que ofrece un control preciso tanto de la composición, así como del espesor. Estos parámetros se pueden ajustar sistemáticamente variando el número de ciclos y tiempo de deposición permitiendo la formación de películas estables y uniformes. Sus principales ventajas incluyen el crecimiento capa por capa, deposición a temperatura ambiente y su idoneidad para la deposición uniforme en grandes superficies por lo que permite la síntesis de una amplia variedad de materiales. [16-18].

Por otro lado, el uso de metales preciosos (Pt, Au y Pd) como cocatalizadores se ha investigado ampliamente como estrategia para mejorar el rendimiento fotocatalítico. Diversos estudios han demostrado que la adición de estos metales como cocatalizadores puede aumentar significativamente las velocidades de reacción y la eficiencia general en diversas aplicaciones fotocatalíticas [19-21].

Por lo anterior, en este estudio se depositaron películas de Fe₂O₃ utilizando la técnica SILAR y, posteriormente, se decoraron con partículas de AuPd para mejorar su actividad fotocatalítica para la producción de H₂ bajo irradiación solar simulada. Se investigó sistemáticamente la influencia del número de ciclos SILAR en las

propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y composicionales de las películas de Fe₂O₃, junto con su correlación con la generación fotocatalítica de H₂.

2. Parte experimental

2.1 Síntesis de películas de Fe₂O₃

Primeramente, los sustratos de vidrio (20 × 40 × 1 mm) se limpiaron durante 10 minutos en un baño de ultrasonido con jabón para eliminar grasa y suciedad de la superficie. Posteriormente, se enjuagaron durante 10 minutos en una solución 1:1 de agua destilada y etanol. Tras un último enjuague con agua destilada, los sustratos se secaron a temperatura ambiente para prepararlos para la deposición SILAR.

El depósito de Fe₂O₃ sobre los sustratos se llevó a cabo utilizando una solución catiónica de 0.175 M FeCl₂·H₂O (Fermont, 98.2 %) en 5 mL de HCl y una solución aniónica de 0.35 M NaOH (Fermont). Los sustratos se sumergieron alternativamente en la solución de FeCl₂ durante 20 s y se enjuagaron en agua desionizada durante 10 s, luego se sumergieron en la solución de NaOH durante 20 s y se enjuagaron nuevamente durante 10 s. Las soluciones precursoras se renovaron cada 25 ciclos. El espesor de la película se ajustó realizando 75 o 100 ciclos SILAR. Después de la deposición, las películas fueron calcinadas en una mufla por 4 h en condiciones atmosféricas a 400 °C usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Por último, el cocatalizador AuPd se depositó mediante deposición física de vapor (PVD) siguiendo las condiciones descritas anteriormente por López et al. [22], utilizando una Denton Vacuum Desk IV con un target de 60 % en peso de Au y 40 % en peso de Pd durante 30 s.

Por otra parte, para facilitar la identificación de las muestras, estas fueron identificadas como: F75, F75-AuPd, F100 y F100-AuPd. La Tabla 1 presenta la descripción y los códigos de identificación para cada película.

Tabla 1. Códigos y descripciones completas de las películas utilizadas a lo largo de este trabajo.

Películas de Fe ₂ O ₃ , descripción	Código
75 ciclos SILAR	F75
75 ciclos SILAR decorada con AuPd	F75-AuPd
100 ciclos SILAR	F100
100 ciclos SILAR decorada con AuPd	F100-AuPd

2.2 Caracterización de las películas de Fe₂O₃

La caracterización estructural de las películas se realizó mediante difracción de rayos X (XRD). Esta se llevó a cabo utilizando un difractómetro Bruker, modelo D8 Advance, empleando una radiación CuKα, que tiene una longitud de onda (λ) de 1,5406 Å. La intensidad de la difracción se midió en función del ángulo de difracción

(20). Las mediciones se tomaron entre 10° y 70° , con un tamaño de paso de 0.022° . La caracterización morfológica de la superficie se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio JEOL JSM-6490LV operado a un voltaje de aceleración de 25 kV. La determinación de los espectros de absorción de las películas se realizó mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Agilent (Cary 5000 UV-VIS-NIR, Agilent Technologies). Para el análisis de fotoluminiscencia, se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia Agilent Cary Eclipse, que se ajustó a una longitud de onda de excitación de 254 nm, con las rendijas de excitación y emisión ajustadas a una anchura de 5 nm.

2.3 Evaluación fotocatalítica

Las pruebas de producción fotocatalítica de H_2 se llevaron a cabo en un reactor (vidrio Pyrex) tipo batch con una capacidad de 200 mL, con agua desionizada y agitación magnética. Antes de la reacción, el sistema se purgó con N_2 durante 5 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. La fuente de irradiación utilizada fue un simulador solar de clase ABB (Oriel® Sol1A™) equipado con una lámpara de xenón de 450 W y un filtro AM 1,5 G, que proporcionaba una intensidad de 100 mW/cm^2 en el rango espectral de 300-800 nm. La distancia entre la fuente de luz y el reactor se mantuvo a 10 cm. La producción de H_2 se monitoreó utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna capilar de sílice de $30 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$, utilizando N_2 como gas de acarreo. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo cada 30 minutos durante un periodo de tiempo de reacción de 3 horas.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización estructural

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las películas multicapa de Fe_2O_3 depositadas sobre sustrato de vidrio utilizando el método SILAR. Los patrones de XRD indican que no hay picos característicos correspondientes a la fase del Fe_2O_3 . De acuerdo con lo observado, las películas muestran una baja cristalinidad, lo que podría asociarse a la presencia de fases amorfas de Fe_2O_3 , tal y como lo reportan P. M. Kulal et al. [23], esto provocado por un espesor de depósito fino o una temperatura de calcinación baja. Además, se observó un pico distintivo de la fase NaCl en $31,8^\circ$ formada durante el proceso de enjuague en las muestras F75-AuPd, F100 y F100-AuPd, lo que podría atribuirse a los precursores utilizados ($FeCl_2 \cdot H_2O$ y NaOH). No se detectaron picos característicos de la presencia de Au y Pd debido a las pequeñas cantidades depositadas.

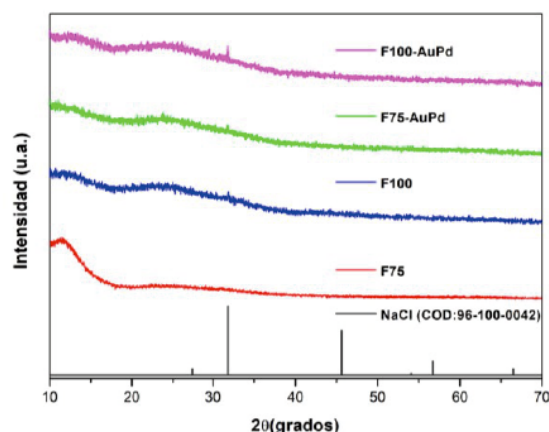


Fig. 1. Patrones XRD de las películas multicapa: F75, F100, F75-AuPd y F100-AuPd depositadas sobre sustratos de vidrio mediante el método SILAR.

3.2 Análisis de Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de las películas multicapa de Fe_2O_3 se presentan en la Fig 2. Antes del tratamiento térmico, la Fig. 2 a) y b) muestran que la morfología de la superficie de las partículas depositadas posee una estructura amorfa o poco cristalina. Después del tratamiento térmico a 400°C en condiciones atmosféricas, las partículas depositadas presentan morfología forma irregular con tamaños de partícula menores a $5 \mu\text{m}$ con una distribución homogénea de estas en toda la superficie de la película (Fig. 2 c) y d). Estas imágenes concuerdan con lo reportado en la bibliografía, donde se indica que el tratamiento térmico controlado promueve la densificación, mejora la adhesión y ordena la estructura de las capas de óxido [24-26].

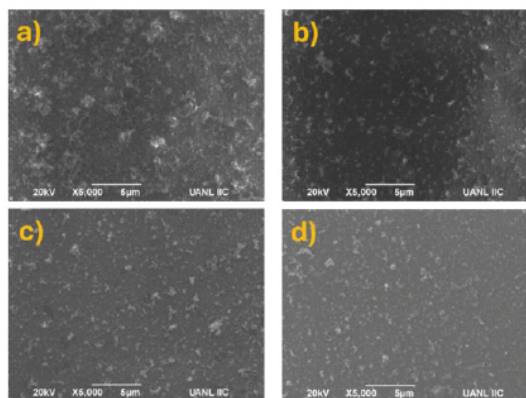


Fig. 2. Imágenes SEM de las películas de Fe_2O_3 sintetizadas a 75 y 100 ciclos antes del tratamiento térmico a 400°C a) y b) y después del tratamiento térmico en condiciones atmosféricas c) y d)

3.3 Propiedades ópticas

La Fig. 3 muestra los espectros de absorción de las películas F75, F100, F75-AuPd and F100-AuPd bajo tratamiento térmico de 400 °C. Todas las muestras presentan una amplia absorción UV-Vis, con una banda de fotoabsorción pronunciada entre 300 y 600 nm; estas características se atribuyen a las especies Fe²⁺, cuyas interacciones electrónicas desplazan la absorción hacia la región visible [27]. En particular, la muestra F75-AuPd presenta la intensidad de pico más alta, mientras que la muestra F75, como era de esperar, una absorción óptica significativamente menor debido a su espesor.

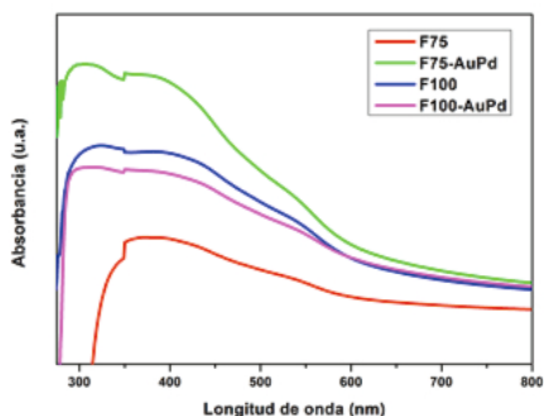


Fig. 3. Espectros de absorción de las películas F75, F75-AuPd, F100 y F100-AuPd bajo tratamiento de 400 °C y condiciones atmosféricas.

La Fig. 4 muestra el gráfico Tauc de reflectancia difusa UV-Vis [F(R)]. En él, la energía de banda prohibida (E_g) se determinó extrapolando la parte lineal de la curva al eje de energía fotónica. Los valores E_g calculados para las muestras F75, F75-AuPd, F100 y F100-AuPd son 2,35, 2,32, 2,10 y 2,14 eV, respectivamente, y estos resultados son coherentes con los encontrados en la bibliografía [28-30]. Esto significa que todas las muestras podrían estimularse bajo irradiación de luz visible para mostrar su mejor actividad fotocatalítica. La Tabla 2 muestra los valores de E_g del Fe₂O₃ y las películas preparadas.

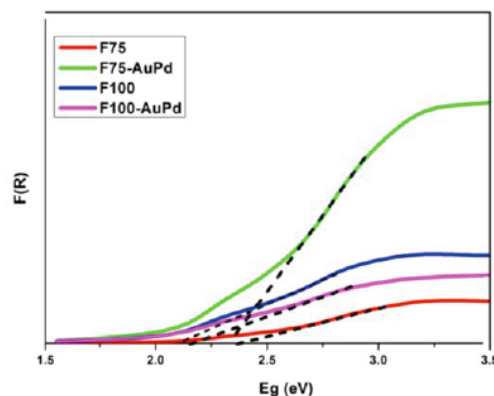


Fig. 4. Espectroscopia de reflectancia difusa, F(R) vs E_g (eV) de las películas F75, F75-AuPd, F100 y F100-AuPd sometidas a tratamiento térmico a 400 °C y en condiciones atmosféricas.

Tabla 2. Valores de E_g de películas de Fe₂O₃ preparadas mediante el método SILAR en diferentes ciclos.

Película de Fe ₂ O ₃	Band gap, E _g (eV)
F75	2.35
F75-AuPd	2.32
F100	2.10
F100-AuPd	2.14

La Fig. 5 muestra los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las películas identificadas como: F75, F100, F75-AuPd and F100-AuPd (a) 75 y (b) 100 ciclos por el método SILAR y excitadas a 254 nm. Los picos de emisión PL observados a 628 nm coinciden en todas las muestras. La deposición de AuPd induce a una disminución pronunciada en los espectros de PL, lo que indica una mejor separación de los portadores de carga fotogenerados. Dado que la emisión de PL se produce a partir de la radiación proveniente de la recombinación del par hueco-electrón, una menor intensidad se correlaciona con menores pérdidas por recombinación y, por lo tanto, con una mejor actividad fotocatalítica [31-32]. Este comportamiento espectral de emisión implica que las nanopartículas de AuPd actúan como trampas de electrones, suprimiendo la recombinación y, en consecuencia, mejorando la actividad fotocatalítica, esto de acuerdo con reportes previos [33-34].

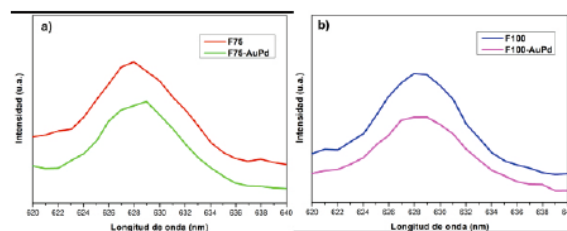


Fig. 5. Espectros de fotoluminiscencia de a) F75, F75-AuPd; b) F100 y F100-AuPd sobre vidrio excitados a 254 nm.

3.4 Producción fotocatalítica de H₂

La Fig. 6. muestra las curvas de producción de H₂ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) vs. tiempo de irradiación (min) de las películas de F75, F100, F75-AuPd and F100-AuPd bajo luz solar simulada. De acuerdo con los resultados, F75 es la película con la mayor producción de H₂, con 77 849 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, seguida de F100-AuPd, con 72 895 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, F75-AuPd, con 28 158 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, y F100-AuPd, con 26 616 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Estos resultados sugieren que la presencia de nanopartículas de AuPd está disminuyendo el número de sitios activos accesibles en la superficie de Fe₂O₃ debido a la sobresaturación del AuPd en la superficie. Lo que puede reducir las regiones fotocatalíticamente activas, dificultando la transferencia de carga y reduciendo la producción de H₂. Se ha descrito un comportamiento similar en otros estudios, en los que la deposición excesiva de cocatalizador dio lugar a una disminución del rendimiento fotocatalítico debido a la pasivación de la superficie y al aumento de la recombinación de cargas [35-37].

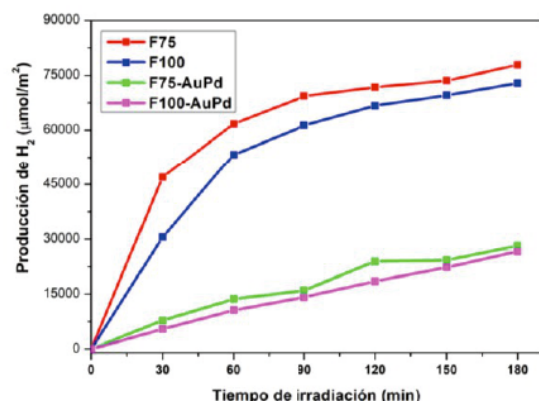


Fig. 6. Producción fotocatalítica de H₂ usando las películas: F75, F75-AuPd; F100 y F100-AuPd.

Un análisis comparativo de las tasas de producción de hidrógeno de las películas se presenta en la Fig. 7. Se puede observar una notable disminución luego de la incorporación de AuPd en las películas de Fe₂O₃. Donde las películas de Fe₂O₃ depositadas con 75 y 100 ciclos alcanzaron tasas de producción de H₂ de 46 720 y 39 541 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, respectivamente. Por el contrario, las películas con AuPd (F75-AuPd y F100-AuPd) mostraron tasas significativamente más bajas, de 11 708 y 9602 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$. Estos valores representan una disminución de la tasa de producción de H₂ de aproximadamente el 75 %, ya que la presencia de AuPd no mejora el rendimiento fotocatalítico del Fe₂O₃, sino que, por el contrario, inhibe la producción de H₂.

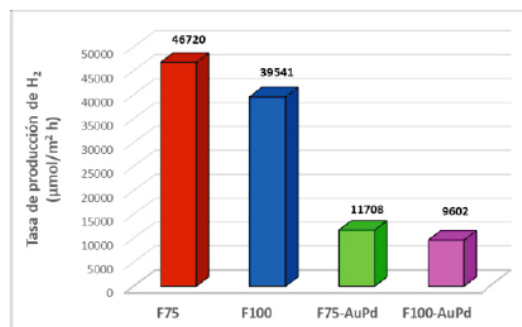


Fig. 7. Tasa de producción de H₂ bajo luz solar simulada utilizando películas F75, F75-AuPd, F100 y F100-AuPd.

La Tabla 3 presenta una comparación de las tasas de producción de H₂ registradas para diversos sistemas fotocatalíticos que emplean Fe₂O₃ como material activo. De acuerdo con los datos, las películas de Fe₂O₃ y Fe₂O₃-AuPd sintetizadas mediante el método SILAR muestran un rendimiento fotocatalítico superior en comparación con otros sistemas reportados en la bibliografía.

Tabla 3. Comparación de sistemas fotocatalíticos que utilizan Fe₂O₃ como material activo.

Fotocatalizador	Producción de H ₂ / tiempo	Condiciones experimentales	Referencia
Fe ₂ O ₃ 75 ciclos por SILAR	77,849 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	Proceso fotocatalítico. Simulador de luz solar 450 W Xe.	Este trabajo
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Pd}$	3490.45 $\mu\text{mol}/\text{h g}$	Se utilizaron como fuentes de luz una lámpara UV de 300 W y lámparas de mercurio de luz visible (250 W, $\lambda \geq 420$ nm). Se utilizó como agente de sacrificio metanol: agua = 30:70 v/v.	38
Fe ₂ O ₃ (polvo)	27.13 $\mu\text{mol}/3$ h	Lámpara Xe (AM 1.5). Na ₂ SO ₃ utilizado como agente de sacrificio.	39
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{arcilla}$ (polvo)	≈ 120 $\mu\text{mol}/10$ min	Fuente de luz (tres lámparas de tungsteno, 200 W). El polvo se dispersó en 200 cm ³ de solución de Na ₂ SO ₃ a pH alcalino.	40
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (polvo)	1.25 $\mu\text{mol}/\text{h}$	Se utilizó una lámpara de mercurio de 250 W. Empleando un agente de sacrificio, metanol: agua (30:70 v/v).	41

4. Conclusiones

Este estudio destaca el potencial de las películas de Fe₂O₃ sintetizadas mediante el método de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR) como fotocatalizadores viables para la producción de H₂ bajo irradiación solar simulada. Se observó que la calcinación mejora aún más la homogeneidad cristalina y superficial, lo que favorece una mejor absorción de la luz. Los resultados de producción de H₂ muestran que las películas de Fe₂O₃ depositadas con 75 ciclos (F75) presentan una producción fotocatalítica de H₂ mayor en comparación con las depositadas con 100 ciclos (F100).

Además, las películas modificadas con AuPd (F75-AuPd y F100-AuPd) mostraron una disminución

significativa de las tasas de producción de H₂. Este resultado se atribuye a la sobresaturación de los sitios activos debido a la presencia del cocatalizador, lo que provocó una disminución de la transferencia de carga en la superficie, aumentando la recombinación del par hueco-electrón, y disminuyendo la producción de H₂. En términos comparativos, las tasas de producción de H₂ alcanzadas con las películas de Fe₂O₃ sin recubrimiento preparadas en este estudio, superan las reportadas en varios sistemas basados en Fe₂O₃, lo que pone a este material en un papel prometedor en aplicaciones fotocatalíticas para la producción de H₂.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por su apoyo en la caracterización de las muestras y por el uso del sistema fotocatalítico de H₂.

6. Referencias

- [1] Aye Thiri, M., Tamás Borsi, M. (2024). From Fukushima to fossil fuels: Carbon emissions, climate narratives, and grassroots movements in Japan's energy transition. *Energy Research & Social Science*, 112, 103520. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2024.103520>
- [2] Teng Wang, Z., Zeng, S., Khan, Z., (2024). Impact of sustainable energy, fossil fuels and green finance on ecosystem: Evidence from China. *Heliyon*, 10: e36712. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36712>
- [3] Wang, J., Azam, W., (2024). Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries. *Geoscience Frontiers* 15, 101757. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2023.101757>
- [4] Serag, S., Echchelh, A., Morrone, B. (2024). Hydroelectric and Hydrogen Storage Systems for Electric Energy Produced from Renewable Energy Sources, *Energy Engineering*, 121, 2719–2741. <https://doi.org/10.32604/ee.2024.054424>
- [5] Cruz Ake, S., Ortiz Arango, F., García Ruiz, R. S. (2024). Possible paths for Mexico's electricity system in the clean energy transition. *Utilities Policy*, 87, 101716. <https://doi.org/10.1016/j.jup.2024.101716>
- [6] Huang, C.W, Nguyen, B.S, Wu, J. C.S., Nguyen, V.H. (2020). A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 18144–18159. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.121>
- [7] Sun, W., Zheng, Y., Zhu, J., (2023). A “win-win” photocatalysis: coupling hydrogen production with the synthesis of high value-added organic chemicals. *Materials Today Sustainability*, 23, 100465. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100465>
- [8] Cheng, G., Liu, X., Xiong, J. (2024) Recent advances in coupling pollutants degradation with hydrogen production by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 501, 157491. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.157491>
- [9] Sahu, S. K., Palai, A., Sahu, D. (2024) Photocatalytic applications of metal oxide-based nanocomposites for sustainable environmental remediation. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 8, 100162. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100162>
- [10] Tejashwini, D.M., Harini, H.V., Nagaswarupa, H.P., Naik, R., Deshmukh, V.V., Basavaraju, N., (2023). An in-depth exploration of eco-friendly synthesis methods for metal oxide nanoparticles and their role in photocatalysis for industrial dye degradation. *Chemical Physics Impact*, 7, 100355. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100355>
- [11] Patwa, R., Rohilla, S., Saini, J., Goel, N., (2025). Structural and spectroscopy analysis of nanocomposites of metal oxide ZnO/CuO/Ag by coprecipitation: Potential application in photocatalysis. *Ceramics International*, 51, 14047. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.01.242>
- [12] Aleksanyan, M., Sayunts, A., Shahkhatuni, G., Simonyan, Z., Shahnazaryan, G., Aroutiounian, V., (2024). Fabrication and characterization of highly responsive hydrogen sensor based on Fe₂O₃: ZnO nanostructured thin film. *Measurement: Sensors*, 31, 100984. <https://doi.org/10.1016/j.measen.2023.100984>
- [13] Salari, M. A., Muğlu, G. M., Şenay, V., Sarıtaş, S., Kundakçı, M., (2024). Analysis of optical, structural, and morphological properties of a Ti-doped α -Fe₂O₃ thin film produced through RF and DC magnetron Co-sputtering. *Ceramics International*, 50, 39221–39225. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.291>
- [14] Nejkar, T. M., Mulla, N. R., Patil, U. M., Dubal, D. P., Raghunath, S. Patil. (2024). SILAR synthesized α -Fe₂O₃ thin film anode for the development of all binder-free, high-performing Mg-ion asymmetric supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 99, 113443. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113443>

- [15] Erken, O., (2022). Effect of cycle numbers on the structural, linear and nonlinear optical properties in Fe_2O_3 thin films deposited by SILAR method. *Current Applied Physics*, 34, 7–18. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.11.009>
- [16] Mulla, N. R., Patel, N., Bhosale, S. B., Patil, U. M., Patil, R. S. (2024). Morphologically tuned MnO_2 thin film electrodes prepared by growth kinetic dependent SILAR approach for high-performance extrinsic pseudocapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 1006, 176261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176261>
- [17] Khan, M. T., Prasad, K. H., Khan, A., Shkir, M., (2024). Enhancement of photodetector performance of aluminum-doped zinc oxide thin films fabricated via SILAR method: Structural, optical, and electrical analysis. *Inorganic Chemistry Communications*, 169, 112973. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112973>
- [18] Bagwade, P.P., Malavekar, D.B., Magdum, V.V., Khot, S.D., Nikam, R.P., Patil, D.J., Patil, U.M., Lokhande, C.D., (2023). Nanocrystalline cobalt tungstate thin films prepared by SILAR method for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 8465–8477. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.090>
- [19] Bu, E., Chen, X., López-Cartes, C., Monzón, A., Delgado, J. J., (2024). Induced aggregates in photocatalysis: An unexplored approach to reduce the noble metal co-catalyst content. *Journal of Colloid and Interface Science*, 676, 1055–1067. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.07.028>
- [20] Capelo, A., Fattoruso, D., Valencia-Valero, L.C., Esteves, M.A., Rangel, C.M., Puga, A., (2025). Evolution of atomically dispersed co-catalysts during solar or UV photocatalysis for efficient and sustained H_2 production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 103, 645–658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.203>
- [21] Li, Q., Wang, C., Yao, H., He, C., Changfa Guo, C., Hu, Y., (2025). Cocatalysts for photocatalysis: Comprehensive insight into interfacial charge transfer mechanism by energy band theory. *Coordination Chemistry Reviews*, 535, 216652. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216652>
- [22] López-Martínez, S. D., Juárez-Ramírez, I., Torres-Martínez, L. M., Babar, P., Lokhande, A., Kim, J.H., (2018). SnS-AuPd thin films for hydrogen production under solar light simulation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 361, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.033>
- [23] Kulal, P.M., Dubal, D.P., Lokhande, C.D., V.J. Fulari, V.J. (2011). Chemical synthesis of Fe_2O_3 thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2567–2571. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.091>
- [24] Abegunde, O. O., Makha, M., Larhlmi, H., Lahouij, M., Jaghar, N., Samih, Y., Busch, H., Alami, J., (2024). Effect of heat treatment on the thermal stability and properties evolution of TiAlPN thin film prepared by reactive HiPIMS. *Materials Chemistry and Physics*, 313, 128747. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169818>
- [25] Fu, Y., Hu, S., Zhu, D., Chen, Z., Liu, D., (2025). Effect of thermal oxidation on microstructure and wear resistance of TiZrNb medium-entropy alloy. *Surface and Coatings Technology*, 497, 131724. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131724>
- [26] Xu, J., Gao, C., Lu, L., Chen, R., Fu, C., Liu, Y., (2025). Study of the thermal oxidation of sputtered multi-layered TiN/Cu/TiN films. *Materials Today Nano*, 29, 100577. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2025.100577>
- [27] Alvarez-Bustos, D., Sanchez-Minero, F., Santes, V., Romero-Ibarra, I. C., de los Reyes Heredia, J. A., Rios-Escobedo, R., Tzompantzi-Morales, F., & Santolalla-Vargas, C. E. (2022). Synthesis and Evaluation of FeSX/TiO_2 for the Photocatalytic Degradation of Phenol under Visible-Light Region. *Catalysts*, 12, 457. <https://doi.org/10.3390/catal12050457>
- [28] Qayyum, H.A., Al-Kuhaili, M.F., Durrani, S.M.A., (2017). Investigation of fundamental and high order optical transitions in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films using surface barrier electro reflectance. *Superlattices and Microstructures*, 110, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.08.057>
- [29] Sheik Fareed, S., Mythili, N., Vijayaprasath, G., Chandramohan, R., Ravi. G., (2018). $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles as a Byproduct from the Thin Film (SILAR) Deposition Process: A Study on the Product. *Materials Today: Proceedings*, 5, 20955–20965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.485>
- [30] Tahir, D., Ilyas, S., Rahmat, R., Heryanto, H., Fahri, A.N., Rahmi, M.H., Abdullah, B., Hong, C.C., & Kang, H.J. (2021). Enhanced Visible-Light Absorption of Fe_2O_3 Covered by Activated Carbon for Multifunctional Purposes: Tuning the Structural, Electronic, Optical, and Magnetic Properties. *ACS Omega*, 6, 28334–28346. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04526>
- [31] Promdet, P., Quesada-Cabrera, R., Sathasivam, S., Li, J., Jiamprasertboon, A., Guo, J., Taylor, A., Claire J. Carmalt, C.J., & Parkin, I. P., (2019). High Defect Nanoscale ZnO

- Films with Polar Facets for Enhanced Photocatalytic Performance. *ACS Applied Nano Materials*, 2, 2881–2889. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00326>
- [32] Alotaibi, A.M. Muayqil, E., Abass, N. A., Alhajji, M. A., Bubshait, A. A., Alhazmi, N. E., Almuqhim, A. A. (2024). Surface engineering of CuO-Cu₂O heterojunction thin films for improved photoelectrochemical water splitting. *Renewable Energy*, 235, 121326. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121326>
- [33] Zou Y., Shen, Y., Gao P., Wu T., Zhou Q., Liu L., Chen, X., Sun, S., An, Q., (2024). Enhanced selective photocatalytic CO₂ reduction to CO on AuPd decorated Bi₂O_{2.33} nanosheets. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12, 112742. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112742>
- [34] Tao, X., Shao, L., Wang, R., Xiang, H., Li, B., (2019). Synthesis of BiVO₄ nanoflakes decorated with AuPd nanoparticles as selective oxidation photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*; 541, 300–311. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.108>
- [35] Christoforidis, K. C., & Fornasiero, P., (2017). Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *ChemCatChem*, 9, 1523–1544. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>
- [36] Chen, Y., Feng, X., Guo, X., Zheng, W., (2019). Toward a fundamental understanding of factors affecting the function of cocatalysts in photocatalytic water splitting. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 17, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.01.002>
- [37] Liu, Y., Sun, Z., Hang Hu.Y., (2021). Bimetallic cocatalysts for photocatalytic hydrogen production from water. *Chemical Engineering Journal* 409, 128250. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128250>
- [38] Bootluck, W., Chittrakarn, T., Techato, K., (2022). S-Scheme α -Fe₂O₃/TiO₂ Photocatalyst with Pd Cocatalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Production Activity and Stability. *Catal Lett*, 152, 2590–2606. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03873-5>
- [39] Lin, Z., Du, C., Yan B., & Yang. G., (2019). Amorphous Fe₂O₃ for photocatalytic hydrogen evolution. *Catal. Sci. Technol.*, 9, 5582–5592. <https://doi.org/10.1039/C9CY01621J>
- [40] Mekatel, E., Trari, M., Nibou, D., Sebai, I., Amorkrane.S., (2019). Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ supported clay as a novel photocatalyst for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 10309–10315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.007>
- [41] Bootluck, W., Chittrakarn, T., Techato, K., Khongnakorn, W., (2021). Modification of surface α -Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst nanocomposite with enhanced photocatalytic activity by Ar gas plasma treatment for hydrogen evolution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105660. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105660>