



Facultad de Ciencias. Sección de Química. Departamento de Química Inorgánica

Máster Universitario en Química

Trabajo de fin de máster

Sistemas basados en heterojunctions para procesos de water splitting

Heterojunction-based systems for water splitting processes

Guillermo Sosa Siverio

Curso 2019-2020

Tutor: Dr. Pedro Carlos Esparza Ferrera

Índice

Glosario de abreviaturas	5
Resumen	5
<i>Abstract</i>	5
1. Introducción	6
1.1. <i>Water splitting</i>	7
1.2. Procesos de <i>water splitting</i>	7
1.3. <i>Heterojunctions</i>	9
1.3.1. Sistemas basados en <i>heterojunctions</i> para <i>water splitting</i>	11
1.4. Configuración experimental en procesos de <i>water splitting</i>	13
1.5. Ecuaciones para calcular el rendimiento fotocatalítico	14
1.6. Factores que influyen en la actividad del fotocatalizador	16
1.6.1. Energía del <i>band gap</i>	16
1.6.2. Estructura y área superficial	17
1.6.3. Temperatura	18
1.6.4. pH	18
1.6.5. Intensidad de luz	18
1.6.6. Vacantes de oxígeno	18
1.6.7. Agentes de sacrificio	18
2. Objetivos	19
3. Procedimiento experimental	20
3.1. Materiales, reactivos y disoluciones	20
3.2. Trabajo en el laboratorio	20
4. Investigaciones de sistemas basados en <i>heterojunctions</i>	24
4.1. <i>Heterojunctions</i> basadas en óxidos	24
4.1.1. <i>Heterojunctions</i> basadas en TiO ₂	25
4.1.2. <i>Heterojunctions</i> basadas en Fe ₂ O ₃	27
4.1.3. <i>Heterojunctions</i> basadas en BiVO ₄	28

4.1.4. <i>Heterojunctions</i> basadas en CEO unidas a fotocatalizadores	30
4.1.5. <i>Heterojunctions</i> basadas en WO ₃	31
4.1.6. <i>Heterojunctions</i> basadas en Cu ₂ O	32
4.2. <i>Heterojunctions</i> basadas en nitruros	33
4.2.1. <i>Heterojunctions</i> basadas en C ₃ N ₄	33
4.3. Otros fotocatalizadores	34
4.3.1. <i>Heterojunctions</i> basadas en Ag ₃ PO ₄	34
4.3.2. <i>Heterojunctions</i> basadas en SrTiO ₃	35
4.3.3. <i>Heterojunctions</i> basadas en CdS/CdSe.....	35
4.3.4. <i>Heterojunctions</i> basadas en Co ₃ O ₄	35
4.4. Visión general de los resultados	36
5. Conclusiones	38
6. Bibliografía	39

Glosario de abreviaturas

BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
REO	Reacción de evolución de oxígeno
REH	Reacción de evolución de hidrógeno
<i>STHE</i>	Eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno
<i>QE</i>	Eficiencia cuántica
<i>IPCE</i>	Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente
<i>FTO</i>	Óxido de estaño (IV) dopado con flúor
<i>RGO</i>	Óxido de grafeno reducido

Resumen

El hidrógeno podría suplir la demanda energética mundial. La técnica conocida como *water splitting* permite obtenerlo mediante sistemas fotocatalíticos, usando como fuente de energía únicamente la luz solar. Debido a las características de los materiales con buena eficiencia fotocatalítica, se ha demostrado que es preferible que estos materiales actúen en conjunción con otros para maximizar su eficiencia, en estructuras llamadas *heterojunction*. En este trabajo se verá un resumen de este tipo de estructuras aplicadas en procesos de *water splitting*, así como sus ventajas y desventajas.

Abstract

Hydrogen could supply global energy demand. The technique known as *water splitting* allows it to be obtained by photocatalytic systems, using only sunlight as an energy source. Due to the characteristics of materials with good photocatalytic efficiency, it has been reported that it is preferable that these materials act in conjunction with each other to maximize their efficiency, in structures called *heterojunction*. In this work we will see a summary of this type of structures applied in *water splitting* processes, as well as their advantages and disadvantages.

1. Introducción

Los combustibles fósiles han permitido satisfacer la demanda energética a nivel mundial durante mucho tiempo. Sin embargo, una gran parte de los problemas medioambientales y atmosféricos están causados precisamente por el uso de este tipo de combustibles.

Una sola hora de luz solar equivale en términos energéticos a $4,3 \cdot 10^{20} \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$. Aprovechada completamente podría cubrir en gran parte la demanda energética mundial de todo un año ($4,1 \cdot 10^{20} \text{ J}$; con los datos relativos a 2001) (1), así que resulta evidente que el futuro energético de la humanidad debe pasar por el aprovechamiento eficiente de la energía solar.

Es precisamente la falta de eficiencia de los distintos sistemas para aprovechar la luz solar lo que limita en gran medida un mayor crecimiento de este campo. No obstante, recientemente ha habido un aumento sin precedentes de investigaciones relacionadas con la búsqueda de sistemas cada vez más eficientes con respecto al aprovechamiento de la energía solar, como el uso de biomasa o hidrógeno, y es precisamente este último combustible, una de las alternativas más interesantes para suplir a los combustibles fósiles.

Hay distintas formas de obtener hidrógeno, aunque una de las opciones preferidas es mediante *water splitting*, que permite obtener hidrógeno (y oxígeno) a partir del agua usando simplemente luz solar.

El hidrógeno es especialmente útil como fuente de energía, ya que presenta, entre otras ventajas, propiedades como vector energético, mayor eficiencia de conversión de energía frente a combustibles fósiles convencionales y generación de sustancias inocuas durante la combustión.

No obstante, presenta también un enorme problema común en otras fuentes de energía renovables: su almacenamiento (2). Sería necesario disponer de sistemas que permitan almacenarlo en grandes cantidades de forma eficiente, ya que los distintos métodos que permiten obtenerlo requerirían su uso *in situ*.

1.1. *Water splitting*

La reacción de *water splitting* es un proceso multielectrónico y endotérmico. Para conseguir H₂ y O₂ a partir de agua es necesario superar la barrera de la energía libre de Gibbs ($\Delta H^\circ = 238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Para obtener una molécula de H₂ son necesarios 2,46 eV, pero como la reacción de *water splitting* completa requiere 4 e⁻, será necesario suministrar al menos 4,92 eV (3).

Sin embargo, las resistencias de los electrodos y los componentes y las pérdidas de voltaje causan un aumento en el requerimiento de energía teórica. De hecho, el principal desafío con respecto al *water splitting* es la recombinación de cargas en el proceso fotoelectrocatalítico.

1.2. Procesos de *water splitting*

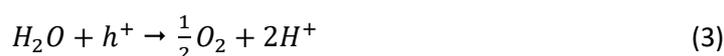
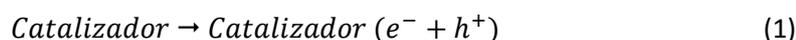
Los procesos de *water splitting* se dividen, en resumen, en las siguientes partes (**Figura 1**):

1. Absorción de fotón.
2. Separación de cargas por fotoexcitación.
3. Difusión de carga y transporte.
4. Reacción catalítica en el sitio activo del catalizador.
5. Transferencia de masa.

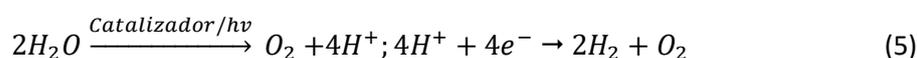
La absorción del fotón se inicia en un fotocatalizador donde se generan electrones y huecos en la BC y en la BV, respectivamente. Esto ocurre cuando la energía del fotón es más alta o prácticamente igual que la energía del *band gap* del fotocatalizador. Las cargas fotoexcitadas se relajan y se transportan al sitio activo del catalizador para llevarse a cabo la reacción redox del agua.

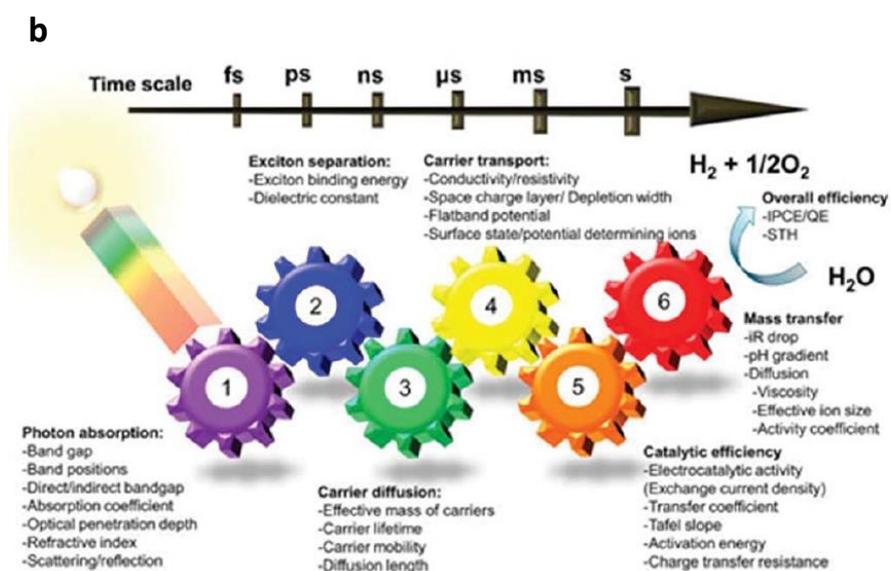
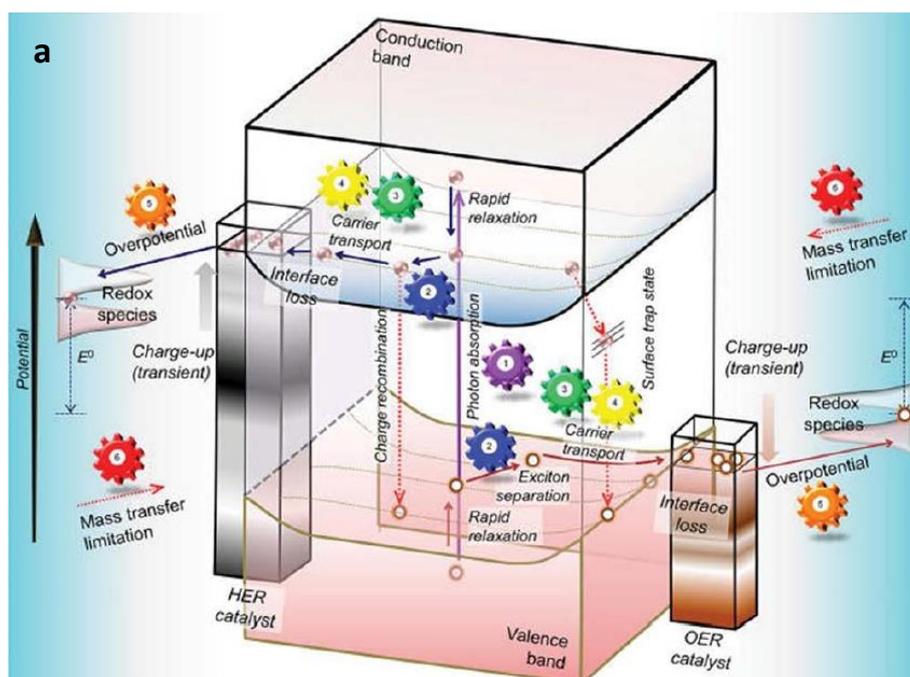
La absorción del fotón, la separación de carga y su transporte posterior dependen considerablemente de la estructura cristalina y electrónica del material fotocatalítico (4), además de sus propiedades fisicoquímicas.

Las reacciones de un proceso *water splitting* son:



La reacción de *water splitting* completa es:





Figuras 1a y 1b. Esquema de los pasos principales en un proceso fotocatalítico de water splitting. Obtenido de la ref. (5).

Las reacciones de producción de O_2 y H_2 reciben los nombres de Reacción de Evolución del Oxígeno (REO) y Reacción de Evolución del Hidrógeno (REH), respectivamente.

Para que ocurran la Reacción de Evolución de Hidrógeno y la Reacción de Evolución de Oxígeno, el nivel de energía de la BC del fotocatalizador necesita ser más negativa que el potencial de la HER (E_{H_2/H_2O} , 0 V vs. ENH) y la energía de la BV más positiva que el potencial del OER (E_{O_2/H_2O} , 1,23 V vs. ENH), respectivamente.

Para que transcurra la REO es necesario aplicar un enorme sobrepotencial para que esta reacción pueda proporcionar densidades de corriente aceptables. Para impulsar la reacción espontánea de separación de agua se requerirían, como mínimo, 1,8 V (6). Por si esto no fuera suficiente problema, la propia REO tiene una cinética lenta, así que es necesario, además, que el propio fotocatalizador permita agilizar el proceso.

1.3. *Heterojunctions*

La optimización de fotocatalizadores que tengan un buen rendimiento fotocatalítico es todo un reto. Hoy en día no hay materiales que, por sí mismos, tengan una actividad fotocatalítica suficiente para ser usados a gran escala, sino que es la combinación de al menos dos materiales con buena actividad fotocatalítica, lo que otorga los mejores resultados. Una somera observación de la **Figura 2** -donde se muestra la eficiencia de distintas celdas fotovoltaicas- ilustra perfectamente lo anterior.

Algunas condiciones que debería cumplir un fotocatalizador ideal son:

- Hecho de materiales abundantes en la corteza terrestre.
- Bajo coste.
- Electrodo no tóxico.
- Ausencia de reacciones secundarias, como la propia corrosión o fotocorrosión de los electrodos.
- Alta estabilidad química en ambiente electrolítico.
- Separación efectiva de pares e^-/h^+ .
- Transporte rápido de cargas para evitar la recombinación.
- Bandas de valencia y de conducción adecuadas.

No se ha reportado aún ningún fotocatalizador que cumpla todas las condiciones necesarias. Es por ello crucial buscar aquellas combinaciones de materiales que den los mejores resultados posibles, gracias a la potenciación de las características de ambos, así como una atenuación de las desventajas de cada material, al funcionar en tándem, en un tipo de estructura llamada *heterojunction* (heterounión).

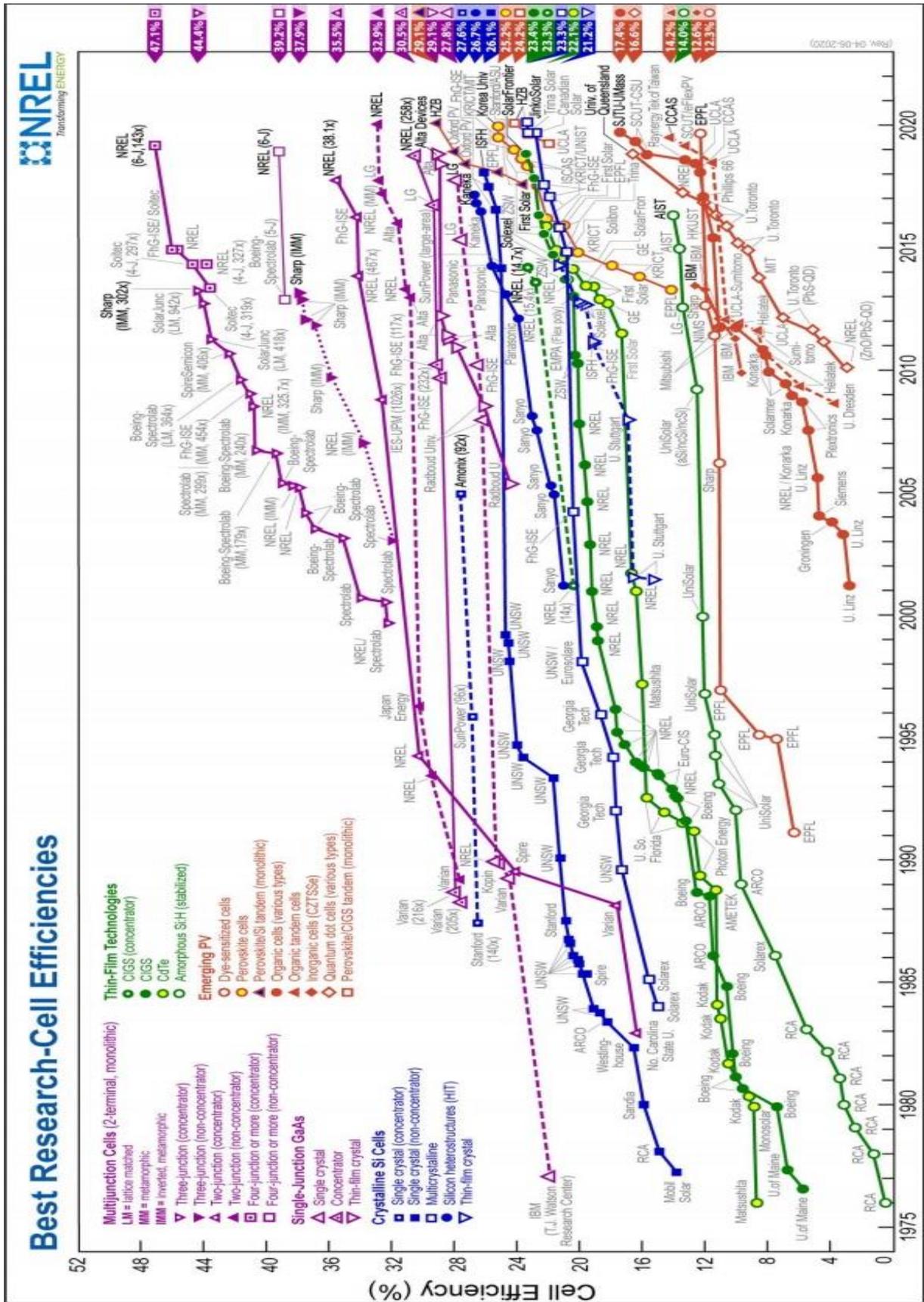


Figura 2. Eficiencias confirmadas por la NREL de celdas fotovoltaicas aplicadas a investigación desde 1976 al presente. Obtenido de la ref. (7).

1.3.1. Sistemas basados en *heterojunctions* para *water splitting*

En la división de agua de forma fotoelectroquímica se generan pares electrón/hueco antes de que los electrones se transfieran del ánodo al cátodo a través de un circuito externo (8). En la interfase del electrodo y el electrolito, la transferencia de electrones continúa hasta que el nivel de Fermi del electrodo semiconductor esté en la misma posición que el potencial redox electrolítico (9). A veces también se aplica un voltaje de forma externa para superar la diferencia de potencial entre los electrodos.

En la estrategia de diseño de las celdas con *heterojunctions*, la alineación de las bandas de los materiales es crítica para mejorar la transferencia de carga para lograr el *water splitting* (Figura 3). Cuando se construye un fotoánodo con una *heterojunction* de tipo n-n, los electrones fotoexcitados van hacia el contraelectrodo para la reducción de agua a través de un circuito externo. La posición de la banda de conducción del semiconductor unido a la capa conductora debe ser inferior a la posición de la banda de conducción del semiconductor en el lado del electrolito. En el semiconductor del lado del electrolito se acumulan los huecos que servirán para oxidar el agua y generar O_2 . Las *heterojunctions* de tipo p-p funcionan como un fotocátodo cuando los electrones fotoexcitados se transfieren al semiconductor del lado del electrolito y reducen el agua a hidrógeno. Por último, las *heterojunctions* de tipo p-n pueden usarse como un fotoánodo o como un fotocátodo. En ambos casos, los electrones y los huecos se transfieren en direcciones opuestas y se produce una mejor separación de carga.

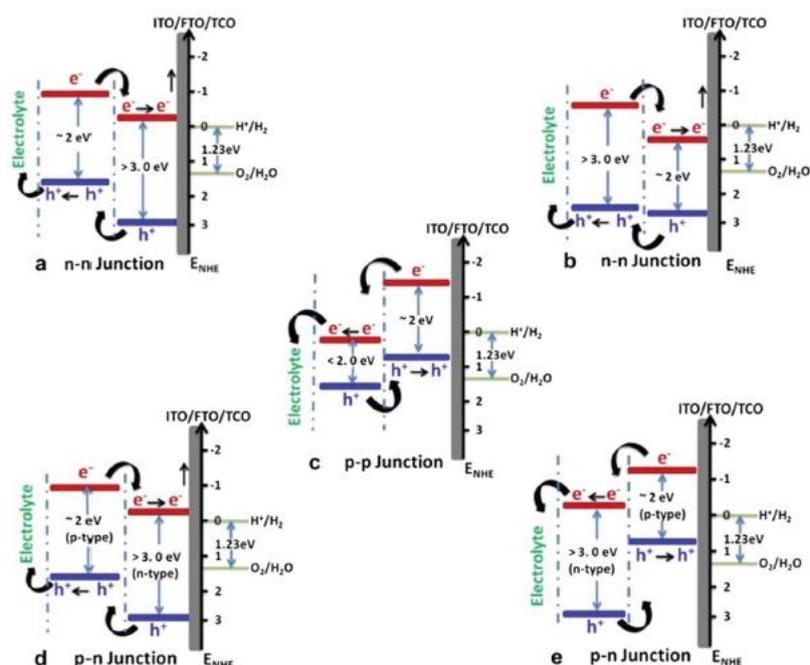


Figura 3. Diferentes tipos de heterojunctions en fotoelectrodos con alineación de banda y posible mecanismo de transferencia de carga. a) y b) Tipo n-n, c) Tipo p-p, d) y e) Tipo p-n. Obtenido de la ref. (9).

Una de las ventajas más importantes de una estructura de *heterojunction* es que permite una alineación de banda preferencial para lograr una división de agua fotocatalítica sensible a la luz visible (10). En base a la alineación de las bandas de los materiales, existen tres tipos principales de *heterojunctions* (Figura 4).

En las **heterojunctions de tipo I**, el material A posee un *band gap* más pequeño que el material B (11). Los huecos y electrones van del material B al material A, debido a la BC más negativa y a la BV más positiva del material B (12).

En las **heterojunctions de tipo II**, la posición de la BC del material B es más negativa que la del material A, pero el material A tiene una posición de la BV más positiva. Como resultado, los huecos y los electrones se transfieren en direcciones opuestas. Cuando un electrón se transfiere del material B a A, el hueco se transfiere de A a B. Este tipo de separación de carga favorece una separación efectiva de las mismas y, por lo tanto, mejora la actividad fotocatalítica (12). En este tipo de alineación de banda, el esquema Z también se puede establecer cuando los electrones de la BC del material A se combinan con los huecos de la BV del material B. La oxidación del agua ocurre en el material A, donde los electrones fotoexcitados del material B contribuyen a la producción de hidrógeno.

En las **heterojunctions de tipo III**, la diferencia entre la BV y la BC de dos materiales es mayor que en las *heterojunctions* de tipo II, lo que aumenta el rendimiento fotocatalítico al proporcionar una mayor fuerza impulsora para la transferencia de carga (13). El electrón fotogenerado del material A se combina con el hueco del material B, y el electrón del material B y el hueco del material A participan en la reducción y oxidación del agua, respectivamente.

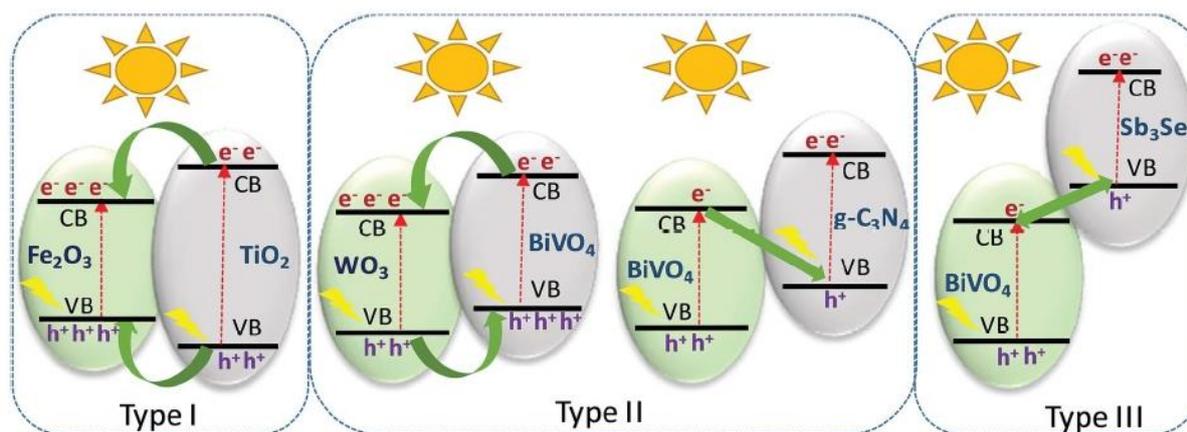


Figura 4. Alineación de banda para los tres tipos distintos de heterojunctions. Obtenido de la ref. (11).

1.3.1.1. Esquema Z

El sistema fotocatalítico del esquema Z (3), que biomimetiza el sistema de fotosíntesis natural, ha sido ampliamente estudiado. Este esquema ha sido diseñado para superar los problemas que afectan a los sistemas fotocatalíticos clásicos, al proporcionar una capacidad redox más fuerte y una excelente separación espacial del portador de carga. Se puede dividir en tres tipos.

Sistema de esquema Z con mediadores redox de enlace. Consta de dos semiconductores independientes con la presencia de pares redox ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, IO_3^-/I^- , $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$), que generalmente actúan como una cadena de transporte de electrones en el esquema Z. Durante la iluminación con luz visible, los huecos fotoinducidos en la BV de uno de los semiconductores y los electrones fotoinducidos en la BC del otro semiconductor reaccionarán con los pares redox.

Esquema Z con mediador electrónico de estado sólido. Para los sistemas de esquema Z que consisten en dos semiconductores diferentes y un enlazador de electrones de estado sólido, la transferencia de electrones es impulsada por contacto óhmico debido a la interfase sólida formada. Las propiedades formadas en la interfase sólido-sólido son equivalentes a las propiedades de los metales (baja resistencia eléctrica). El contacto óhmico es beneficioso para evitar la recombinación rápida entre los electrones fotoinducidos de la BC del fotosistema II y huecos fotoinducidos del BV de del fotosistema I. Por lo tanto, más electrones y huecos se irán a sitios activos, obteniéndose una capacidad redox más fuerte.

Esquema Z directo. En los sistemas directos de esquema Z lo importante son las propiedades de la interfase sólido-sólido, que permiten la transferencia de electrones dentro de dos fotocatalizadores. Por lo tanto, la selección de los fotocatalizadores es vital en el diseño de este tipo de sistemas.

1.4. Configuración experimental en procesos de *water splitting*

La configuración experimental más común utilizada en los distintos trabajos de investigación de *water splitting* consiste en una celda de reacción, una bomba de circulación de gas, bombas de vacío y un detector de cromatografía de gases (14). El oxígeno e hidrógeno producidos también se pueden detectar utilizando sensores de ambos gases, o bien mediante métodos volumétricos. La disolución de reacción debe purgarse con gases inertes antes de la prueba, de forma que el sistema quede libre de aire, para medir con precisión la cantidad de oxígeno desprendido.

Para los fotocatalizadores con respuesta a la luz ultravioleta se emplean lámparas de mercurio de alta presión y la celda de reacción debe ser de cuarzo. Para los catalizadores con *band gap* inferiores a 3

eV se utiliza normalmente una lámpara de xenón de 300 W y un filtro para generar luz visible, aunque también se podría usar un simulador solar.

Se han reportado diferentes tipos de celdas de reacción en investigaciones científicas. Las celdas con dos semiconductores simultáneos se emplearon en los años setenta y ochenta (15,16). Estas celdas *single-junction* favorecen la reacción de evolución de hidrógeno, pero no ofrecen buenos resultados en general para procesos de *water splitting*, debido a un pobre fotovoltaje (17,18). Los dispositivos *multi-junction* podrían proporcionar un fotovoltaje lo suficientemente grande como para favorecer en mayor medida el *water splitting*.

1.5. Ecuaciones para calcular el rendimiento fotocatalítico

A la hora de caracterizar un determinado fotocatalizador es necesario determinar el rendimiento fotocatalítico del mismo (1). Algunas de las ecuaciones utilizadas son:

$$STHE = \frac{r_{H_2} \cdot \Delta G}{P_{sol} \cdot A_{Geométrica}} \quad (5)$$

donde r_{H_2} es la velocidad de producción del H_2 , ΔG es la energía libre de Gibbs, P_{sol} es la energía del flujo luminoso y $A_{Geométrica}$ es el área del reactor. (*STHE = Solar To Hydrogen Efficiency*).

r_{H_2} se puede obtener del número de fotones en el espectro solar a una eficiencia cuántica (*QE*) diferente.

$$QE(h\nu) = \frac{2 \cdot r_{H_2}}{I_0(h\nu)} \quad (6)$$

En el caso de que se estudien procesos de *water splitting* con ayuda de un agente de sacrificio, se suelen usar preferentemente las dos siguientes ecuaciones:

$$IPCE = \frac{1240 \cdot J}{\lambda \cdot I_{luz}} \quad (7)$$

donde J es la densidad de fotocorriente a 0 V a una cierta longitud de onda (λ) e I_{luz} representa la intensidad de la irradiancia a esa longitud de onda. (*IPCE= Incident Photon to Current conversion Efficiency*).

$$Eficiencia\ de\ fotoconversión = j_p \cdot \left(1,23 - \frac{|V|}{I_0}\right) \quad (8)$$

donde j_p es la densidad de fotocorriente al potencial medido, V es el potencial aplicado vs. ERH e I_0 es la densidad de potencia de la luz incidente.

El máximo teórico de *STHE* es del 48% del UV hasta los 1000 nm, mientras que es únicamente del 4% en la región UV, ambos para una eficiencia cuántica del 100% (**Figura 5**). El objetivo mínimo para ser viable el H₂ en el mercado es que fuera del 10%. Esto último requeriría, como mínimo, una velocidad de producción de hidrógeno de 154 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ y una densidad de fotocorriente de 8,3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sería necesario, o un reactor con un área muy grande para aprovechar la región UV -muy caro-, o tener fotocatalizadores capaces de aprovechar longitudes de onda superiores a 600-700 nm. El *band gap* del material debería ser menor de 2,8 eV para aprovechar de forma efectiva luz visible. Pero existe un inconveniente; los materiales que tienen bajo *band gap* son más susceptibles a la fotocorrosión, mientras que los materiales con mayores *band gap* tienen más dificultades para aprovechar la luz visible. Es por ello por lo que los materiales basados en *heterojunctions* son tan importantes: aprovechan de forma más eficiente la luz visible que cada uno de sus componentes por separado.

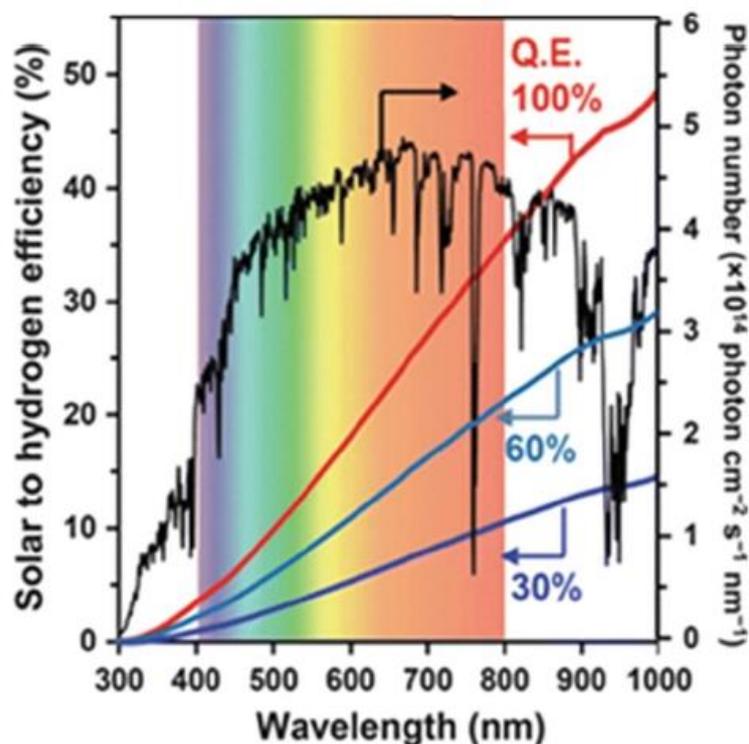


Figura 5. *STHE* teórica y número de fotones de luz solar AM 1.5G integrados desde un mínimo a la respectiva longitud de onda a diferente QE (30%, 60% and 100%). Obtenido de la ref. (5).

1.6. Factores que influyen en la actividad del fotocatalizador

Son varios los factores que pueden afectar a la actividad de un fotocatalizador (3), (14). Los más importantes se enumeran a continuación.

1.6.1. Energía del *band gap*

Un claro ejemplo para ver la influencia del *band gap* en la eficiencia fotocatalítica es el TiO₂: tiene un *band gap* apropiado para la división del agua (límite superior de la BV a +2,7 V vs ENH a pH= 7), más positiva en comparación que el par redox O₂/H₂O (+1,23 V vs. ENH), y la parte inferior de la BC (-0,5 V vs ENH a pH= 7) es más negativa que el par redox H₂O/H₂ (- 0.41V vs ENH a pH= 7). Sin embargo, el TiO₂ no es adecuado para la irradiación de luz visible, ya que tiene un *band gap* de 3,2 eV. Para poder aprovechar la irradiación de luz visible, el TiO₂ debería ser dopado con metales, no metales, semiconductores, etc; para reducir el *band gap*.

Uno de los factores que más influye a la hora de plantear el diseño de una *heterojunction* es que los materiales tengan unas estructuras de banda muy parecidas entre sí (**Figuras 6 y 7**). Además, hay que tener en cuenta la capacidad tanto de separación de carga tras la fotoexcitación, como redox tras transferirse a lo largo de la *heterojunction*. Asimismo, los materiales deberán tener un *band gap* suficientemente estrecho que facilite la absorción de luz visible. Todo esto en su conjunto permitiría unos procesos de transferencia de carga eficientes, además de mayores capacidades para oxidación y reducción.

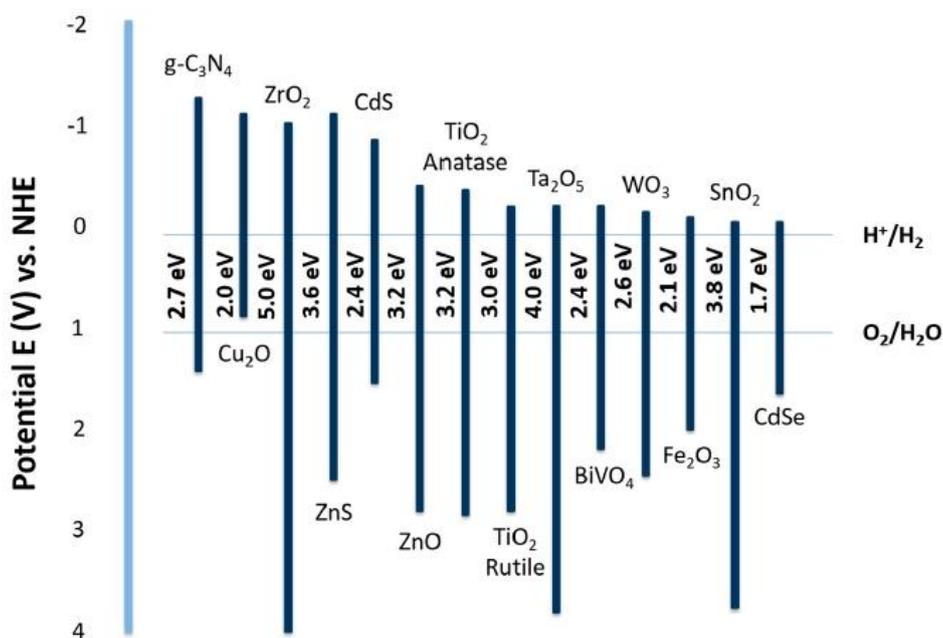


Figura 6. Estructura de banda de varios semiconductores con respecto a los potenciales redox de water splitting. Obtenido de la ref. (14), basado en los datos de la ref. (19).

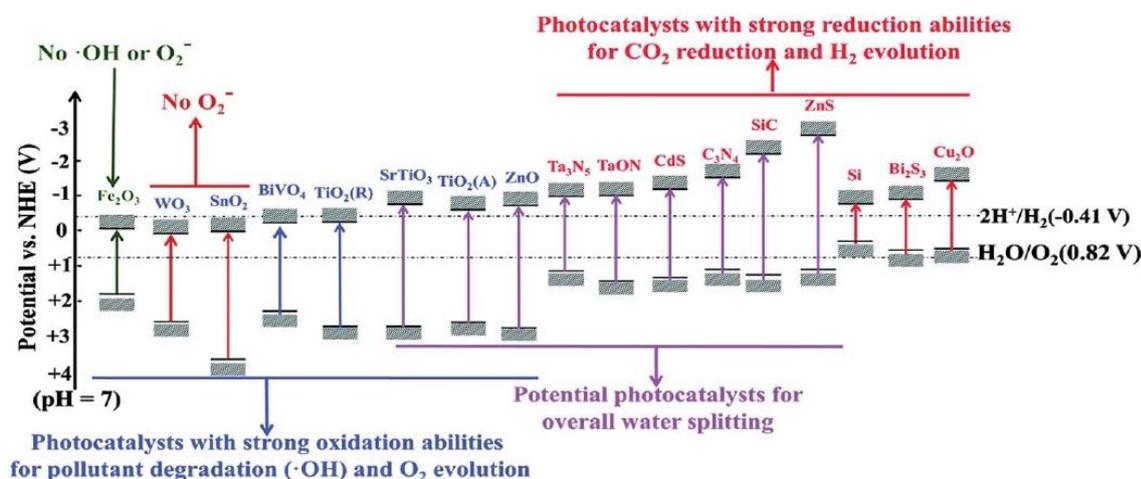


Figura 7. Posición de banda de diferentes materiales fotocatalíticos. Obtenido de la ref. (20).

1.6.2. Estructura y área superficial

La alteración de la superficie de un material es una de las formas más efectivas que existen para reducir el *band gap* del catalizador. La estructura cristalina del catalizador afecta de forma crucial a la actividad fotocatalítica para la producción de H₂. Los defectos superficiales generalmente pueden servir como sitios de adsorción para electrones y huecos y facilitar su recombinación antes de la reacción redox, disminuyendo así la actividad fotocatalítica. Los materiales altamente cristalinos y estequiométricos tienen menos defectos en la superficie; por lo que son beneficiosos para la reacción de *water splitting*. Los fotocatalizadores cristalinos con un tamaño de partículas más pequeñas proporcionan un recorrido más corto para los electrones y huecos fotogenerados, que se desplazarán rápidamente a los sitios activos en la superficie del catalizador, reduciendo así la probabilidad de recombinación de los pares electrón/hueco. Una mayor área superficial generará más sitios activos, lo que significa una mayor actividad fotocatalítica, pero este factor no es tan crucial como otros parámetros estructurales como la cristalinidad y el tamaño de partícula. Esto se debe a que la adsorción de moléculas de agua reactivas no es tan dominante en procesos de *water splitting* como en otras reacciones, como la degradación de tintes. La estructura del fotocatalizador depende en gran medida de la técnica de síntesis aplicada para la preparación del propio fotocatalizador. Entre los métodos de síntesis más comunes usados en *water splitting* se encuentran: solvotermal, hidrottermal, sol-gel o deposición química de vapor (CVD). La temperatura y el pH también ejercen influencia en la morfología y el tamaño de partículas y serán comentadas a continuación.

1.6.3. Temperatura

Termodinámicamente, la temperatura no puede inducir la actividad de fotocátalisis, ya que no contribuye a la generación de electrones y huecos. Sin embargo, sí juega un papel clave para mejorar la desorción de productos de la superficie del catalizador, para un aumento de la actividad fotocatalítica. La temperatura a aplicar difiere para los diferentes catalizadores. Por lo tanto, este factor podría ajustarse para aumentar la actividad fotocatalítica. Reducir la temperatura disminuiría la velocidad de producción de H₂, ya que la desorción de los productos limita la reacción. Las temperaturas altas, por su parte, provocan mayor transferencia de electrones de la BV a niveles de energía más altos, por lo que facilita la formación de pares electrón/hueco, que podría utilizarse para iniciar las reacciones de oxidación y reducción, y ayudar a que la reacción compita más efectivamente contra la recombinación de pares electrón/hueco.

1.6.4. pH

La producción de H₂ a partir de *water splitting* depende de la concentración de protones. El H₂ se genera de una manera más efectiva en una disolución de pH básico débil que en un ácido o base fuerte. Además, el pH suele ser un elemento clave en la estabilidad de la fotocorriente, así como del propio catalizador.

1.6.5. Intensidad de luz

La eficiencia de la división fotocatalítica del agua se puede mejorar aumentando la intensidad de la luz. Hay dos regímenes referentes a la reacción fotocatalítica con respecto al flujo de fotones UV. El régimen de primer orden se usa en investigaciones de laboratorio, generalmente de 25 mW·cm⁻². Los pares electrón/hueco se consumen más rápido por reacciones químicas que por reacciones de recombinación. Por otro lado, en el régimen de orden medio se emplean intensidades más altas, donde la recombinación es más importante y tiene menos efecto en la velocidad de reacción. La variación de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda depende de cada material.

1.6.6. Vacantes de oxígeno

Se pueden introducir óxidos metálicos para promover vacantes de oxígeno en un catalizador. Las vacantes pueden prolongar la vida de los electrones generados.

1.6.7. Agentes de sacrificio

Se puede mejorar la actividad del fotocatalizador con la presencia de especies orgánicas como metanol, etanol, fenol y glicerol, ya que eliminan huecos mejor que el agua (21), aunque es un factor no ampliamente estudiado en las investigaciones de *water splitting*.

2. Objetivos

El objetivo general propuesto para este trabajo es el de ampliar el estudio de materiales para procesos fotocatalíticos, con el uso de *heterojunctions* para una división eficiente del agua.

En particular, se pretendía comprobar la efectividad de un método novedoso de fabricación de heteroestructuras con buen rendimiento fotocatalítico, pero debido a la situación excepcional de crisis sanitaria causada por la COVID-19 se han tenido que replantear los objetivos específicos, que quedan estructurados de la siguiente manera:

- Desarrollar habilidades teórico-prácticas para relacionar la estructura con las propiedades de sustancias de diferente complejidad.
- Ser capaz de aplicar la experiencia investigadora adquirida para iniciar el desarrollo de la fase investigadora de un programa de doctorado en temas relacionados con la química y afines o en labores propias de su profesión, tanto en la empresa privada como en organismos públicos.
- Elaborar una memoria clara y concisa sobre resultados de investigaciones que hayan usado sistemas basados en *heterojunctions*, principalmente centrados en procesos de *water splitting*; con una exposición clara de las conclusiones generales extraídas de esas investigaciones.

3. Procedimiento experimental

3.1. Materiales, reactivos y disoluciones

Se especifican a continuación los materiales y reactivos que se han usado a lo largo de las sesiones de trabajo en laboratorio:

- Lámina de vidrio recubierta con óxido de estaño dopado con flúor, $\text{SnO}_2:\text{F}$ (*FTO*) – L x W x D: 300 mm x 300 mm x 2 mm, resistividad superficial: $\sim 7 \Omega/\text{sq}$. Sigma-Aldrich.
- Nitrato de bismuto (III) pentahidrato.
- Yoduro potásico.
- Ácido nítrico.
- P-benzoquinona.
- Cloruro potásico.
- Dimetil sulfóxido.
- Vandil acetilacetato.
- Cloruro de hierro (III) hexahidrato.
- Nitrato de sodio.
- Hidróxido sódico en lentejas.
- Acetona.

3.2. Trabajo en el laboratorio

Como se ha expuesto en la sección de Objetivos de la presente memoria, la intención original del trabajo era comprobar la potencialidad de un método novedoso de fabricación de *heterojunctions*. La idea consistía en obtener heteroestructuras de dos especies sobre un soporte transparente de vidrio y SnO_2 (*FTO*). Dicho método estaría dividido en dos pasos principales:

1. Conseguir depositar una primera especie sobre el lado conductor de un sustrato transparente -*FTO*- en forma de *honeycomb*, o panel de abeja, con la ayuda de una máscara de plástico. Esta máscara sería un filtro aireador comúnmente usado en fontanería; fácil de encontrar, barata y estable en las condiciones de electrodeposición que se llegaron a realizar con un potencióstato.
2. Depositar una segunda especie distinta -en este caso sin la ayuda de la máscara- sobre el lado conductor del soporte transparente.

Las primeras pruebas de electrodeposición de BiOI sobre *FTO*, siguiendo el procedimiento experimental reportado por Kim et al. (22), con la ayuda de un potencióstato AMEL System 5000 (**Figura 8**) manejado a través de la aplicación *CorrWare*, mostraron que se conseguía obtener el patrón de *honeycomb*.

El potenciostato fue conectado a una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo a sintetizar, un contraelectrodo de Pt en espiral y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (sat.).



Figura 8. Potenciostato usado para las electrodeposiciones.

Luego se añadieron unas gotas de DMSO con $\text{VO}(\text{acac})_2$ sobre el electrodo justo antes de calcinar las muestras a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Un lavado posterior con KOH proveyó al electrodo de un color amarillo limón, por el BiVO_4 .

Algunos electrodos se utilizaron para electrodepositar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con el potenciostato, de forma análoga a la electrodeposición del BiOI, utilizando el método reportado por Vayssieres et al. (23), en 2001.

En la **Figura 9** se muestran láminas de FTO sin modificar y la máscara usada en la electrodeposición de BiOI; en la **Figura 10** se exponen algunas de las láminas de FTO modificadas y la máscara de plástico y en la **Figura 11** se muestran imágenes de dos electrodos obtenidas gracias a un microscopio óptico.

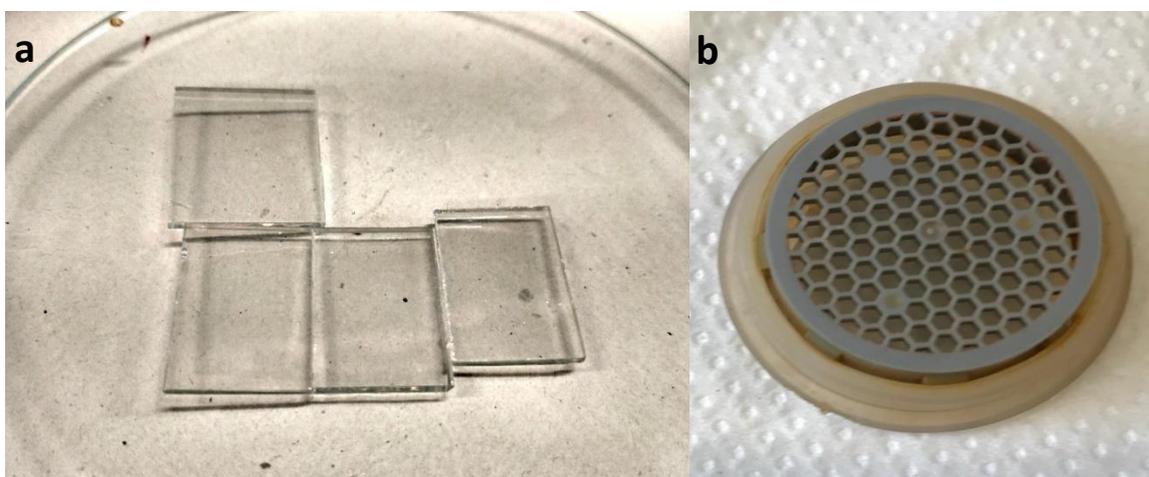


Figura 9. a) Láminas de FTO sin modificar y b) Máscara de plástico usada para electrodepositar BiOI.

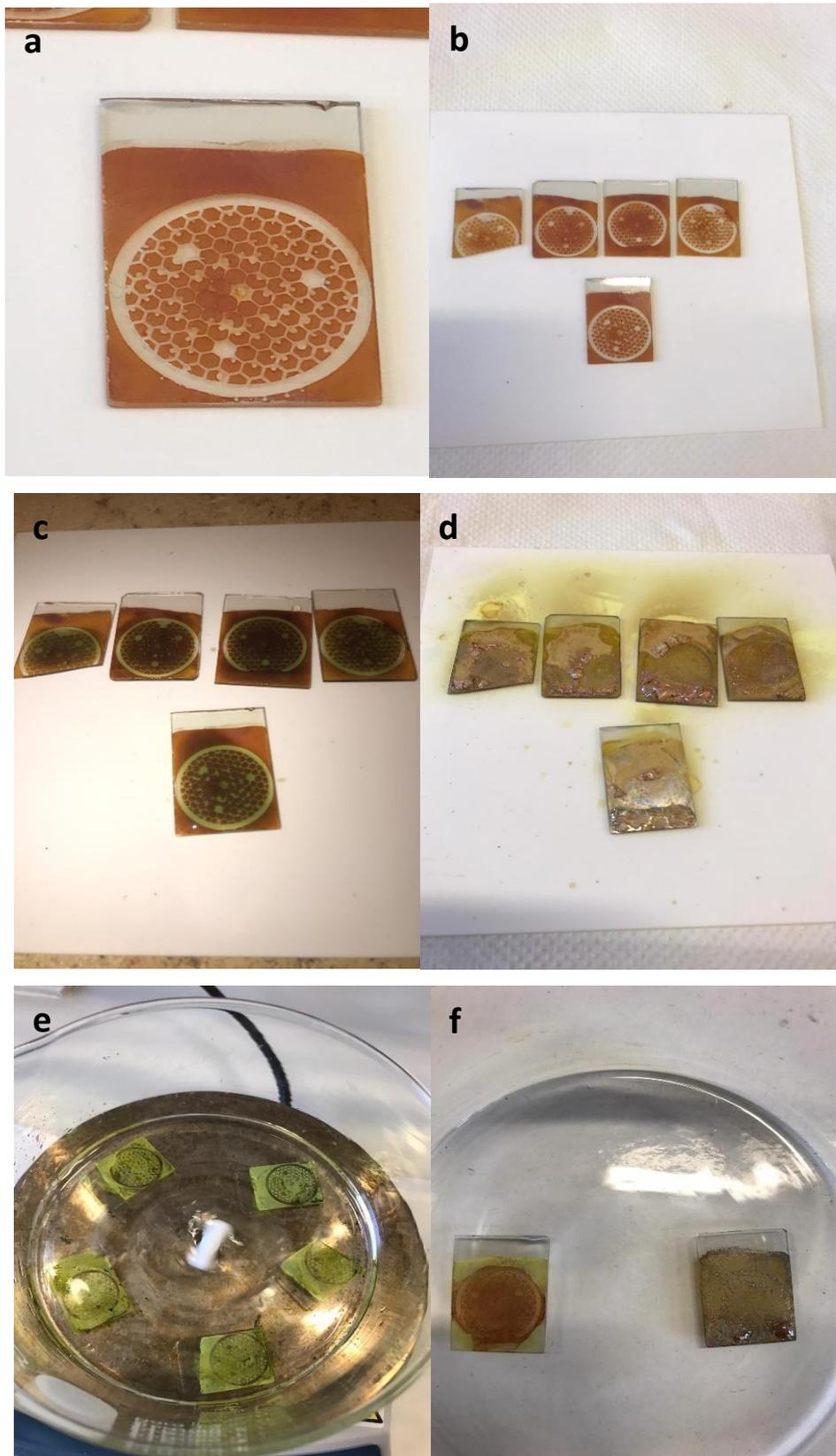


Figura 10. **a)** Lámina con BiOI electrodepositado, **b)** Varias láminas con BiOI electrodepositado, **c)** Láminas con unas gotas de disolución de $\text{VO}(\text{acac})_2$ en DMSO, **d)** Láminas tras calcinación durante 2h. a 450 °C, **e)** Láminas con BiVO_4 tras lavado con NaOH 1 M, **f)** Lámina con $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (izq.) y lámina de BiVO_4 sin lavar (der.),

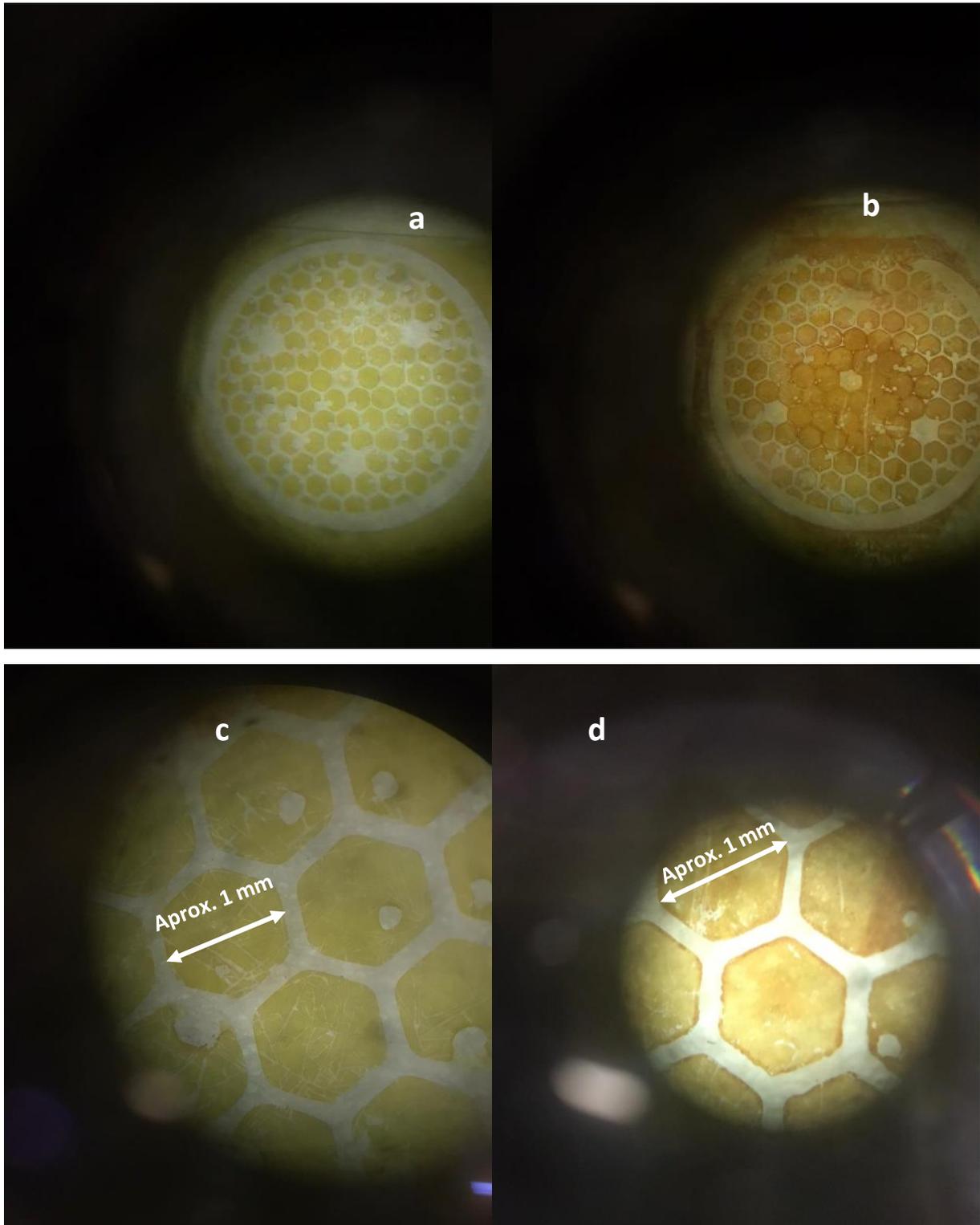


Figura 11. a) Lámina con BiVO_4 bajo microscopio óptico, **b)** Lámina con $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bajo microscopio óptico, **c)** Imagen aumentada de la lámina con BiVO_4 y **d)** Imagen aumentada de la lámina con $\text{BiVO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Para el resto del procedimiento experimental se hubieran elegido aquellos pares de especies que presentaran *band gap* parecidos, ya que mejorarían los resultados fotoelectroquímicos que se hubieran obtenido en posteriores etapas de caracterización de los electrodos.

4. Investigaciones de sistemas basados en *heterojunctions*

Observación: La sección dedicada a la discusión de resultados del procedimiento experimental no pudo llevarse a cabo por los motivos mencionados con anterioridad, así que en su lugar se ha llevado a cabo una pequeña revisión de investigaciones recientes en las que se han usado heterojunctions para procesos fotocatalíticos, principalmente centrados en procesos de water splitting.

El diseño de estrategias orientadas a la fabricación de heteroestructuras es clave para la obtención de fotocatalizadores con las características deseadas (1).

4.1. *Heterojunctions* basadas en óxidos

Las ventajas que incluyen este tipo de *heterojunctions* son:

- Resistencia aceptable frente a la corrosión.
- Baja resistencia eléctrica.
- *Band gap* adecuado.
- Bajo coste.
- Gran estabilidad.
- Buena sensibilidad a la luz visible.

Además es posible una mejora de sus propiedades ópticas, de separación de carga y de transporte al combinar distintos materiales basados en óxidos.

El nivel inferior de las bandas de conducción de muchos óxidos de metales de transición no es lo suficientemente negativo como para iniciar la reacción de evolución del hidrógeno, por lo que se suelen usar cocatalizadores como Au para ayudar a reducir el agua (14); el Au se considera como el cocatalizador preferido para la producción fotocatalítica de hidrógeno (24,25) debido a su alta afinidad hacia los electrones fotogenerados, alta resistencia a la oxidación y su menor actividad hacia las reacciones secundarias de la producción de hidrógeno, entre otras. El nivel superior de las bandas de valencia de los óxidos metálicos suele ser lo suficientemente positivo como para oxidar el agua en oxígeno sin la ayuda de cocatalizadores.

Un óxido metálico con cierto carácter iónico contará con un gran *band gap*: ZnO (3,4 eV) o Al₂O₃ (8,8 eV). El uso de metales de transición con configuraciones electrónicas dⁿ puede ayudar a superar este problema: Fe₂O₃ (2,0 eV) o Co₃O₄ (1,3 eV) aumentan la absorción de luz (26,27), pero sufren problemas de transporte ineficiente de los portadores de carga y una alta resistividad asociada. El uso de metales como PbO (2,1 eV), SnO (2,4 eV) o Bi₂O₃ (2,5 eV), con la banda s ocupada conduce a una mejor

fotogeneración de los portadores de carga. Los óxidos metálicos ternarios han sido investigados para superar estas limitaciones, como $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$, SnNb_2O_6 o BiVO_4 . El BiVO_4 ha sido muy investigado, especialmente, por poseer un *band gap* adecuado para procesos de *water splitting* (2,4 - 2,5 eV), además de contar con posiciones relativas de BC y BV razonables para los potenciales redox de agua (28). BiVO_4 ha mostrado tener propiedades semiconductoras de tipo p y n, así como altas *IPCE* (29).

4.1.1. *Heterojunctions* basadas en TiO_2

El TiO_2 es uno de los materiales estrella en el campo de los fotocatalizadores y, por supuesto, en el campo de estudio del *water splitting*. El primer trabajo en el que se reportó un proceso de *water splitting* fue realizado empleando este material; en 1972, por los investigadores Fujishima y Honda (30).

El TiO_2 tiene adecuada morfología, gran área superficial y estabilidad a largo plazo. Es fácilmente accesible, no tóxico y barato. Sin embargo, el catalizador de TiO_2 tiene limitaciones para maximizar la actividad fotocatalítica debido a la rápida velocidad de recombinación de carga. Además, solo puede aprovechar la luz UV, que representa únicamente el 4% del espectro solar. Esto es debido a su *band gap* (3,0 - 3,2 eV). Por eso es tan importante que forme parte de un sistema *heterojunction*: para reducir su *band gap* y potenciar su actividad fotocatalítica.

Liu et al. (31), en 1993, informaron de una separación de carga mejorada en el sistema de TiO_2/CdSe , dado que esta combinación retrasa la recombinación de las cargas fotogeneradas al poderse inyectar electrones en la BC del TiO_2 , lo que también supone un aumento en la estabilidad de la fotocorriente, aunque es precisamente este el mayor problema con el que contaba el electrodo.

Con respecto al Cu_2O , se ha buscado limitar la corrosión del mismo por electrodeposición con una *heterojunction* de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, por Siripala et al. (32), en 2003. La película de TiO_2 protege a la capa de Cu_2O , sin verse alterada la respuesta fotoquímica. La luz absorbida por la capa de Cu_2O produce pares electrón/hueco: los electrones excitados son conducidos a la interfase TiO_2 /electrolito, a través de la BC del TiO_2 , mientras que los huecos van hacia el contraelectrodo. Por lo tanto, la separación de carga se produjo básicamente en la interfase $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

Hou et al. (33), en 2009, investigaron la actividad fotoelectroquímica de *heterojunctions* de nanocristales de Cu_2O /nanotubos de TiO_2 . La interacción entre el Cu_2O (tipo p) y el TiO_2 (tipo n), mejora la transferencia de los fotoelectrones e inhibe su recombinación con los huecos, además de otorgarle al TiO_2 una mayor respuesta en el espectro visible. La densidad de fotocorriente, aun así, es baja: $0,24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1 V vs. ERH; que igualmente es seis veces más alta que el TiO_2 por sí solo.

Zhang et al. (34), en 2010, informaron que la *heterojunction* de dos compuestos de titanio con *band gap* similares (aprox. 3,2 eV), $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$, obtenida mediante tratamiento hidrotérmal (1 hora), logró una *IPCE* de 4,8% a 375 nm, debido a la cristalinidad del SrTiO_3 , gran densidad electrónica en la estructura y a una disminución de la recombinación de pares electrón/hueco.

Wang et al. (35), en 2011, reportaron un electrodo de nanotubos de WO_3/TiO_2 fabricado por vía húmeda, que mostró una eficiencia mejorada de separación de pares electrón/hueco, además de obtener una mayor fotocorriente para oxidar glucosa en comparación con un electrodo de nanotubos de TiO_2 puro. Tras iluminar con luz UV el electrodo de nanotubos de WO_3/TiO_2 , los electrones fotogenerados se transfirieron de la BC del TiO_2 a la del WO_3 , mientras que los huecos se eliminaron efectivamente con agua o glucosa.

Dai et al. (36), en 2011, investigaron la actividad fotoelectrocatalítica para la degradación de disoluciones de naranja de metilo, tras la irradiación de luz visible, por una *heterojunction* de $\text{BiOI}/\text{Nanotubos de TiO}_2$. La *heterojunction* mostró alta actividad fotocatalítica en comparación con el BiOI y TiO_2 puros, puesto que la unión reduce la recombinación de pares electrón/hueco, debido al efecto combinado de campos eléctricos internos y externos. Además, la estructura mostró gran resistencia frente a la fotodegradación.

Banerjee et al. (37), en 2011, estudiaron un fotocatalizador de nanopartículas de $\text{TiSi}_2/\text{nanotubos de TiO}_2$ (**Figura 12**). La novedad es que consiguieron también *nanorods* de TiSi_2 dentro de los propios nanotubos de TiSi_2 . La *heterojunction* exhibió una buena actividad fotocatalítica ($3,49 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0,2 V vs. Ag/AgCl) bajo luz solar. También, la producción de hidrógeno fue 4 veces mayor que los nanotubos de TiO_2 solos, y 10 veces mayor que la producción obtenida mediante TiO_2 P25. El TiSi_2 supuso una mejora en la absorción de la luz solar (TiSi_2) y en las propiedades de transporte de carga (TiO_2), al pasar los electrones del TiSi_2 al TiO_2 , lográndose una alta densidad electrónica en la BC del TiO_2 .

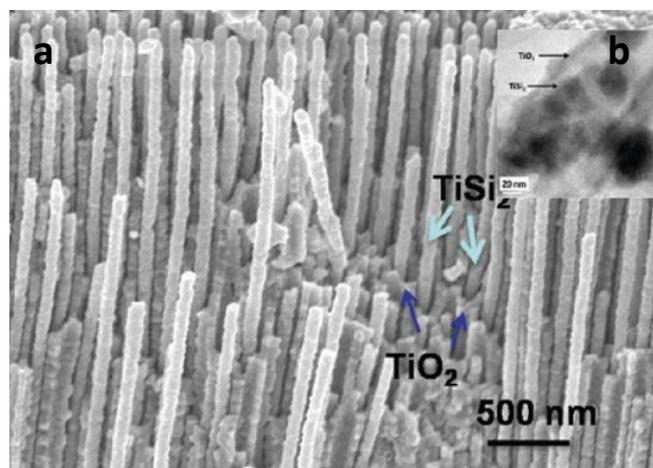


Figura 12. a) Nanotubos de $\text{TiSi}_2/\text{TiO}_2$ y **b)** Imagen FESEM de TiSi_2 sinterizado dentro de nanotubos de TiO_2 .

4.1.2. Heterojunctions basadas en Fe_2O_3

De entre los óxidos metálicos que se han reportado para fotoánodos, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es uno de los materiales más prometedores (38).

La hematita ofrece una combinación de gran abundancia, bajo precio, buena absorción de luz visible (hasta 590 nm), excelente estabilidad química y no toxicidad. Además, con un *band gap* de entre 1,9 y 2,2 eV, podría alcanzar una *STHE* de 14 - 17%.

No obstante, uno de los mayores problemas con este fotoelectrodo es que su tiempo de vida útil no es muy largo. Asimismo, posee muy baja conductividad eléctrica, cinética lenta de difusión provocada por la baja movilidad de huecos, corto tiempo de vida de los huecos generados y gran sobrepotencial necesario para la oxidación del agua.

Siverio (38), en 2019, estudió una *heterojunction* $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ obtenida mediante vía hidrotérmal. Obtuvo una *STHE* del 0,150% a 0,21 V vs. ERH y una densidad de fotocorriente promedio (**Figura 13**) de $0,122 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ también a 0,21 V vs. ERH, bajo condiciones de 1 sol¹.

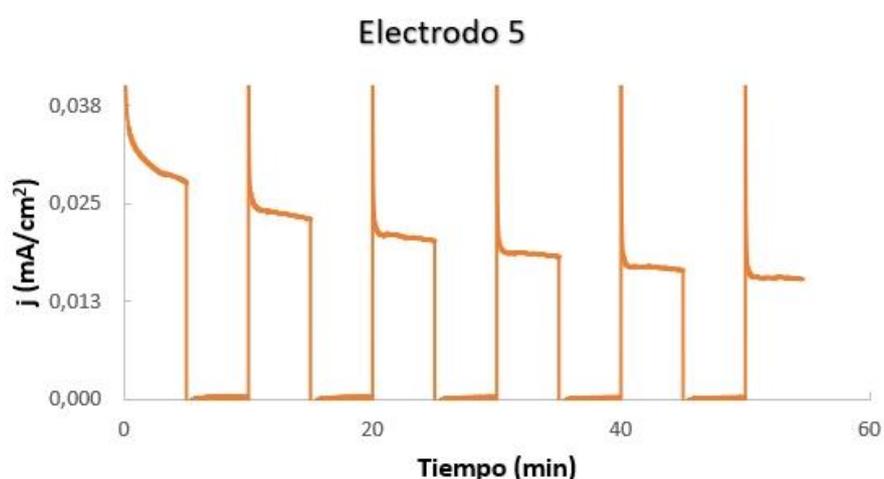


Figura 13. Curva *J*-tiempo de la heterojunction $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ en una disolución de KOH 1M, bajo condiciones de 1 sol en situaciones alternativas de luz y oscuridad.

Hou et al. (39), en 2012, reportaron una *heterojunction* de Fe_2O_3 en *nanorods/grafeno*/ $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$. La *STHE* fue del 0,17% a 0,52 V vs. ERH; baja, pero aproximadamente 150% más grande que la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura y que la *heterojunction* $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$. Se alcanzó una densidad de fotocorriente de $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1 V vs. ERH.

¹ Las condiciones de 1 sol se consiguen al iluminar con un filtro AM 1.5G, a una potencia de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tilley et al. (40), en 2010, estudiaron el efecto del IrO_2 depositado electroforéticamente sobre fotoánodos de hematita, lo que permitió reducir el potencial de inicio de oxidación del agua a +0,8 V vs. ERH, además de exhibir un ligero aumento en la fotocorriente de 3,45 (para la hematita pura), a $3,75 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. ERH, bajo condiciones de 1 sol. Sin embargo, se observó una disminución notable en la adherencia del IrO_2 al ejecutar test sucesivos.

McDonald et al. (41), en 2011, informaron que la *heterojunction* de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ exhibió buena fotocorriente debido a la separación de carga originada por la transferencia de electrones de ZnFe_2O_4 a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la transferencia de los huecos en la dirección opuesta.

Rai et al. (42), en 2014, estudiaron fotocatalíticamente una *heterojunction* de nanoplacas de grafeno (*GNP*)/ Fe_2O_3 . Esta unión mostró una oxidación eficiente de agua ($2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0,75 V vs. ECS) bajo luz visible debido a la conductividad mejorada de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al introducir *GNP*, que a su vez facilita el transporte de cargas de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al sustrato, por una reducción en la recombinación de pares electrón/hueco tanto en la interfase como en la superficie.

4.1.3. *Heterojunctions* basadas en BiVO_4

El BiVO_4 es uno de los materiales que mayor interés ha suscitado estos últimos años. Es un fotocatalizador con alta sensibilidad que aprovecha la luz visible para la oxidación del agua; posee un *band gap* de 2,4 eV, con el límite de la BV ubicada a 2,4 V vs. ERH, lo que le proporciona suficiente sobrepotencial para que los huecos fotogenerados oxiden el agua. Sin embargo, el límite inferior de la BC está ligeramente por debajo del nivel termodinámico necesario para la reducción de protones a H_2 (43). Además, una de sus principales desventajas es el transporte de carga.

Lee et al. (44), en 2011, reportaron un electrodo compuesto de una capa superior de $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$ (4 capas)/FTO, que muestra un aumento del 74% en la fotocorriente con respecto al WO_3 solo, y del 730% en relación con el BiVO_4 solo, con una *IPCE* máxima del 37% a 425 nm. Esto se debe a la transferencia de electrones del BiVO_4 al WO_3 , ya que esta disposición mejora el transporte de carga para el BiVO_4 .

Sayama et al. (45), en 2012, informaron de que una *heterojunction* de $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2/\text{WO}_3$ dio como resultado una fotocorriente mejorada (aprox. $2,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V vs. ERH). El nivel de Fermi del SnO_2 se encuentra entre los de las otras dos especies. La diferencia entre las posiciones de las bandas de conducción permite una ruta en cascada de electrones desde BiVO_4 a SnO_2 y a WO_3 a través del contraelectrodo.

Xie et al. (46), en 2014, reportaron que los electrones de alta energía excitados con luz visible del BiVO_4 en una *heterojunction* $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ pueden transferirse de manera efectiva a la BC del TiO_2 debido a una separación mejorada de las cargas y a un aumento de los tiempos de vida de las mismas.

También Xie et al. estudiaron en el mismo trabajo el efecto del óxido de grafeno reducido (*RGO*) en la *heterojunction*, encontrándose una generación de H_2 de $0,75 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, gracias a la aplicación de un potencial externo de $0,8 \text{ V}$.

En la misma línea, Ng et al. (47), en 2010, reportaron una mejora sustancial en la actividad fotocatalítica de una *heterojunction* de *RGO*/ BiVO_4 , frente al BiVO_4 puro, bajo irradiación de luz visible. Los electrones inyectados del BiVO_4 se transportan con gran rapidez al electrodo colector. No obstante, los valores de fotocorriente (aprox. $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs. Ag/AgCl) e *IPCE* (4% a 400 nm) son muy bajos.

Pihosh et al. (48), en 2013, demostraron que una *heterojunction* $\text{Co-Pi}/\text{BiVO}_4/\text{nanorods}$ de WO_3 produce una fotocorriente de $3,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V}$ vs. ERH y una generación de hidrógeno y oxígeno de $47,8$ y $23,6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V}$ bajo condiciones de 1 sol. Esta actividad fotocatalítica fue debida a la transferencia de electrones al WO_3 , mejorada gracias a la capacidad de atrapar la luz de los *nanorods* de WO_3 , y por la transferencia de huecos a Co-Pi , para una oxidación eficiente del agua.

Moniz et al. (49), en 2014, trabajaron con electrodos altamente ordenados de $\text{Co-Pi}/\text{BiVO}_4/\text{ZnO}$, que exhibieron una alta fotocorriente bajo condiciones de luz visible (aprox. $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1,2 \text{ V}$ vs. ERH), lo que supuso una mejora del 50% en la fotocorriente en comparación con electrodos de BiVO_4/ZnO . El uso del ZnO se debe a su condición de aceptor de electrones altamente móvil.

Shi et al. (50), en 2014, reportaron una heteroestructura compleja; $\text{FeOOH-NiOOH}/(\text{W, Mo})\text{-BiVO}_4/\text{Nanoestructura helicoidal de } \text{WO}_3$, que alcanzó una alta fotocorriente (**Figura 14**), de $5,35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a $1,23 \text{ V}$ vs. ERH, y una *IPCE* del 95% a 420 nm , favorecido por una heteroestructura con excelentes propiedades de dispersión de la luz para lograr un gran aprovechamiento de la misma; gran área superficial para la separación de carga y buena cristalinidad para mejorar el transporte de carga.

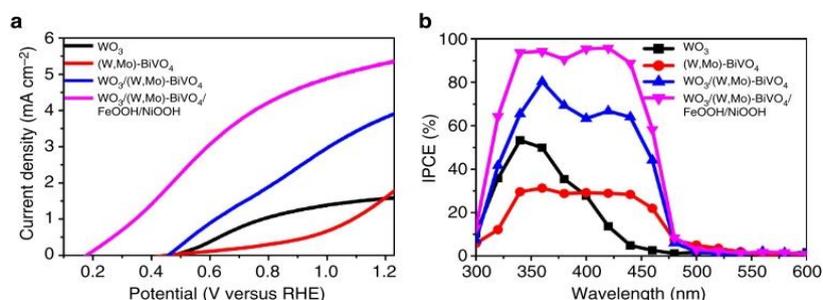


Figura 14. Curvas de **a)** *J-V* y **b)** *IPCE* de la heteroestructura $\text{FeOOH-NiOOH}/(\text{W, Mo})\text{-BiVO}_4/\text{Nanoestructura helicoidal de } \text{WO}_3$, además de otras heteroestructuras sintetizadas -a $1,23 \text{ V}$ vs. ERH-, bajo condiciones de 1 sol.

4.1.4. *Heterojunctions* basadas en CEO unidas a fotocatalizadores

Un CEO (Catalizador de la reacción de Evolución de Oxígeno), de forma resumida, funciona gracias a la recolección de huecos fotogenerados del semiconductor que se encarga de absorber la luz, lo que ayuda a la separación de carga y adicionalmente reduce la energía de activación para la oxidación del agua. Asimismo, el mecanismo en detalle es complejo, pero ha sido objeto de estudio por investigadores como Gerken et al. (51), entre otros. Un factor a tener en cuenta, igualmente, es la cinética lenta de la reacción de evolución de oxígeno (REO).

El Co-Pi, ya mencionado, es uno de los CEO más comúnmente empleados en investigaciones de *water splitting*. Su uso en conjunción con el BiVO₄ mejora la cinética para la oxidación del agua e inhibe en gran medida la acumulación de huecos en la interfase del fotoelectrodo/electrolito, lo que a menudo puede ocasionar fotocorrosión.

Seabold et al. (52), en 2012, reportaron que el uso de FeOOH acoplado a fotoánodos de BiVO₄ resultó en una mejora de la fotocorriente. La capa de FeOOH permitió utilizar un gran número de huecos que llegaron a la interfase semiconductor/disolución para permitir la fotooxidación del agua y generar una actividad fotocatalítica de 1 mA·cm⁻² a solo 0,5 V vs ERH. La evolución de O₂ mejoró significativamente la estabilidad del BiVO₄ durante la iluminación prolongada.

En un trabajo similar realizado por Kim et al. (22), en 2014, donde se usaron tanto FeOOH como NiOOH, como un CEO de doble capa, en electrodos de BiVO₄ porosos, la *heterojunction* exhibió un máximo de fotocorriente de 2,73 mA·cm⁻² a 0,6 V vs. ERH.

Zhong et al. (53), en una investigación publicada en 2011, electrodepositaron Co-Pi sobre electrodos de α-Fe₂O₃ y observaron un cambio de potencial catódico de 350 mV en el potencial de inicio de oxidación del agua, además de una densidad de fotocorriente de aprox. 3 mA·cm⁻² a 1,23 vs. ERH.

Seabold et al. (54), en otro trabajo del año 2011, prepararon fotoánodos de Co-Pi/WO₃ y reportaron una eficiencia de conversión de huecos a O₂ del 61% para el WO₃ (el 39% restante de huecos formó especies peroxo), y del 100% para Co-Pi/WO₃, lo cual indicó una mejora sustancial en la estabilidad de la heteroestructura. Se registró una generación de O₂ de 1,8 μmol·h⁻¹.

4.1.5. Heterojunctions basadas en WO_3

El WO_3 ha sido considerado como un material potencial para ser usado como fotoánodo, ya que posee un *band gap* de 2,4 eV, una longitud de difusión de los huecos bastante larga -de 150 nm- y cuenta con una posición de la BV más positiva que el potencial de oxidación del agua (55). Sin embargo, Moniz et al. (12) determinaron que el principal inconveniente del WO_3 es su inestabilidad hacia la fotocorrosión anódica, y no es extraño que genere especies de peroxo en su superficie que compitan con la producción de O_2 , comprometiendo la estabilidad a corto plazo de los propios electrodos.

Sivula et al. (56), en 2009, demostraron que un fotoánodo $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, debido a la alineación adecuada del *band gap* entre WO_3 y Fe_2O_3 , permite la transferencia rápida de electrones. Encontraron un aumento en la eficiencia de absorción de fotones y una alta área superficial de Fe_2O_3 , que resultaron en una mayor actividad para la oxidación del agua.

Kim et al. (57), en 2013, determinaron que el uso de capas de Al_2O_3 sobre WO_3 evita la formación de especies peroxo al disminuir la captura electrónica, mientras que aumenta la captura de huecos, facilitando la fotooxidación del agua y retrasando, en último término, el proceso de recombinación de pares electrón/hueco.

Ma et al. (58), en 2012, informaron de que una *heterojunction* PtO_x/WO_3 obtenida tras calcinación puede promover la evolución de oxígeno bajo luz visible (**Figura 15**), y que si se utiliza RuO_2 como cocatalizador, se obtiene una mayor actividad fotocatalítica (*IPCE* del 14,4% a 420 nm).

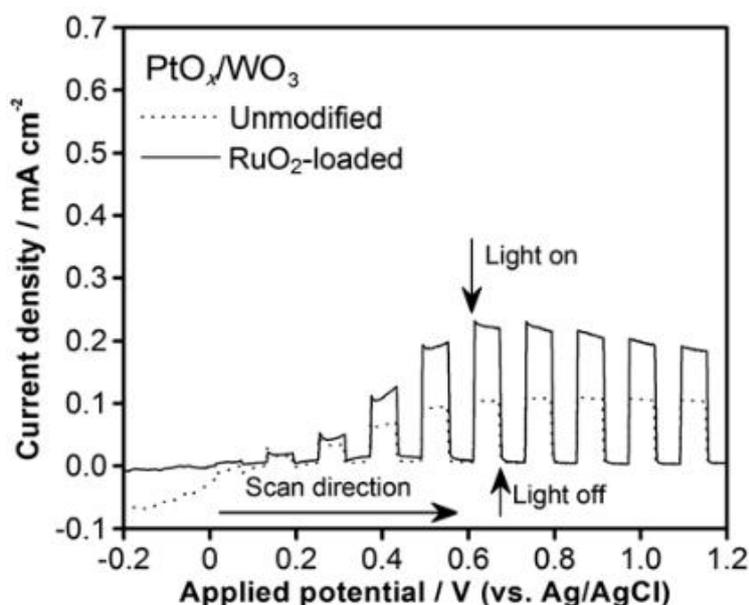


Figura 15. Curvas J-V para la heterojunction PtO_x/WO_3 sin modificar y con RuO_2 como cocatalizador, bajo irradiación de luz visible en una disolución 0,1 M de Na_2SO_4 .

4.1.6. Heterojunctions basadas en Cu_2O

El óxido cuproso (Cu_2O), que es un semiconductor de tipo p con un *band gap* de 2 eV, es otro material candidato para aprovechar la luz visible, ya que cuenta con una densidad de fotocorriente máxima teórica de $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una *STHE* del 18% bajo condiciones de 1 sol. No obstante, uno de sus principales factores limitantes en el uso de Cu_2O es su poca estabilidad redox.

Para intentar solucionar estas desventajas, Paracchino et al. (59), en 2011, reportaron un electrodo compuesto de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ (**Figura 16**), que alcanzó fotocorrientes altísimas de $-7,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0 V vs. ERH, aparte de encontrarse una estabilidad mejorada gracias a la naturaleza protectora del TiO_2 y a la alta conductividad de la mezcla $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (AZO). No obstante, la capa amorfa de TiO_2 parece ser la causante de la caída de la fotocorriente tras varias horas de trabajo del electrodo, algo que los autores atribuyen a la posible presencia de iones Ti^{3+} en la capa de TiO_2 .

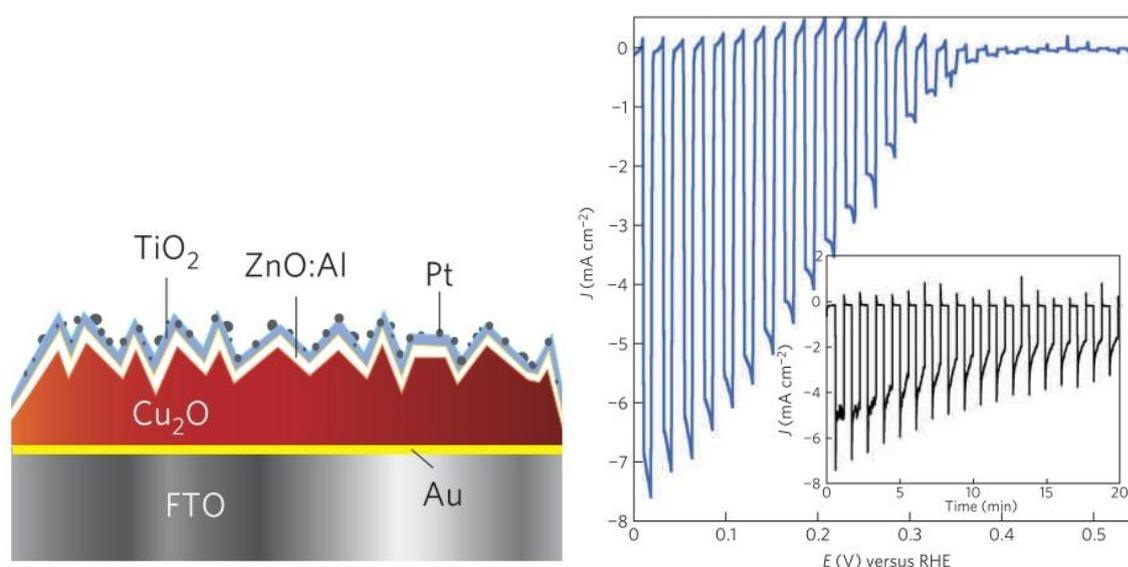


Figura 16. a) Representación esquemática de la estructura del electrodo y **b)** Curva J-V de la heterojunction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ en una disolución 1M de Na_2SO_4 bajo condiciones de 1 sol, en situaciones alternativas de luz y oscuridad.

Lin et al. (60), en 2012, fabricaron una *heterojunction* de nanocables de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}_x$ /nanoesferas de WO_3 que presentó una densidad de fotocorriente de $-4,98 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $-0,33 \text{ V}$ vs. ENH, con fotoestabilidad aumentada para el Cu_2O .

Morales-Guio et al. (61), en 2014, fabricaron un fotocátodo de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{n-AZO}/\text{TiO}_2/\text{MoS}_{2+x}$ que exhibió una estabilidad mejorada en ambientes ácidos, alcanzando una fotocorriente de $-5,7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 0 V vs. ERH a pH 1,0.

Morales-Guio et al. (62), en otra investigación del año 2015 también consiguieron integrar catalizadores de MoS₂ y un catalizador de Ni-Mo en fotocátodos de Cu₂O. Las fotocorrientes conseguidas fueron de -6,3 mA·cm⁻² a 0 V vs. ERH, lo que equivale a una *S_THE* del 7,7%. El MoS₂ fue capaz de aguantar condiciones muy básicas, con buenos resultados, lo cual supondría que, con una mayor investigación, podría llegar a reemplazar al Pt como catalizador para la REH.

4.2. *Heterojunctions* basadas en nitruros

Para aprovechar eficientemente la luz solar se pueden aplicar nitruros y oxinitruros como fotocatalizadores para la división del agua. Los orbitales 2p correspondientes al nitrógeno en nitruros tienen mayor energía que los orbitales análogos del oxígeno en los óxidos metálicos. En consecuencia, para los nitruros se necesita una energía más baja para excitar electrones a la banda de conducción.

4.2.1. *Heterojunctions* basadas en C₃N₄

El nitruro de carbono gráfico (g-C₃N₄) es el alótropo más estable del nitruro de carbono y ha despertado el interés de los científicos estos últimos años por sus ventajas para la reacción de evolución del hidrógeno. El g-C₃N₄ posee un *band gap* capaz de aprovechar la región visible (2,7 eV), y una posición de BC suficientemente negativa para la generación de H₂ a través de la reducción de protones. Además, es de bajo coste y tiene una resistencia excepcional a la fotocorrosión debido a los fuertes enlaces covalentes entre los átomos de carbono y nitrógeno (63). Desafortunadamente, la aplicación del g-C₃N₄ en la fotocatálisis es limitada debido a su baja área superficial específica y a la alta tasa de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados (64). Sin embargo, la combinación de g-C₃N₄ con otros semiconductores puede aumentar el rendimiento fotocatalítico, promoviendo la separación efectiva de los portadores de carga, aumentando el área superficial específica y mejorando la capacidad de utilización de la luz visible.

Wu et al. (65), en 2015, demostraron que la *heterojunction* Ag₂O/g-C₃N₄ podía generar 274 veces más hidrógeno que el g-C₃N₄ puro. Esto parece ser debido a una mejor separación de los portadores de carga, mejorando así en gran medida la actividad fotocatalítica y la fotoestabilidad.

Xiang et al. (66), en 2011, sintetizaron *heterojunctions* de g-C₃N₄/grafeno y lograron una generación de H₂ de 451 μmol·h⁻¹, lo que supone una mejora de 3,07 veces en la producción de H₂ bajo luz visible de esta *heterojunction* con respecto al g-C₃N₄ solo.

Yan et al. (67), en 2011, encontraron que el porcentaje en peso de g-C₃N₄ en una *heterojunction* g-C₃N₄/TiO₂ era un factor determinante en la producción de H₂, observándose que la estructura con un

50% de g-C₃N₄ en peso duplicaba la generación de H₂ en comparación con C₃N₄ puro bajo irradiación visible debido a la eficiente separación de pares electrón/hueco.

Zang et al. (68), en 2014 reportaron *heterojunctions* de TiO₂ brookita/g-C₃N₄ que exhibieron una buena actividad fotocatalítica para la degradación de naranja de metilo, aunque también pueden ser empleadas para oxidar As³⁺ y para *water splitting* bajo luz visible, con ayuda de aditivos de Pt. La velocidad de generación máxima de H₂ fue de 1058 μmol·g⁻¹·h⁻¹ (Figura 17).

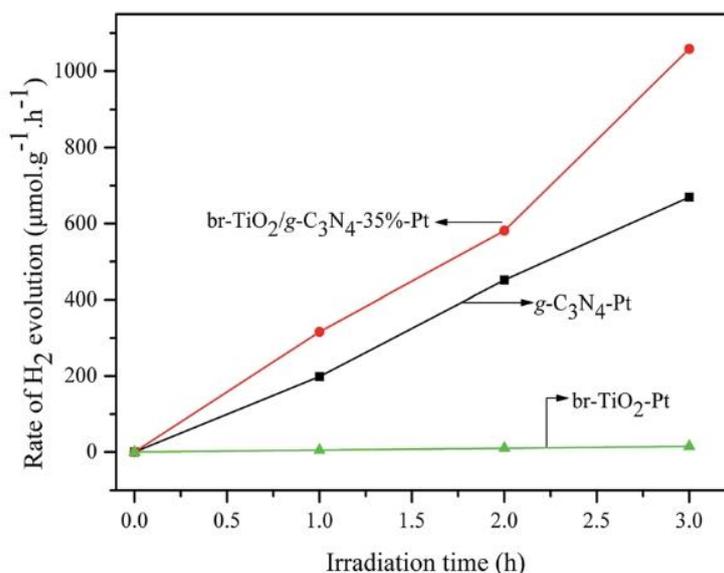


Figura 17. Velocidad de generación de H₂ para las distintas heterojunctions sintetizadas por Zang et al.

4.3. Otros fotocatalizadores

4.3.1. Heterojunctions basadas en Ag₃PO₄

Gracias a un trabajo de Yi et al. (69) de 2010 se supo que el Ag₃PO₄ produce una fotooxidación considerablemente alta bajo luz visible, aunque sufre problemas de estabilidad.

Desde entonces se ha intentado mejorar los resultados de esta primera investigación, sobre todo en aras de mejorar la mencionada baja estabilidad del semiconductor frente a la luz visible.

Por ejemplo, Hou et al. (70), en 2012, estudiaron diversas *heterojunctions* de AgX/Ag₃PO₄ (X= Cl, I, Br) que exhibieron una mejora de hasta cuatro veces para la oxidación del agua en comparación con los electrodos Ag₃PO₄ puros. Sin embargo, la estabilidad de los electrodos no mejoró significativamente. En el mismo trabajo también se fabricó una *heterojunction* de Ag₃PO₄/Ag/AgBr/RGO, que mostró fotocorriente mejorada con respecto a las otras *heterojunctions*, y también una mayor estabilidad. Las

causas de tales mejoras fueron la disminución de la posición de la BV del Ag_3PO_4 , originado por la adición de Ag/AgBr , así como la deslocalización de carga inducida por el *RGO*.

Lin et al. (71), en 2012, informaron de que una *heterojunction* de $\text{Ag}/\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_{1-x}/\text{ZnO}$ mostró una alta actividad para la oxidación del agua: $3,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,6 \text{ V}$ frente a un contraelectrodo Pt , además de una *IPCE* del 60% a 400 nm .

4.3.2. *Heterojunctions* basadas en SrTiO_3

Los métodos de dopaje mejoran la *QE* del SrTiO_3 en la región de luz visible (72).

Domen et al. (73) comprobaron en 2009 que el comportamiento fotocatalítico del SrTiO_3 para procesos de *water splitting* puede mejorarse significativamente mediante el dopaje con Al .

4.3.3. *Heterojunctions* basadas en CdS/CdSe

Mahapatra et al. (74), en 2010, aplicaron CdS/CdSe electrodepositado sobre un sustrato de níquel y añadieron azul de timol como sensibilizador al electrolito redox, reportando una *STHE* del 5% del electrodo CdS/CdSe , mientras que la eficiencia sin la adición del colorante fue del 4,42%. Esto se debe a un aumento en la densidad de las cargas libres (electrones), debido al colorante. La unión de estos dos materiales mejora sensiblemente la capacidad de generación de H_2 del CdS , que suele mostrar poca capacidad para la obtención de H_2 , pese a tener un *band gap* adecuado, de $2,4 \text{ eV}$.

Chi et al. (75), en 2010, reportaron el efecto que produce la temperatura de sinterización en el rendimiento fotoelectroquímico de un fotoelectrodo de TiO_2 sensibilizado con CdS/CdSe . A una temperatura de sinterización más alta ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) se puede favorecer tanto la oxidación, como la descomposición de los sensibilizadores. No obstante, una temperatura óptima ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) puede aumentar la cristalinidad del CdS y CdSe , con una consecuente mejora del transporte de carga adicional.

4.3.4. *Heterojunctions* basadas en Co_3O_4

Dang et al. (76), en 2014, reportaron una *heterojunction* de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ mesoporoso que mejoraba las capacidades fotocatalíticas del BiVO_4 , dado que las partículas de Co_3O_4 otorgan a la estructura una gran área de contacto, lo que facilita la transferencia de carga en la interfase, por una separación efectiva de los pares electrón/hueco.

4.4. Visión general de los resultados

La **Tabla 1** muestra, a modo de resumen, los datos esquematizados de las investigaciones citadas en el presente apartado de la memoria.

<i>Heterojunction</i>		Evolución de H ₂ o/y O ₂	<i>IPCE/STHE</i>	Densidad de fotocorriente (mA·cm ⁻²)	Ref
TiO ₂ /CdSe		-	-	-	(31)
Cu ₂ O/TiO ₂		-	-	-	(32)
Nanocristales	de	-	-	0,24 a 1 V vs. ERH	(33)
Cu ₂ O/nanotubos de TiO ₂					
TiO ₂ /SrTiO ₃		-	<i>IPCE</i> = 4,8% a 375 nm	-	(34)
WO ₃ /TiO ₂		-	-	-	(35)
BiOI/Nanotubos de TiO ₂		-	-	-	(36)
Nanopartículas	de	-	-	3,49 a 0,2 V vs. Ag/AgCl	(37)
TiSi ₂ /nanotubos de TiO ₂					
Fe ₂ O ₃ /FTO		-	<i>STHE</i> = 0,150% a 0,21 V vs. ERH	0,122 a 0,21 V vs. ERH	(38)
Fe ₂ O ₃ nanorods/grafeno/BiV _{1-x} Mo _x O ₄	en	-	<i>STHE</i> = 0,17% a 0,52 V vs. ERH	2 a 1 V vs ERH	(39)
IrO ₂ sobre α-Fe ₂ O ₃		-	-	3,75 a 1,23 V vs. ERH	(40)
α-Fe ₂ O ₃ /ZnFe ₂ O ₄		-	-	-	(41)
Nanoplacas de grafeno (GNP)/Fe ₂ O ₃		-	-	2,5 a 0,75 V vs. ECS	(42)
BiVO ₄ /WO ₃ (4 capas) /FTO		-	<i>IPCE</i> = 37% a 425 nm	-	(44)
BiVO ₄ /SnO ₂ /WO ₃		-	-	2,5 a 1.23 V vs. ERH	(45)
BiVO ₄ /TiO ₂		-	-	-	(46)
RGO/BiVO ₄ /TiO ₂		0,75 μmol·h ⁻¹ de H ₂	-	-	(46)
RGO/BiVO ₄		-	<i>IPCE</i> = 4% a 400 nm	0,1 vs. Ag/AgCl	(47)
Co-Pi/BiVO ₄ /nanorods WO ₃	de	47,8 μmol·h ⁻¹ ·cm ⁻² de H ₂ 23,6 μmol·h ⁻¹ ·cm ⁻² de O ₂	-	3,2 a 1.23 V vs. ERH	(48)
Co-Pi/BiVO ₄ /ZnO		-	-	3 a 1,2 V vs. ERH	(49)
FeOOH–NiOOH/(W, Mo)-BiVO ₄ /Nanoestructura helicoidal de WO ₃		-	<i>IPCE</i> = 95% a 420 nm	5,35 a 1,23 V vs. ERH	(50)
FeOOH, acoplado a fotoánodos de BiVO ₄	a	-	-	1 a 0,5 V vs. ERH	(52)
FeOOH como NiOOH de doble capa, en electrodos de BiVO ₄ porosos	de	-	-	2,73 a 0,6 V vs. ERH	(22)

<i>Heterojunction</i>	Evolución de H ₂ o/y O ₂	<i>IPCE/STHE</i>	Densidad de fotocorriente (mA·cm ⁻²)	Ref
Co-Pi sobre electrodos de α-Fe ₂ O ₃	-	-	3 a 1,23 vs. ERH	(53)
Co-Pi/WO ₃	1,8 μmol·h ⁻¹ de O ₂ .	-	-	(54)
WO ₃ /Fe ₂ O ₃	-	-	-	(56)
Al ₂ O ₃ /WO ₃	-	-	-	(57)
PtO _x /WO ₃	-	<i>IPCE</i> = 14,4% a 420 nm, con RuO ₂ como cocatalizador	-	(58)
Cu ₂ O/ZnO/Al ₂ O ₃ /TiO ₂ /Pt	-	-	-7,6 a 0 V vs. ERH	(59)
Nanocables de Cu ₂ O/NiO _x /nanoesferas de WO ₃	-	-	-4,98 a -0,33 V vs. ENH	(60)
Cu ₂ O/n-AZO/TiO ₂ /MoS _{2+x}	-	-	-5,7 a 0 V vs. ERH	(61)
Catalizadores de MoS ₂ y un catalizador de Ni-Mo en Cu ₂ O	-	<i>STHE</i> = 7,7%	-6,3 a 0 V vs. ERH	(62)
Ag ₂ O/g-C ₃ N ₄	-	-	-	(65)
g-C ₃ N ₄ /grafeno	451 μmol·h ⁻¹ de H ₂	-	-	(66)
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	-	-	-	(67)
TiO ₂ brookita/g-C ₃ N ₄	1058 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹ de H ₂	-	-	(68)
AgX/Ag ₃ PO ₄ (X= Cl, I, Br)	-	-	-	(70)
Ag ₃ PO ₄ /Ag/AgBr/RGO	-	-	-	(70)
Ag/Ag ₃ (PO ₄) _{1-x} /ZnO	-	<i>IPCE</i> = 60% a 400 nm	3,1 a 0,6 V vs. CE de Pt	(71)
SrTiO ₃ dopado con Al	-	-	-	(73)
CdS/CdSe sobre Ni	-	<i>STHE</i> = 5% con azul de timol de cocatalizador	-	(74)
TiO ₂ sensibilizado con CdS/CdSe	-	-	-	(75)
Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ mesoporoso	-	-	-	(76)

Tabla1. Tabla elaborada a partir de los datos reportados en las investigaciones citadas con anterioridad en el presente apartado de la memoria.

5. Conclusiones

Debido a la situación excepcional causada por la crisis sanitaria, no se pudo llevar a cabo de manera efectiva el procedimiento experimental ni la caracterización posterior de los materiales que se pretendían sintetizar. Así pues, se ofrecen una serie de conclusiones extraídas de lo investigado de manera teórica en esta memoria:

- La estructura y el *band gap* de una *heterojunction* influyen de forma decisiva en la actividad fotocatalítica y su optimización conduce a unos mejores resultados.
- Las *heterojunctions* que utilizan materiales carbonosos deben estudiarse mucho más en detalle, pues presentan propiedades muy interesantes para procesos de *water splitting*.
- El desarrollo futuro de materiales para procesos de *water splitting* debe centrarse en el desarrollo de electrodos con bordes de banda que coincidan con los potenciales redox del agua y con alta actividad de transferencia de carga bajo irradiación de luz visible, mientras se mantiene la estabilidad química y física de los materiales que conforman el electrodo.
- Aunque no se hayan obtenido aún estructuras comercialmente viables para producir H₂ mediante *water splitting*, en los últimos 10 años se ha producido una mejora más que notable en los resultados de las investigaciones en este campo.

6. Bibliografía

1. Afroz K, Moniruddin M, Bakranov N, Kudaibergenov S, Nuraje N. A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials. *J Mater Chem A* [Internet]. 2018;6(44):21696–718. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C8TA04165B>
2. Xu R, Wiesner TF. Dynamic model of a solar thermochemical water-splitting reactor with integrated energy collection and storage. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2012;37(3):2210–23. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.053>
3. Fajrina N, Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2019;44(2):540–77. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>
4. Yuan Y, Lv J, Jiang X, Li Z, Yu T, Zou Z, et al. Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO₃. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2007;91(9):4–7. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.2778631>
5. Takanabe K. Solar Water Splitting Using Semiconductor Photocatalyst Powders. In: Tüysüz H, Chan CK, editors. *Solar Energy for Fuels* [Internet]. Springer; 2015. p. 73–103. Available from: http://link.springer.com/10.1007/128_2015_646
6. Acar C, Dincer I. A review and evaluation of photoelectrode coating materials and methods for photoelectrochemical hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2016;41(19):7950–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.160>
7. Laboratory NRE. Best Research-Cell Efficiency Chart [Internet]. 2020. p. 1. Available from: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
8. Shi Z, Wen X, Guan Z, Cao D, Luo W, Zou Z. Recent progress in photoelectrochemical water splitting for solar hydrogen production. *Ann Phys (N Y)* [Internet]. 2015;358:236–47. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.aop.2015.04.005>
9. Choudhary S, Upadhyay S, Kumar P, Singh N, Satsangi VR, Shrivastav R, et al. Nanostructured bilayered thin films in photoelectrochemical water splitting - A review. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2012;37(24):18713–30. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.028>
10. Jang JS, Kim HG, Lee JS. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catal Today* [Internet]. 2012;185(1):270–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008>
11. Nasir SNFM, Ullah H, Ebadi M, Tahir AA, Sagu JS, Mat Teridi MA. New Insights into Se/BiVO₄ Heterostructure for Photoelectrochemical Water Splitting: A Combined Experimental and DFT Study. *J Phys Chem C* [Internet]. 2017;121(11):6218–28. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01149>
12. Moniz SJA, Shevlin SA, Martin DJ, Guo Z-X, Tang J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2015;8(3):731–59. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4EE03271C>
13. Li Q, Ma X, Liu H, Chen Z, Chen H, Chu S. Self-Organized Growth of Two-Dimensional GaTe Nanosheet on ZnO Nanowires for Heterojunctional Water Splitting Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2017;9(22):18836–44. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04199>

14. Jafari T, Moharreri E, Amin AS, Miao R, Song W, Suib SL. Photocatalytic water splitting - The untamed dream: A review of recent advances. *Molecules* [Internet]. 2016;21(7):900. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules21070900>
15. Yoneyama H, Sakamoto H, Tamura H. A Photo-electrochemical cell with production of hydrogen and oxygen by a cell reaction. *Electrochim Acta* [Internet]. 1975 May;20(5):341–5. Available from: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)90016-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)90016-X)
16. Kainthla RC, Zelenay B, Bockris JO. Significant Efficiency Increase in Self-Driven Photoelectrochemical Cell for Water Photoelectrolysis. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1987;134(4):841. Available from: <https://doi.org/10.1149/1.2100583>
17. McKone JR, Warren EL, Bierman MJ, Boettcher SW, Brunschwig BS, Lewis NS, et al. Evaluation of Pt, Ni, and Ni–Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2011;4(9):3573. Available from: <https://doi.org/10.1039/C1EE01488A>
18. Boettcher SW, Warren EL, Putnam MC, Santori EA, Turner-Evans D, Kelzenberg MD, et al. Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Using Si Microwire Arrays. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2011 Feb 9;133(5):1216–9. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja108801m>
19. Ong W-J, Tan L-L, Ng YH, Yong S-T, Chai S-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem Rev* [Internet]. 2016;116(12):7159–329. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>
20. Li X, Yu J, Jaroniec M. Hierarchical photocatalysts. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2016;45(9):2603–36. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5CS00838G>
21. Ortega Méndez JA, López CR, Pulido Melián E, González Díaz O, Doña Rodríguez JM, Fernández Hevia D, et al. Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2014 Apr;147:439–52. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.029>
22. Kim TW, Choi K-S. Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. *Science* (80-) [Internet]. 2014 Feb 28;343(6174):990–4. Available from: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1246913>
23. Vayssieres L, Guo J, Nordgren J. Aqueous Chemical Growth of α -Fe₂O₃- α -Cr₂O₃ Nanocomposite Thin Films. *J Nanosci Nanotechnol* [Internet]. 2001;1(4):385–8. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2001.055>
24. Majeed I, Nadeem MA, Al-Oufi M, Nadeem MA, Waterhouse GIN, Badshah A, et al. On the role of metal particle size and surface coverage for photo-catalytic hydrogen production: A case study of the Au/CdS system. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2016 Mar;182:266–76. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.039>
25. Sreethawong T, Yoshikawa S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts. *Catal Commun* [Internet]. 2005 Oct;6(10):661–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.06.004>
26. Walsh A, Watson GW. The origin of the stereochemically active Pb(II) lone pair: DFT calculations on PbO and PbS. *J Solid State Chem* [Internet]. 2005 May;178(5):1422–8. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.01.030>
27. Walsh A, Watson GW. Electronic structures of rocksalt, litharge, and herzenbergite SnO by density functional theory. *Phys Rev B* [Internet]. 2004 Dec 13;70(23):235114. Available from: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.235114>

28. Long, Cai, Kisch H. Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄. *J Phys Chem C* [Internet]. 2008;112(2):548–54. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp075605x>
29. Sayama K, Nomura A, Zou Z, Abe R, Abe Y, Arakawa H. Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO₄ film electrodes under visible light. *Chem Commun* [Internet]. 2003;(23):2908. Available from: <https://doi.org/10.1039/B310428A>
30. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* [Internet]. 1972 Jul;238(5358):37–8. Available from: <https://doi.org/10.1038/238037a0>
31. Liu D, Kamat P V. Photoelectrochemical behavior of thin cadmium selenide and coupled titania/cadmium selenide semiconductor films. *J Phys Chem* [Internet]. 1993;97(41):10769–73. Available from: <https://doi.org/10.1021/j100143a041>
32. Siripala W, Ivanovskaya A, Jaramillo TF, Baeck SH, McFarland EW. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. *Sol Energy Mater Sol Cells* [Internet]. 2003;77(3):229–37. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00343-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00343-4)
33. Hou Y, Li XY, Zhao QD, Quan X, Chen GH. Fabrication of Cu₂O/TiO₂ nanotube heterojunction arrays and investigation of its photoelectrochemical behavior. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2009;95(9):2–5. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.3224181>
34. Zhang J, Bang JH, Tang C, Kamat P V. Tailored TiO₂-SrTiO₃ heterostructure nanotube arrays for improved photoelectrochemical performance. *ACS Nano* [Internet]. 2010;4(1):387–95. Available from: <https://doi.org/10.1021/nn901087c>
35. Wang J, Han Y, Feng M, Chen J, Li X, Zhang S. Preparation and photoelectrochemical characterization of WO₃/TiO₂ nanotube array electrode. *J Mater Sci* [Internet]. 2011;46(2):416–21. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4863-z>
36. Dai G, Yu J, Liu G. Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p-n junction BiOI/TiO₂ nanotube arrays. *J Phys Chem C* [Internet]. 2011;115(15):7339–46. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp200788n>
37. Banerjee S, Mohapatra SK, Misra M. Water photooxidation by TiSi₂-TiO₂ nanotubes. *J Phys Chem C* [Internet]. 2011;115(25):12643–9. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp106879p>
38. Siverio GS. Energía sostenible: descomposición fotoelectrocatalítica del agua, “water splitting”, mediante luz solar. *ULL*. 2019;1–50.
39. Hou Y, Zuo F, Dagg A, Feng P. Visible light-driven α -Fe₂O₃ nanorod/graphene/BiV_{1-x}MoxO₄ core/shell heterojunction array for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett* [Internet]. 2012;12(12):6464–73. Available from: <https://doi.org/10.1021/nl303961c>
40. Tilley SD, Cornuz M, Sivula K, Grätzel M. Light-Induced Water Splitting with Hematite: Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2010 Aug 23;49(36):6405–8. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201003110>
41. McDonald KJ, Choi K-S. Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃/ZnFe₂O₄ Composite Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation. *Chem Mater*. 2011 Nov 8;23(21):4863–9.
42. Rai S, Ikram A, Sahai S, Dass S, Shrivastav R, Satsangi VR. Morphological, optical and photoelectrochemical properties of Fe₂O₃-GNP composite thin films. *RSC Adv* [Internet]. 2014;4(34):17671–9. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3RA46840B>
43. Walsh A, Yan Y, Huda MN, Al-Jassim MM, Wei S-H. Band Edge Electronic Structure of BiVO₄:

- Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. *Chem Mater* [Internet]. 2009;21(3):547–51. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm802894z>
44. Hong SJ, Lee S, Jang JS, Lee JS. Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2011;4(5):1781–7. Available from: <https://doi.org/10.1039/C0EE00743A>
 45. Saito R, Miseki Y, Sayama K. Highly efficient photoelectrochemical water splitting using a thin film photoanode of BiVO₄/SnO₂/WO₃ multi-composite in a carbonate electrolyte. *Chem Commun* [Internet]. 2012;48(32):3833–5. Available from: <https://doi.org/10.1039/C2CC30713H>
 46. Xie M, Fu X, Jing L, Luan P, Feng Y, Fu H. Long-Lived, Visible-Light-Excited Charge Carriers of TiO₂/BiVO₄ Nanocomposites and their Unexpected Photoactivity for Water Splitting. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2014 Apr;4(5):4–9. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201300995>
 47. Ng YH, Iwase A, Kudo A, Amal R. Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *J Phys Chem Lett* [Internet]. 2010 Sep 2;1(17):2607–12. Available from: <https://doi.org/10.1021/jz100978u>
 48. Pilli SK, Deutsch TG, Furtak TE, Brown LD, Turner JA, Herring AM. BiVO₄/CuWO₄ heterojunction photoanodes for efficient solar driven water oxidation. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2013;15(9):3273–8. Available from: <https://doi.org/10.1039/C2CP44577H>
 49. Moniz SJA, Zhu J, Tang J. 1D Co-Pi Modified BiVO₄/ZnO Junction Cascade for Efficient Photoelectrochemical Water Cleavage. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2014 Jul;4(10):1–8. Available from: <https://doi.org/10.1002/aenm.201301590>
 50. Shi X, Choi IY, Zhang K, Kwon J, Kim DY, Lee JK, et al. Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. *Nat Commun* [Internet]. 2014;5:1–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5775>
 51. Gerken JB, McAlpin JG, Chen JYC, Rigsby ML, Casey WH, Britt RD, et al. Electrochemical Water Oxidation with Cobalt-Based Electrocatalysts from pH 0–14: The Thermodynamic Basis for Catalyst Structure, Stability, and Activity. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2011 Sep 14;133(36):14431–42. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja205647m>
 52. Seabold JA, Choi K-S. Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2012 Feb 20;134(4):2186–92. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja209001d>
 53. Zhong DK, Cornuz M, Sivula K, Grätzel M, Gamelin DR. Photo-assisted electrodeposition of cobalt–phosphate (Co–Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2011;4(5):1759–64. Available from: <https://doi.org/10.1039/C1EE01034D>
 54. Seabold JA, Choi K-S. Effect of a Cobalt-Based Oxygen Evolution Catalyst on the Stability and the Selectivity of Photo-Oxidation Reactions of a WO₃ Photoanode. *Chem Mater* [Internet]. 2011 Mar 8;23(5):1105–12. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm1019469>
 55. Liu X, Wang F, Wang Q. Nanostructure-based WO₃ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2012;14(22):7894–911. Available from: <https://doi.org/10.1039/C2CP40976C>
 56. Sivula K, Formal F Le, Grätzel M. WO₃–Fe₂O₃ Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach. *Chem Mater* [Internet]. 2009 Jul 14;21(13):2862–7. Available from:

<https://doi.org/10.1021/cm900565a>

57. Kim W, Tachikawa T, Monllor-Satoca D, Kim H, Majima T, Choi W. Promoting water photooxidation on transparent WO₃ thin films using an alumina overlayer. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2013;6(12):3732–9. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3EE42151A>
58. Ma SSK, Maeda K, Abe R, Domen K. Visible-light-driven nonsacrificial water oxidation over tungsten trioxide powder modified with two different cocatalysts. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2012;5(8):8390–7. Available from: <https://doi.org/10.1039/C2EE21801A>
59. Paracchino A, Laporte V, Sivula K, Grätzel M, Thimsen E. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat Mater* [Internet]. 2011;10(6):456–61. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3017>
60. Lin C-Y, Lai Y-H, Mersch D, Reisner E. Cu₂O|NiOx nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting. *Chem Sci* [Internet]. 2012;3(12):3482–7. Available from: <https://doi.org/10.1039/C2SC20874A>
61. Morales-Guio CG, Tilley SD, Vrubel H, Grätzel M, Hu X. Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst. *Nat Commun* [Internet]. 2014;5(1):1–8. Available from: <https://doi.org/10.1038/ncomms4059>
62. Morales-Guio CG, Liardet L, Mayer MT, Tilley SD, Grätzel M, Hu X. Photoelectrochemical hydrogen production in alkaline solutions using Cu₂O coated with earth-abundant hydrogen evolution catalysts. *Angew Chemie - Int Ed* [Internet]. 2015;54(2):664–7. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201410569>
63. Liu J, Zhang T, Wang Z, Dawson G, Chen W. Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *J Mater Chem* [Internet]. 2011;21(38):14398–401. Available from: <https://doi.org/10.1039/C1JM12620B>
64. Patnaik S, Martha S, Parida KM. An overview of the structural, textural and morphological modulations of g-C₃N₄ towards photocatalytic hydrogen production. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(52):46929–51. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA26702A>
65. Wu M, Yan J-M, Zhang X-W, Zhao M, Jiang Q. Ag₂O modified g-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. *J Mater Chem A* [Internet]. 2015;3(30):15710–4. Available from: <https://doi.org/10.1039/C5TA03358F>
66. Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂ -Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *J Phys Chem C* [Internet]. 2011 Apr 21;115(15):7355–63. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp200953k>
67. Yan H, Yang H. TiO₂-g-C₃N₄ composite materials for photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. *J Alloys Compd* [Internet]. 2011;509(4):26–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.201>
68. Zang Y, Li L, Xu Y, Zuo Y, Li G. Hybridization of brookite TiO₂ with g-C₃N₄: A visible-light-driven photocatalyst for As³⁺ oxidation, MO degradation and water splitting for hydrogen evolution. *J Mater Chem A* [Internet]. 2014;2(38):15774–80. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4TA02082K>
69. Yi Z, Ye J, Kikugawa N, Kako T, Ouyang S, Stuart-Williams H, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nat Mater* [Internet]. 2010;9(7):559–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2780>
70. Hou Y, Zuo F, Ma Q, Wang C, Bartels L, Feng P. Ag₃PO₄ oxygen evolution photocatalyst

- employing synergistic action of Ag/AgBr nanoparticles and graphene sheets. *J Phys Chem C* [Internet]. 2012;116(38):20132–9. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp303219j>
71. Lin Y-G, Hsu Y-K, Chen Y-C, Wang S-B, Miller JT, Chen L-C, et al. Plasmonic Ag@Ag₃(PO₄)_{1-x} nanoparticle photosensitized ZnO nanorod-array photoanodes for water oxidation. *Energy Environ Sci*. 2012;5(10):8917–22.
 72. Asai R, Nemoto H, Jia Q, Saito K, Iwase A, Kudo A. A visible light responsive rhodium and antimony-codoped SrTiO₃ powdered photocatalyst loaded with an IrO₂ cocatalyst for solar water splitting. *Chem Commun* [Internet]. 2014;50(19):2543–6. Available from: <https://doi.org/10.1039/C3CC49279F>
 73. Takata T, Domen K. Defect Engineering of Photocatalysts by Doping of Aliovalent Metal Cations for Efficient Water Splitting. *J Phys Chem C* [Internet]. 2009 Nov 12;113(45):19386–8. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp908621e>
 74. Mahapatra PK, Panda BB. Dye sensitization of photoelectrochemical (PEC) cell using electrodeposited n-CdS and mixed CdS-CdSe thin film. *Chalcogenide Lett* [Internet]. 2010;7(7):477–83. Available from: http://www.chalcogen.ro/477_Mahapatra.pdf
 75. Chi C-F, Liao S-Y, Lee Y-L. The heat annealing effect on the performance of CdS/CdSe-sensitized TiO₂ photoelectrodes in photochemical hydrogen generation. *Nanotechnology* [Internet]. 2010;21(2):025202. Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/2/025202>
 76. Dang X, Zhang X, Dong X, Ruan W, Ma H, Xue M. The p–n heterojunction with porous BiVO₄ framework and well-distributed Co₃O₄ as a super visible-light-driven photocatalyst. *RSC Adv* [Internet]. 2014;4(97):54655–61. Available from: <https://doi.org/10.1039/C4RA11417E>