

*ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACION. SANTANDER*

Fotoánodos multicapa de $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3/\text{CaTiO}_3$ decorados con Ni para la electrólisis del agua asistida con luz visible

TRABAJO FIN DE MÁSTER (TFM)

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA POR LA
UNIVERSIDAD DE CANTABRIA Y LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS
VASCO/EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

Alumno: Sara Crespo Álvarez

Fecha: 15/10/2024

Firma:

Directores: Jonathan Albo Sánchez

Curso Académico: 2024/25

Iván Merino García

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mis directores, Jonathan e Iván, por su orientación y apoyo a lo largo de este trabajo.

También me gustaría expresar mi gratitud a los miembros del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria.

Agradezco también a mis compañeros de la universidad, ya que su compañía hace que los momentos en el laboratorio sean mucho más entretenidos.

Por último, quiero dar las gracias a mi familia y amigos por su amor, comprensión y por estar siempre a mi lado en los momentos más difíciles.

ÍNDICE

1.	Introducción.....	1
1.1.	El hidrógeno como vector energético	1
1.2.	Fotoelectrocatalisis.....	3
1.3.	Configuración de reactores PEC	4
1.4.	Fotoánodos multicapa para una eficiencia mejorada	7
2.	Objetivos.....	9
3.	Metodología.....	10
3.1.	Materiales	10
3.2.	Fabricación de los fotoánodos.....	10
3.2.1.	Preparación de tintas.....	10
3.2.2.	Deposición automatizada.....	10
3.3.	Descripción del Sistema experimental.....	12
3.3.1.	Caracterización PEC.....	12
3.3.2.	Electrolizador: Producción de H ₂ en continuo	13
4.	Resultados.....	15
4.1.	Caracterización PEC	15
4.1.1.	Efecto de la carga de Ni.....	16
4.1.2.	Efecto de la estructura de la capa de Ni.....	17
4.1.3.	Efecto de la densidad de corriente aplicada.....	19
4.2.	Producción de H ₂ en continuo.....	20
5.	Conclusiones.....	22
6.	Trabajo futuro	24
7.	Nomenclatura	25
8.	Bibliografía.....	26

Anexo I – Publicación científica.....	30
Anexo II – Difusión de resultados en congresos	31

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de la producción de H ₂ según la tecnología (International Energy Agency, 2023).	1
Figura 2. Esquema del mecanismo fotoelectrocatalítico en medio acuoso (Alulema-Pullupaxi y cols., 2021).	3
Figura 3. Reactor de dos compartimentos (McMichael y cols., 2021).....	4
Figura 4. Esquema de las distintas configuraciones PEC (Abarca y cols., 2023).	5
Figura 5. Configuración de iluminación posterior y frontal del fotoánodo (Abarca y cols., 2024).	6
Figura 6. Equipo automático de spray pirólisis a) Distribución de las capas y cargas, b) Condiciones de trabajo: altura, distancia de paso y caudal de tinta.....	11
Figura 7. Planta experimental.	12
Figura 8. Reactor tipo filtro-prensa utilizado para la caracterización PEC	13
Figura 9. Resultados de diferentes electrodos: a) Resultados de CP, b) LSV y c) EIS	15
Figura 10. Resultados para CWBN0.5 y CWBN1: a) Resultados de CP, b) LSV y c) EIS	17
Figura 11. Resultados para CWBN0.5 y CWBN0.5M: a) Resultados de CP, y b) EIS	18
Figura 12. Resultados para CWBN0.5M y CB: a) Resultados de CP, y b) EIS	19
Figura 13. Resultados de CP para CWBN0.5 a -100 y -200 mA cm ⁻²	20

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Codificación de muestras para las distintas configuraciones de fotoánodos. . 11

Tabla 2. Resultados de la eficiencia de diferentes electrodos en las mismas condiciones.
..... 21

RESUMEN

La producción de hidrógeno (H_2) a partir de la electrólisis del agua mediante métodos fotoelectroquímicos (PEC) ha cobrado relevancia en la búsqueda de vectores energéticos sostenibles generados a partir de energías renovables. La configuración más simple en sistemas PEC es la de fotoánodo-cátodo a oscuras, ya que las reacciones de oxidación y reducción ocurren en superficies diferentes y el fotoánodo proporciona un potencial adicional negativo al cátodo para la reacción de evolución de H_2 (HER), al convertir la luz incidente en electrones. El uso de Níquel (Ni) en fotoánodos integrados en sistemas PEC permite facilitar la transferencia de electrones y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Este trabajo investiga la fabricación de fotoánodos multicapa, que incorporan $CaTiO_3$, WO_3 , $BiVO_4$ y Ni, dando continuidad a estudios previos del grupo en el desarrollo de fotoánodos basados en $CaTiO_3/BiVO_4$ y $BiVO_4/WO_3$, los cuales demostraron mejoras en la actividad PEC en función de la carga de material y la configuración del fotoelectrodo. El objetivo de este trabajo es optimizar la fabricación de estos fotoánodos innovadores mediante una técnica automatizada de spray pirólisis, mejorando la absorción de luz visible y la separación de cargas para aumentar la eficiencia en la producción de H_2 en continuo mediante un electrolizador foto-asistido.

La fabricación de los electrodos comienza con la deposición de una primera capa de $CaTiO_3$, que funciona como capa extractora de electrones. Tras ello, se aplica una capa de WO_3 , con alta conductividad electrónica y capacidad para actuar como fotocatalizador en reacciones de oxidación. Posteriormente, se incorpora una capa de $BiVO_4$, eficaz en la absorción de luz visible. Finalmente, se agrega una capa de Ni ($0,5 - 1 \text{ mg cm}^{-2}$) con dos configuraciones diferentes, en una estructura de capa por capa y en otra de mezcla física de Ni con $BiVO_4$. Se lleva a cabo la caracterización PEC de los fotoánodos realizando análisis de Cronopotenciometría (CP) a una densidad de corriente constante de -100 mA cm^{-2} , Voltametría Lineal (LSV) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en un reactor de tipo filtro-prensa iluminado con luz visible (1 sol), con un electrolito de $0,5 \text{ M KHCO}_3$ y una placa de titanio platinizada como cátodo a oscuras. Posteriormente, se evalúa el funcionamiento de los fotoánodos en la producción de H_2 en el cátodo a partir de la electrólisis del agua.

Los resultados de caracterización muestran que el uso del fotoánodo iluminado de $CaTiO_3/WO_3/BiVO_4/Ni$ con una carga de Ni de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$, resultó en un voltaje de cátodo de $-1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, lo que implica una disminución en comparación con el electrodo a oscuras. En las pruebas de EIS se observa que la incorporación de una capa adicional de Ni aumenta la resistencia a la transferencia de carga, posiblemente debido a un aumento en el espesor del fotoánodo. Con respecto al efecto de la carga de Ni, los análisis de LSV demostraron que el electrodo con una carga de Ni de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ permite alcanzar densidades de corriente más altas en comparación con el de 1 mg cm^{-2} para un mismo potencial seleccionado de $-1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, en parte explicado por un efecto pantalla que da lugar a una disminución de los electrones generados por los fotones incidentes. El fotoelectrodo con la última capa con mezcla física de $BiVO_4-Ni$ muestra en los análisis de CP el menor voltaje requerido en el cátodo ($-1,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) en comparación con los electrodos de $CaTiO_3/BiVO_4$ y $CaTiO_3/WO_3/BiVO_4$, que muestran voltajes de $-1,4 \text{ V}$ y $-1,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, respectivamente. Este fotoánodo permite alcanzar una mayor Eficiencia Energética ($EE = 32,5 \%$), en comparación con la EE obtenida a oscuras ($28,3\%$).

Los resultados muestran que los fotoánodos multicapa optimizados permiten mejorar la EE en la producción de H_2 , abriendo oportunidades para futuras investigaciones en la aplicación de estos fotoánodos en la fotoelectroreducción de CO_2 .

ABSTRACT

The production of hydrogen (H_2) through water electrolysis using photoelectrochemical (PEC) methods has gained importance in the search for sustainable energy vectors generated from renewable sources. The simplest configuration in PEC systems is the photoanode-dark cathode setup, where oxidation and reduction reactions take place on separate surfaces, and the photoanode provides an additional negative potential to the cathode for the hydrogen evolution reaction (HER) by converting incident light into electrons. The use of Nickel (Ni) in photoanodes integrated into PEC systems facilitates electron transfer and the oxygen evolution reaction (OER). This work investigates the fabrication of multilayer photoanodes incorporating $CaTiO_3$, WO_3 , $BiVO_4$, and Ni, expanding upon previous studies by the group on the development of $CaTiO_3/BiVO_4$ and $BiVO_4/WO_3$ -based photoanodes, which demonstrated enhanced PEC activity depending on material loading and photoelectrode configuration. The aim of this work is to optimize the fabrication of these innovative photoanodes using an automated spray pyrolysis technique, improving visible light absorption and charge separation to increase efficiency in continuous H_2 production using a photo-assisted electrolyzer.

The electrode fabrication begins with the deposition of a base layer of $CaTiO_3$, which acts as an electron extraction layer. This is followed by a layer of WO_3 , known for its high electronic conductivity and ability to act as a photocatalyst in oxidation reactions. Next, a layer of $BiVO_4$, effective in visible light absorption, is incorporated. Finally, a Ni layer ($0.5 - 1 \text{ mg cm}^{-2}$) is added in two different configurations: layer-by-layer and a physical mixture with $BiVO_4$, to provide conductivity and enhance the OER. The PEC characterization of the photoanodes is conducted using Chronopotentiometry (CP) at a constant current density of -100 mA cm^{-2} , Linear Sweep Voltammetry (LSV), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in a filter-press reactor illuminated with visible light (1 sun), using a 0.5 M KHCO_3 electrolyte and a platinized titanium plate as a dark cathode.

The characterization results show that the illuminated $CaTiO_3/WO_3/BiVO_4/Ni$ photoanode with a Ni loading of 0.5 mg cm^{-2} resulted in a cathode voltage of $-1.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, representing a reduction compared to the dark electrode. EIS tests indicate that adding an additional Ni layer increases charge transfer resistance, likely due to the increased photoanode thickness. Regarding Ni loading, LSV analyses demonstrated that the electrode with 0.5 mg cm^{-2} of Ni achieved higher current densities compared to the 1 mg cm^{-2} electrode at the same selected potential of $-1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, partially explained by a shielding effect reducing electron generation by incident photons. The photoelectrode with a final $BiVO_4$ -Ni physical mixture layer showed the lowest cathode voltage ($-1.17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) in CP analysis, compared to $CaTiO_3/BiVO_4$ and $CaTiO_3/WO_3/BiVO_4$ electrodes, which exhibited voltages of -1.4 V and $-1.6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, respectively. This photoanode achieved a higher Energy Efficiency (EE = 32.5%) compared to the EE in the dark (28.3%).

The results show that the optimized multilayer photoanodes enhance energy efficiency (EE) in H_2 production, paving the way for future research into the application of these photoanodes in the photoelectroreduction of CO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

Las proyecciones sobre el consumo energético global indican que las emisiones de carbono seguirán aumentando a menos que se implementen cambios significativos en la producción y el uso de la energía. Esta transformación viene dada por la necesidad de reducir la dependencia de los combustibles fósiles y avanzar hacia soluciones energéticas más limpias y sostenibles (Alivand y cols., 2020).

En este contexto, el hidrógeno (H_2) surge como una alternativa prometedora para reducir las emisiones de carbono, especialmente en sectores difíciles de descarbonizar, como la industria pesada y el transporte (International Energy Agency, 2023). Se trata de un elemento versátil, que ofrece una solución limpia al quemarse produciendo únicamente agua como subproducto. En particular, el H_2 puede ser utilizado en celdas de combustible para vehículos, proporcionando una alternativa efectiva a los vehículos eléctricos con baterías, especialmente en el transporte de larga distancia, donde el peso y la autonomía de las baterías presentan desafíos importantes.

Sin embargo, la producción de H_2 enfrenta desafíos significativos, ya que actualmente aproximadamente el 95% del suministro mundial se obtiene a partir del reformado de combustibles fósiles, principalmente procedente de gas natural y carbón como se muestra en la Figura 1 (Wu y cols., 2021).

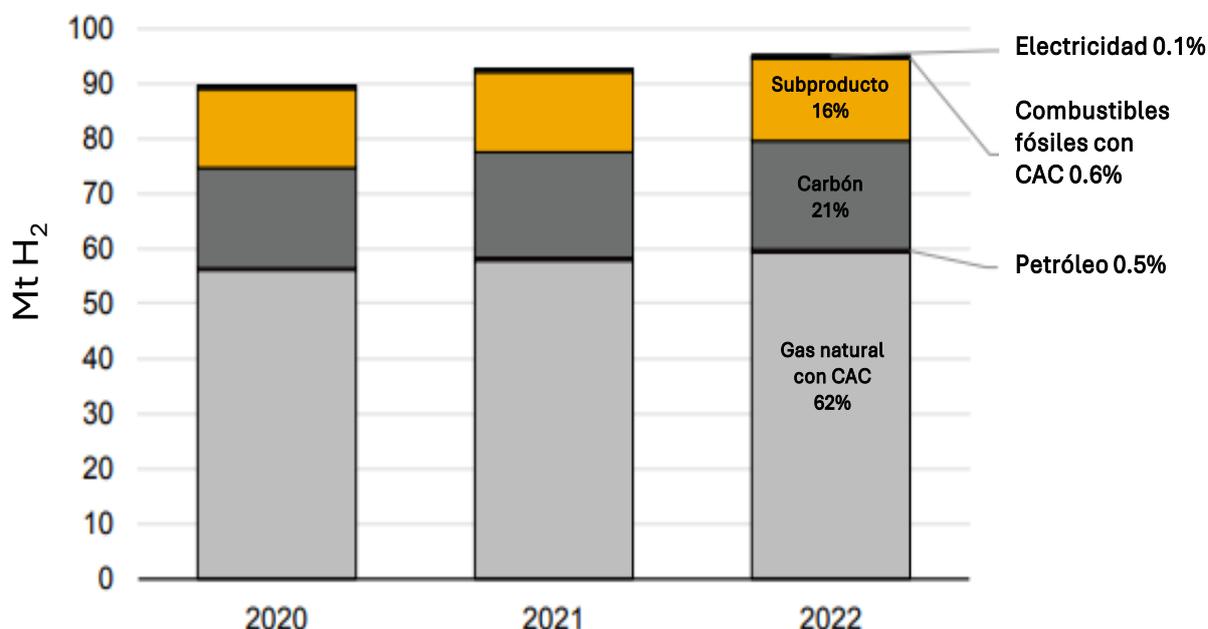


Figura 1. Evolución de la producción de H_2 según la tecnología (International Energy Agency, 2023).

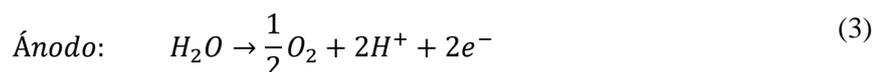
Aunque estos métodos son económicamente viables, su principal limitación reside en que son intensivos en energía y resultan en la emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2), lo que contrarresta los beneficios ambientales del H_2 (L. Chen y cols., 2016). Por ello, existe la necesidad de desarrollar métodos de producción de H_2 que sean más eficientes y sostenibles para maximizar su potencial en una economía de bajas emisiones (Q. Dong y cols., 2025).

Entre las tecnologías disponibles, una de las más prometedoras para producir H_2 es la electrólisis del agua, la cual representa el método más utilizado para obtener H_2 a partir de este recurso natural. Se trata de una tecnología madura que permite generar H_2 con una pureza que puede alcanzar el 99,98 vol.%, una vez que al H_2 se le han eliminado las impurezas de oxígeno (O_2) (Ursúa y cols., 2012).

En el proceso de electrólisis del agua, el H_2O se disocia en H_2 y O_2 bajo la influencia de la corriente continua. La corriente fluye entre dos electrodos que están separados por un diafragma e inmersos en un electrolito para aumentar la conductividad iónica. Los electrodos deben tener una alta conductividad eléctrica y poseer buenas propiedades catalíticas. Es fundamental que el electrolito no experimente cambios durante el proceso, por lo que es importante que no reaccione con los electrodos. Los electrodos, el diafragma y el electrolito son los elementos que configuran la célula electrolítica donde tiene lugar la reacción global de electrólisis, Ecuación (1) (Ursúa y cols., 2012).



Los electrodos permiten la separación de las moléculas de H_2O en H_2 y O_2 en diferentes compartimentos, denominados cátodo y ánodo, donde cada uno desempeña distintas funciones. El cátodo es el electrodo donde ocurre la semirreacción de reducción mostrada en la Ecuación (2), donde los electrones provenientes del circuito externo fluyen hacia el cátodo permitiendo la reducción de los iones de H^+ presentes en el H_2O , generando moléculas de H_2 , que se liberan en forma de gas, teniendo lugar la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés). En el ánodo tiene lugar la semirreacción de oxidación observada en la Ecuación (3), donde los electrones son extraídos del electrodo hacia el circuito externo para facilitar la oxidación de las moléculas de agua liberando O_2 en forma de gas, dándose la reacción de evolución de O_2 (OER, por sus siglas en inglés).



El uso de catalizadores en los electrodos permite acelerar y mejorar la eficiencia de las reacciones electroquímicas que tienen lugar, lo que resulta en una producción de H_2 más eficiente y con menor consumo energético. Esto permite aumentar el rendimiento del proceso, además de reducir los costos operativos, representando un avance crucial en el desarrollo de tecnologías más sostenibles y competitivas para la producción de H_2 .

Actualmente la electrólisis del agua representa menos del 0,1 % de la producción mundial total de H_2 , ya que presenta un uso muy limitado debido a los altos consumos energéticos externos y los bajos rendimientos en comparación con los métodos basados en combustibles fósiles (Q. Dong y cols., 2025). Se espera que esta tecnología, al ser alimentada por fuentes de energía renovables como la energía solar, a través de un enfoque sostenible basado en la fotoelectrocatalisis (PEC), permita aumentar la escala de producción de manera significativa, además de evitar la generación de emisiones de CO_2 (Chi & Yu, 2018).

En los últimos años, la capacidad instalada y el número de proyectos han crecido considerablemente, sumando una capacidad combinada de más de 160 GW. A finales de 2022, la capacidad mundial instalada de electrolizadores de H_2 se incrementó en un 20% respecto al año anterior (International Energy Agency, 2023).

1.2. FOTOELECTROCATÁLISIS

Recientemente, gracias al auge mundial de la investigación en energía solar, la producción de H_2 por vía fotoelectrocatalítica (PEC) ha recibido una atención elevada. En este proceso, la iluminación en uno de los fotoelectrodos se utiliza para reducir el bias externo necesario en la reacción, disminuyendo, por tanto, la demanda energética de la producción de H_2 en el cátodo debido a una mayor disponibilidad de electrones (Chi & Yu, 2018).

La PEC implica irradiar luz sobre un material semiconductor depositado sobre un material conductor (electrodo) cuya energía ($h\nu$) sea mayor que la banda prohibida (*bandgap* en inglés) del semiconductor (E_{bg}). Simultáneamente, se aplica un potencial anódico (E_a) o una densidad de corriente constante (j), para evitar la recombinación de los pares de electrones-huecos (e^-/h^+) y proporcionar el potencial necesario, como se muestra en la Figura 2 (Alulema-Pullupaxi y cols., 2021).

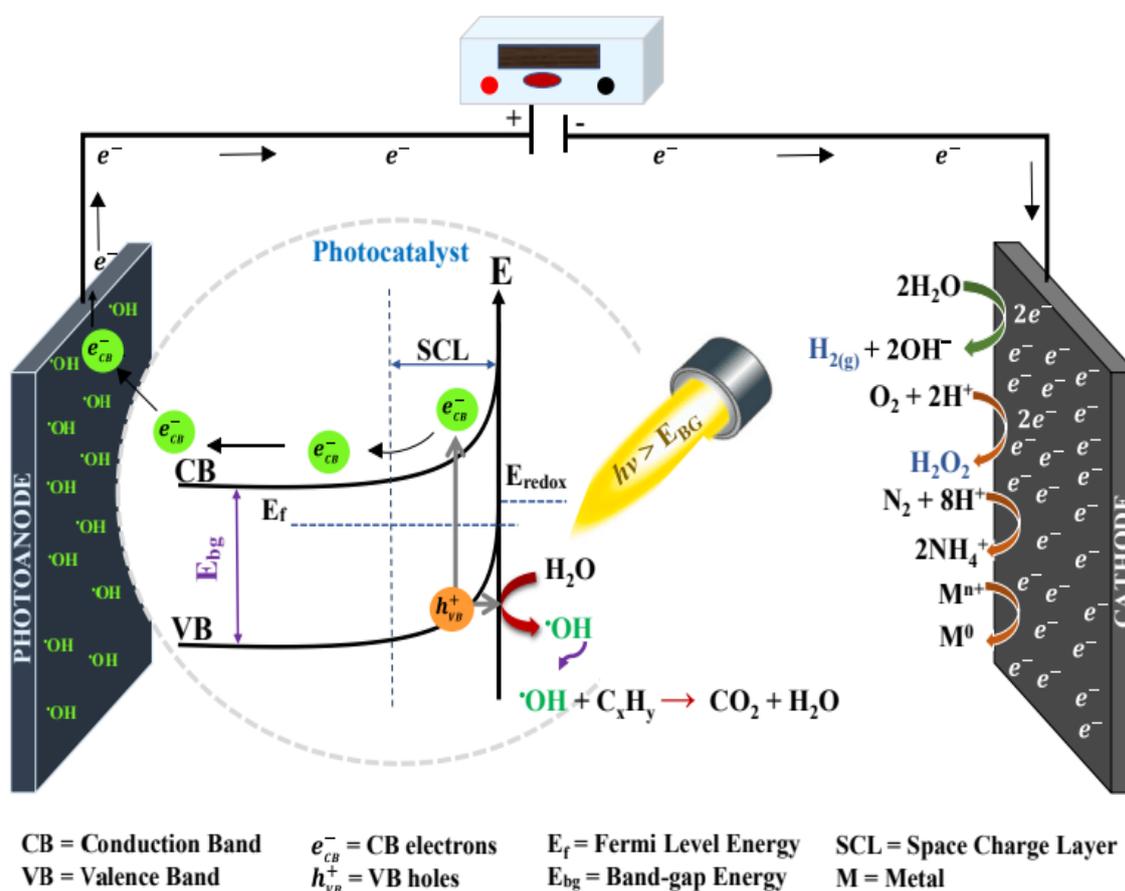


Figura 2. Esquema del mecanismo fotoelectrocatalítico en medio acuoso (Alulema-Pullupaxi y cols., 2021).

Cuando un material fotoactivo es iluminado, si la energía del fotón incidente es mayor que la bandgap del semiconductor ($h\nu > E_{bg}$), los electrones (e^-) en la banda de valencia (VB) se excitan y mueven a la banda de conducción (CB), generando un hueco positivo (h^+) en la VB. Estos huecos tienen una gran capacidad oxidativa y pueden reaccionar con el agua para formar especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) y otras especies, que pueden reaccionar con contaminantes orgánicos y mineralizarlos debido a su alto poder oxidante (García-Segura & Brillas, 2017). Además, es importante tener en cuenta que en un proceso

fotoasistido, los pares e^-/h^+ también pueden recombinarse, liberando calor y/o radiación, lo que reduce la eficiencia del proceso debido a pérdidas de energía en el sistema.

La PEC para la separación del agua (WS, por sus siglas en inglés) se enfrenta a importantes desafíos, especialmente en relación con la estabilidad de los catalizadores fabricados para los fotoánodos y la separación efectiva de cargas, evitando la recombinación de electrones y huecos (Yan y cols., 2024). El diseño de electrocatalizadores para la electrólisis del agua bajo iluminación solar que operen a altas densidades de corriente durante largos periodos de tiempo sin que exista degradación sigue siendo una tarea compleja que requiere de trabajo de investigación a diferentes niveles (X. Zhang y cols., 2023).

1.3. CONFIGURACIÓN DE REACTORES PEC

En cuanto a la configuración del reactor, se identifican diferentes reactores fotoelectroquímicos que permiten el transporte de líquido y gas. Entre ellos, se estudia un reactor de dos compartimentos, como se muestra en la Figura 3, con el ánodo y el cátodo separados por una membrana de intercambio iónico (McMichael y cols., 2021). Aunque estos reactores son menos comunes que los de un solo compartimento en procesos de degradación y desinfección, su uso es más frecuente para separar reactivos y productos, como O_2 , CO_2 , CH_4 o H_2 (Yang y cols., 2018). Además, la separación de los dos compartimentos permite el uso de electrolitos diferentes en cada división, y la producción de productos secundarios como el H_2 o H_2O_2 (Santos Andrade y cols., 2019).

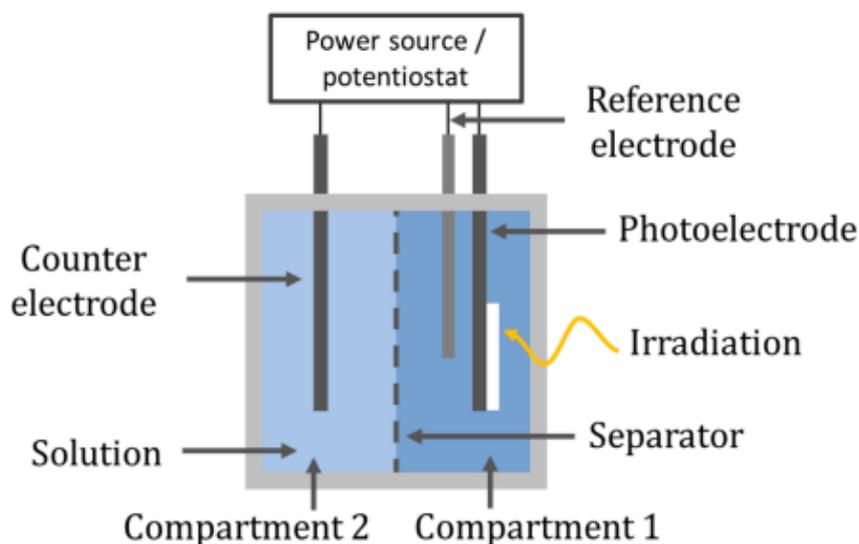


Figura 3. Reactor de dos compartimentos (McMichael y cols., 2021)

La configuración de los reactores PEC puede variar dependiendo de la iluminación aplicada a los electrodos. Existen tres configuraciones principales: el uso de un fotoánodo-cátodo oscuro, un fotocátodo-ánodo oscuro, y una configuración donde ambos electrodos, fotoánodo y fotocátodo, son iluminados, tal y como se observa en la Figura 4.

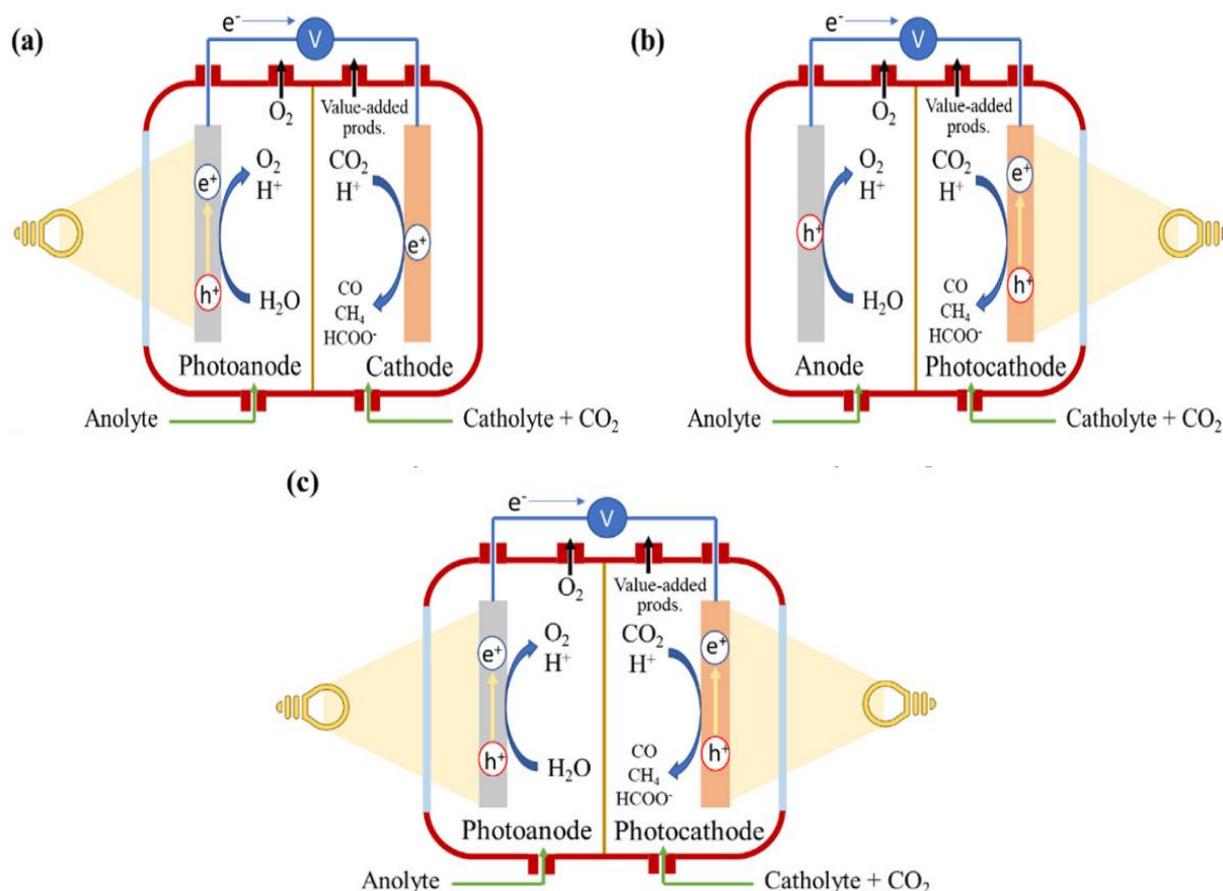


Figura 4. Esquema de las distintas configuraciones PEC (Abarca y cols., 2023).

La configuración de fotoánodo-cátodo oscuro (Fig. 4a), es la más simple en celdas PEC, ya que la absorción de luz y la reducción de H_2O ocurren en superficies diferentes. En este sistema, el fotoánodo proporciona un potencial adicional negativo al cátodo para la HER, al convertir la luz incidente en electricidad. Este proceso es facilitado por los semiconductores de tipo n (Maeda y cols., 2011), como TiO_2 , $BiVO_4$ y ZnO , que se caracterizan por tener electrones como cargas mayoritarias, los cuales facilitan la OER y la generación de energía a partir de la luz (P. Chen y cols., 2021). En el cátodo, se emplean electrocatalizadores metálicos como el platino para la evolución de H_2 . Estos semiconductores de tipo n son ampliamente utilizados debido a su abundancia y estabilidad. Esta configuración tiene como objetivo reducir la energía externa necesaria para la separación del H_2O .

La configuración fotocátodo-ánodo oscura (Fig. 4b) se utiliza en procesos donde los semiconductores de tipo p son preferidos como fotocátodos (Jang & Lee, 2019). A diferencia de los semiconductores de tipo n, los de tipo p, como el IrO_2 o el RuO_2 , cuentan con huecos como cargas mayoritarias. Estos huecos facilitan la absorción de luz y mejoran la HER al ser iluminados, debido a sus altos niveles de energía de CB. Sin embargo, el voltaje generado por estos semiconductores iluminados no es suficiente para llevar a cabo la oxidación del H_2O en el ánodo, por lo que se requiere un aporte de energía externo (Bi y cols., 2022).

En el último caso, donde el fotoánodo y el fotocátodo son iluminados (Fig. 4c), se combina un fotoánodo de un semiconductor tipo n con un fotocátodo de un semiconductor tipo p, lo que teóricamente permite realizar las reacciones sin necesidad de una fuente externa de energía. La selección de fotocatalizadores es crucial, ya que la CB debe ser más negativa que la VB del

fotocátodo para garantizar una adecuada transferencia de electrones desde el electrodo auxiliar hacia el electrodo de trabajo a través de un circuito externo. Sin embargo, en muchos casos, las pérdidas de energía en el sistema aún requieren un potencial externo mínimo.

Además, todas las configuraciones comparten algunos parámetros clave, como la irradiación del fotoelectrodo, que puede ser desde la parte posterior o frontal, como se muestra en la Figura 5.

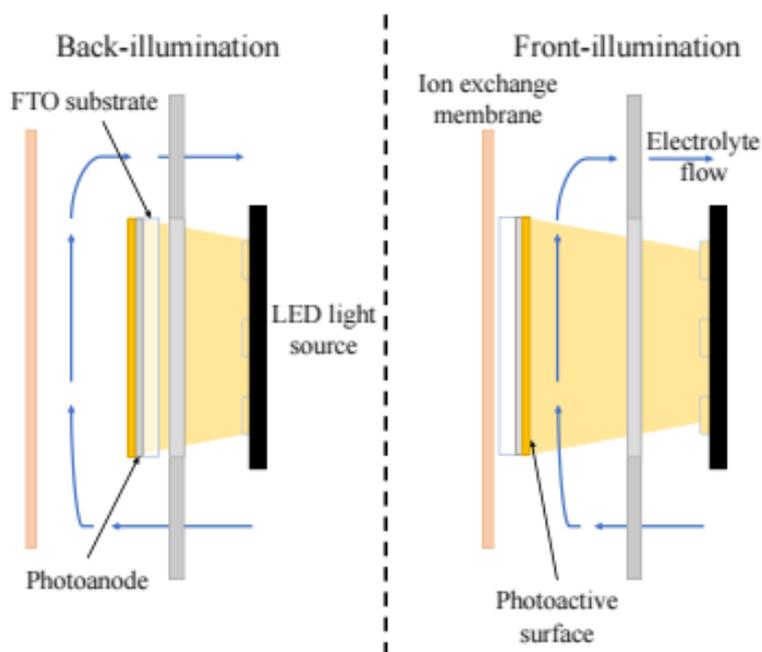


Figura 5. Configuración de iluminación posterior y frontal del fotoánodo (Abarca y cols., 2024).

Para la irradiación desde la parte posterior, se requiere un sustrato conductor transparente (FTO), mientras que con la irradiación frontal se puede utilizar cualquier material conductor adecuado (McMichael y cols., 2021). Sin embargo, la iluminación frontal de la superficie puede bloquear la transferencia de luz a las capas catalíticas inferiores, ya que la mayor parte de los fotones incidentes son absorbidos por la capa superior, demostrándose una mayor eficiencia con irradiación desde la parte posterior (Abarca y cols., 2024).

Otro elemento fundamental de cualquier reactor PEC es la fuente de irradiación, como pueden ser las lámparas (Pablos y cols., 2017). Alternativamente se utilizan LEDs de luz visible ya que pueden ser más eficientes, aunque también más costosas. La ventaja de usar irradiación artificial es la capacidad de operar en cualquier momento con un flujo de fotones uniforme y constante. El problema asociado con la irradiación solar real es su variación diaria, lo que provoca tiempos de tratamiento variables y la falta de diseños de reactores eficientes o adecuados.

Una vez seleccionada la configuración adecuada del reactor, es crucial el diseño del fotoelectrodo. En este contexto, los electrodos multicapa juegan un papel esencial para mejorar la eficiencia del proceso, desde la absorción de la luz hasta la separación de cargas.

1.4. FOTOÁNODOS MULTICAPA PARA UNA EFICIENCIA MEJORADA

Hasta ahora, materiales semiconductores de óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , BiVO_4 y WO_3 se han considerado opciones viables para fotoánodos en sistemas PEC. Sin embargo, algunos como el TiO_2 y el ZnO , que son activos con luz UV debido a sus amplios bandgaps, cuentan con una capacidad reducida para captar energía solar, resultando en una baja eficiencia (P. Dong y cols., 2024).

Por tanto, es esencial el desarrollo de nuevos fotocatalizadores con bandas de absorción más amplias que permitan aprovechar un rango más extenso del espectro solar y reducir la recombinación de e^-/h^+ . Además de tener bordes de banda adecuados, el semiconductor debe ser altamente fotoactivo y químicamente estable en entornos acuosos para asegurar un funcionamiento duradero. Comprender su mecanismo interno es crucial para identificar los factores limitantes y proponer estrategias de mejora más efectivas, lo que permitirá optimizar la eficiencia en aplicaciones de separación de agua mediante tecnología PEC (McMichael y cols., 2021).

En este contexto, el vanadato de bismuto (BiVO_4) ha atraído una considerable atención como un candidato prometedor para fotoánodos debido a su bandgap adecuada ($\sim 2,4$ eV), bajo costo y el alto potencial fotovoltaico (>1 V) generado en la unión semiconductor-líquido (S. Wang y cols., 2023). Los fotoánodos de BiVO_4 han demostrado corrientes fotocatalíticas que superan los 2 mA cm^{-2} a 2 V vs. Ag/AgCl en fase gaseosa bajo una intensidad de iluminación de 100 mW cm^{-2} (1 sol) (Merino-García y cols., 2024). Sin embargo, los principales desafíos para la aplicación práctica de BiVO_4 en sistemas PEC son su baja conductividad eléctrica y la lenta cinética de reacción superficial para la oxidación del agua. Estos problemas hacen que su rendimiento fotoelectroquímico real esté significativamente por debajo de las expectativas (Kim & Lee, 2019).

Por otra parte, el óxido de tungsteno (WO_3) es un semiconductor de tipo n abundante en la Tierra, conocido por su notable estabilidad química y conductividad eléctrica. El WO_3 presenta un bandgap que varía entre $2,5$ y $2,8$ eV, proporcionando una absorción de aproximadamente el 12% del espectro solar (Bignozzi y cols., 2013). Una estrategia para mejorar la eficiencia del proceso PEC-WS, es desarrollar un fotoelectrodo de capa múltiple que combine estos dos materiales. Estudios previos del grupo han demostrado que una combinación de BiVO_4 y WO_3 en una relación óptima de 80:20, respectivamente, permite alcanzar una corriente fotocatalítica de $2,3 \text{ mA cm}^{-2}$ en fase gaseosa, lo que representa un aumento significativo del 15% en comparación con el fotoánodo de BiVO_4 puro (Merino-García y cols., 2024). Esta combinación logra una mayor actividad fotoelectroquímica y busca aprovechar las fortalezas de ambos semiconductores, superando así sus limitaciones individuales y mejorando el rendimiento general del sistema PEC.

Los materiales de perovskita, como el titanato de calcio (CaTiO_3), también han mostrado propiedades significativas en procesos fotovoltaicos (Dixit y cols., 2022). Aunque su bandgap limita la absorción de luz visible ($3,4$ eV), el CaTiO_3 puede funcionar como un excelente colector de electrones (Kangeyan y cols., 2024). Trabajos previos han demostrado que la configuración multicapa que combina BiVO_4 y CaTiO_3 mejora el rendimiento del proceso. Para maximizar la fotocorriente generada, se ha optimizado la carga fotocatalítica de cada capa, siendo 1 mg cm^{-2} la carga óptima para el CaTiO_3 y 3 mg cm^{-2} para el BiVO_4 . Esta relación en la carga mejora la absorción de luz, logrando densidades de fotocorriente de hasta 71 mA cm^{-2} a $-1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante la caracterización fotoelectroquímica (Abarca y cols., 2024).

Por último, el decorado con níquel (Ni) ha demostrado contribuir a un mejor rendimiento de los fotoánodos de diversas maneras. El Ni incrementa el área superficial específica del fotoelectrodo, proporcionando más sitios activos para las reacciones fotoelectroquímicas, favoreciendo, por tanto, la OER (Bashiri y cols., 2020). Además, el Ni en combinación con otros materiales ha demostrado ser un catalizador eficiente para la OER en medios alcalinos, ya que mejora tanto la conductividad como la eficiencia catalítica (Anantharaj y cols., 2021). También permite reducir la recombinación e^-/h^+ , lo que resulta en una densidad de fotocorriente triplicada en comparación con superficies no dopadas. Estos beneficios se traducen en una mejora significativa de la eficiencia del sistema (M. Chen y cols., 2023).

2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es la fabricación optimizada de fotoánodos multicapa basados en $\text{CaTiO}_3/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ y decorados con Ni en diferentes configuraciones. Con ello, se persigue mejorar la absorción de luz visible y la separación de cargas que permitan incrementar el flujo extra de electrones en el cátodo y así mejorar la eficiencia energética del proceso de la electrólisis del agua para la producción de H_2 en continuo.

Para el correcto cumplimiento del objetivo principal, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Fabricación de fotoánodos basados en $\text{CaTiO}_3/\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Ni}$ mediante procedimientos automáticos y reproducibles, garantizando uniformidad de las capas depositadas.
- Caracterización PEC (CP, LSV y EIS) y optimización de la estructura multicapa evaluando el efecto de la carga catalítica de Ni, con el fin de maximizar el rendimiento PEC del sistema.
- Comparación del método de deposición capa por capa con una mezcla física $\text{BiVO}_4\text{-Ni}$ en la última capa, para determinar cuál de estas configuraciones ofrece mejores resultados en términos de eficiencia y rendimiento en el proceso PEC.
- Evaluación de la producción de H_2 en continuo con los fotoánodos desarrollados bajo 1 sol de iluminación y empleando una placa de titanio platinizada a oscuras como cátodo en un electrolizador PEC con configuración fotoánodo/cátodo.

3. METODOLOGÍA

Una vez establecidos los objetivos de este trabajo, en este apartado se describe la metodología empleada para la fabricación de fotoánodos multicapa mediante la técnica de spray pirólisis automatizada y el sistema experimental empleado en la caracterización de las superficies fotoactivas y en la producción de H₂ en continuo. Se abordarán los diversos aspectos relacionados con el desarrollo experimental para optimizar el sistema de fabricación de los fotoánodos, poniendo especial énfasis en la composición y estructura de los mismos, diseñados para mejorar la eficiencia energética del proceso de producción de H₂ en continuo por vía fotoelectroquímica.

3.1. MATERIALES

Los materiales utilizados en este estudio incluyen nanopartículas comerciales de CaTiO₃ (< 100 nm, 99%, Aldrich Chemistry), nanopartículas de WO₃ (< 100 nm, 99,995%, Aldrich Chemistry), partículas de BiVO₄ (~200 μm, 99,9%, Alfa Aesar) y nanopartículas de Ni (< 100 nm, 99%, Aldrich Chemistry).

3.2. FABRICACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS

3.2.1. Preparación de tintas

En primer lugar, se lleva a cabo la preparación de la tinta, que está compuesta por isopropanol ($\geq 99,5\%$, Fisher Chemicals) como disolvente (97% en peso) y un aglutinante de Nafion D521 (dispersión al 5% en peso, Ion Power), con una relación másica catalizador/agente aglutinante de 70/30. La solución de tinta se prepara y se introduce en un baño de ultrasonidos durante 40 min para asegurar la homogeneidad y la dispersión adecuada de los materiales.

3.2.2. Deposición automatizada

El proceso de fabricación de los fotoánodos multicapa se muestra en la Figura 6. Este método implica una deposición sistemática de diversas capas sobre un sustrato de vidrio recubierto con FTO transparente (sustrato de vidrio recubierto con FTO de 2,2 mm de grosor, 12–15 Ω sq⁻¹, MSE Supplies). Los fotoelectrodos se fabrican con un área geométrica de 10 cm² mediante la técnica de spray pirólisis (ND-DP Mini Ultrasonic Spray Coater, Nadetech Innovations), a través de una deposición automatizada y reproducible de las capas fotoactivas, asegurando una cobertura uniforme y precisa sobre el sustrato. El diseño del equipo incluye una placa de calentamiento ajustada a 75 °C, cuya función es facilitar el secado de la tinta durante el proceso de deposición, mejorando la adherencia de las capas depositadas al sustrato y facilitando la evaporación del disolvente.

En base a los estudios realizados, se ha determinado la configuración y la carga óptima de cada capa del electrodo. Los fotoánodos fabricados incluyen una capa inferior de CaTiO₃ (1 mg/cm²), WO₃ como capa intermedia (0,75 mg/cm²), seguida de la deposición de BiVO₄ (3 mg/cm²) como capa superior (Abarca y cols., 2024)(Merino-García y cols., 2024). Los fotoánodos multicapa se decoran finalmente con una carga de Ni de 0,5 y 1 mg/cm².

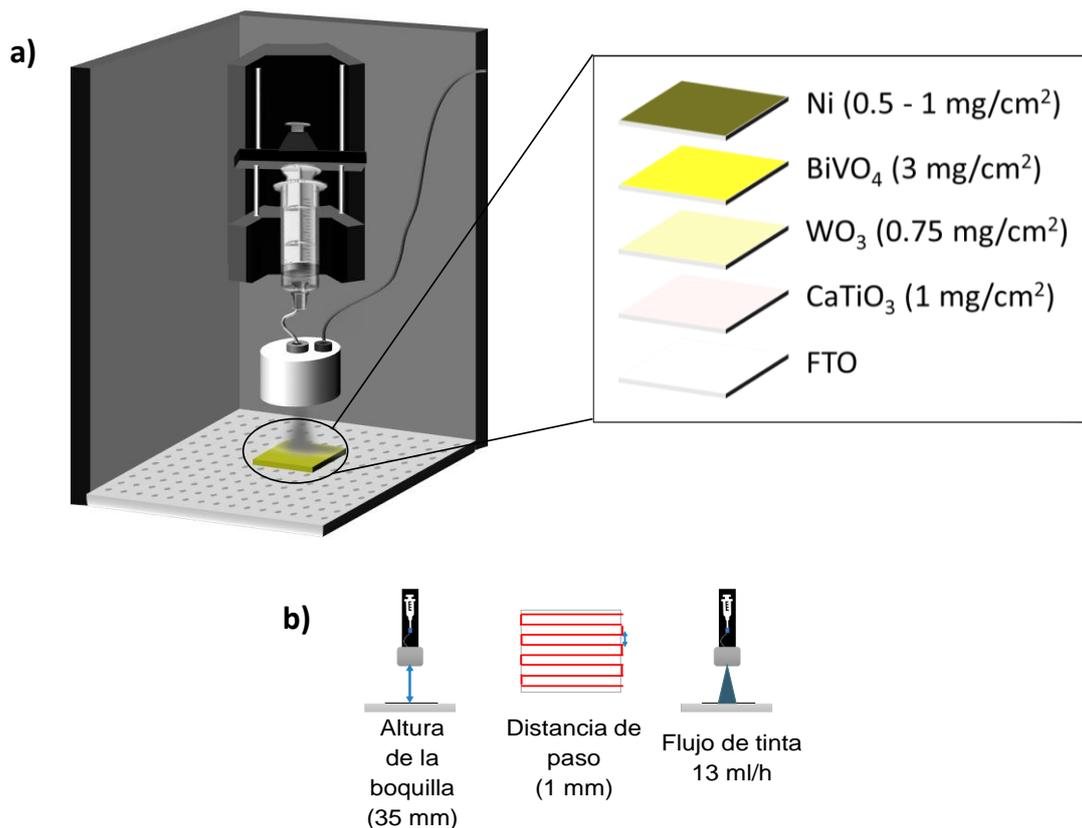


Figura 6. Equipo automático de spray pirólisis a) Distribución de las capas y cargas, b) Condiciones de trabajo: altura, distancia de paso y caudal de tinta.

La boquilla de precisión, encargada de la pulverización, trabaja bajo condiciones previamente optimizadas (Abarca y cols., 2023) que incluyen una altura de boquilla de 35 mm, una distancia de paso de 1 mm, una presión de aire de 0,3 bar y un caudal de tinta de 13 ml h⁻¹ (Fig. 6b).

A continuación, la Tabla 1 muestra un resumen de los fotoánodos multicapa fabricados. Incluye la posición de la capa de material y las cargas catalíticas de la capa final de Ni.

Tabla 1. Codificación de muestras para las distintas configuraciones de fotoánodos.

Configuración de fotoánodo	Código
CaTiO ₃ /WO ₃ /BiVO ₄	CWB
CaTiO ₃ /WO ₃ /BiVO ₄ /Ni (carga Ni: 0,5 mg cm ⁻²)	CWBN0.5
CaTiO ₃ /WO ₃ /BiVO ₄ /Ni (carga Ni: 1 mg cm ⁻²)	CWBN1
CaTiO ₃ /WO ₃ /BiVO ₄ -Ni mix (carga Ni: 0,5 mg cm ⁻²)	CWBN0.5M
CaTiO ₃ /BiVO ₄ *	CB

*(Abarca y cols., 2024)

3.3. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

El sistema experimental está compuesto por dos tanques de alimentación para el electrolito, uno para la entrada y otro para la salida, y por dos bombas peristálticas (Watson Marlow 320, Watson Marlow Pumps Group), que impulsan el electrolito hacia el reactor tipo filtro-prensa. Una vez se comprueba que el sistema no tiene fugas, se conecta la corriente para llevar a cabo los análisis de caracterización utilizando un potenciostato-galvanostato (AutoLab PGSTAT 302 N, Metrohm Hispania) bajo condiciones de iluminación continua, utilizando una consola equipada con un LED de luz visible (450 nm) (Photolab LED 365-3/450-3, Apria Systems) como se muestra en la Figura 7. Por último, el sistema cuenta con un separador líquido-gas para que el gas circule hasta una caja de mezclas, permitiendo así medir la concentración de H_2 producida a través de un medidor de flujo másico.

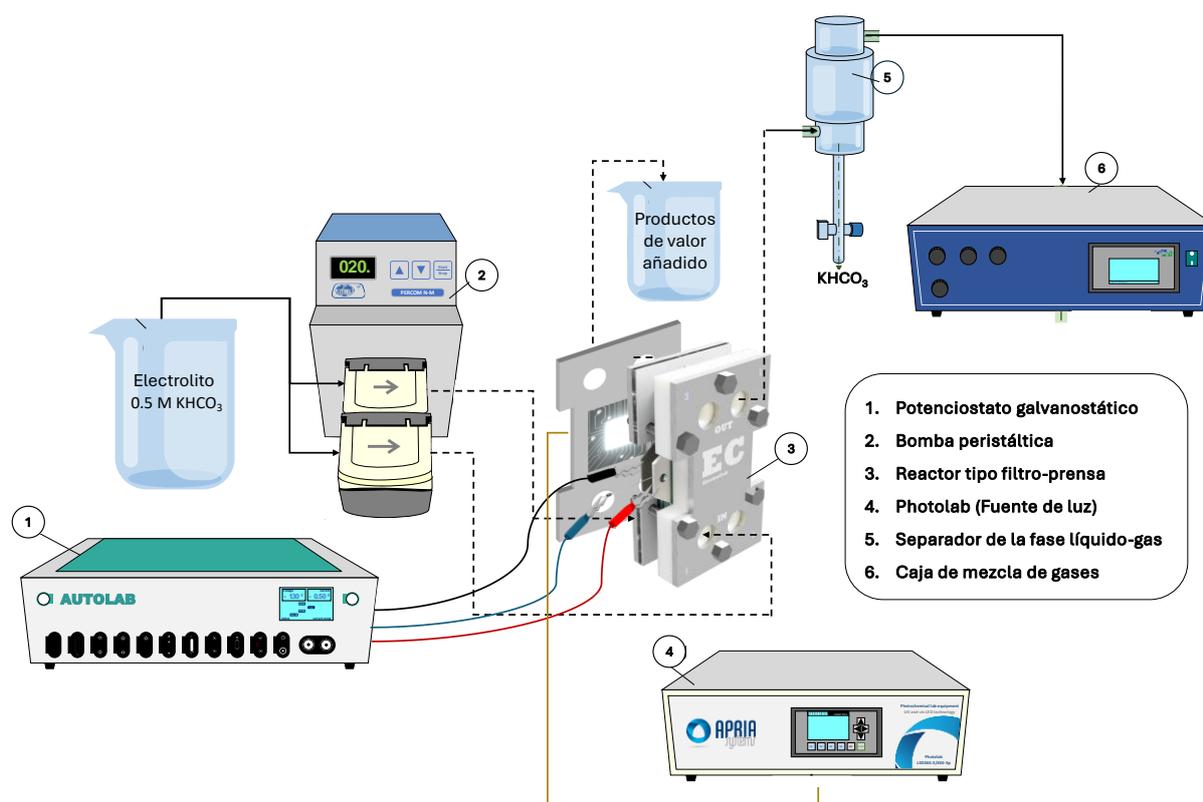


Figura 7. Planta experimental.

3.3.1. Caracterización PEC

La caracterización PEC de los fotoelectrodos se lleva a cabo empleando un reactor tipo filtro-prensa dividido por una membrana de intercambio iónico con configuración fotoánodo-cátodo a oscuras, utilizando las siguientes técnicas de caracterización: CP, LSV y EIS.

En primer lugar, se llevan a cabo las mediciones de CP durante 30 minutos. Se trata de una técnica electroquímica que mide la variación del potencial de un electrodo a lo largo del tiempo mientras la densidad de corriente se mantiene constante. Esto permite estudiar la evolución del voltaje necesario en el cátodo para alcanzar la corriente fijada, evaluando así la estabilidad y la eficiencia de los fotoánodos bajo condiciones de iluminación continuas.

Posteriormente, se lleva a cabo el análisis de LSV on-off en un rango de $-1,8$ a -1 V vs. Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Esta técnica consiste en variar el potencial del cátodo de manera lineal mientras se mide la densidad de corriente generada para evaluar la máxima corriente alcanzable en función del fotoánodo empleado, así como identificar la ventana de potenciales óptimos para la HER.

Por último, se realizan mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a un voltaje constante de $-0,8$ V (vs. Ag/AgCl), con frecuencias que van desde 10000 Hz hasta $0,01$ Hz. Este análisis proporciona información sobre los mecanismos de transporte y la resistencia a la transferencia de carga, ayudando a entender la eficiencia de separación de las cargas y la cinética de la reacción en el fotoánodo.

3.3.2. Electrolizador: Producción de H₂ en continuo

Los fotoánodos se evalúan en un reactor de tipo filtro-prensa (Micro Flow Cell, ElectroCell A/s), tal como se ilustra en la Figura 8, equipado con una placa transparente de metacrilato (PMMA, 92% de transparencia, BIOSUR S.L.U.) en condiciones ambientales y funcionamiento de un solo paso. El fotoánodo se expone a luz LED visible (450 nm) (Photolab LED 365-3/450-3, Apria Systems) con una intensidad de 100 mW cm^{-2} (1 sol). El cátodo consiste en una placa de titanio platinizado (ElectroCell) y como electrolito se utiliza una disolución acuosa de $0,5 \text{ M KHCO}_3$ (reactivo ACS, Thermo Scientific) en ambos compartimentos, con un caudal de $0,57 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y un pH de $8,7$ para evitar la degradación del BiVO_4 (S. Zhang y cols., 2020). Los compartimentos se separan por una membrana de intercambio iónico, Nafion 117 ($0,180 \text{ mm}$ de grosor $> 0,9 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidad de intercambio, Ion Power). En el compartimento del cátodo se emplea un electrodo de referencia Ag/AgCl $3,4 \text{ M KCl}$ para asegurar su adecuado humedecimiento.

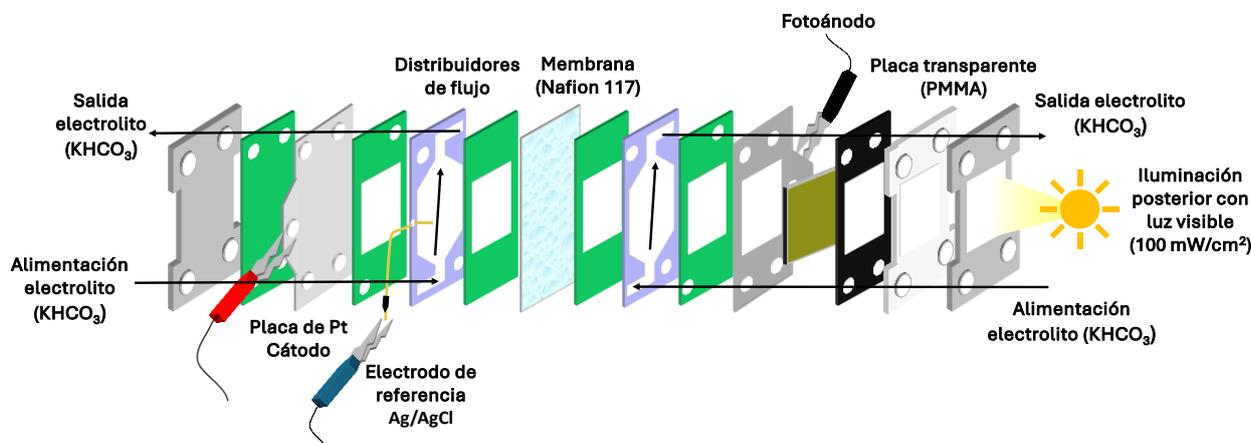


Figura 8. Reactor tipo filtro-prensa utilizado para la caracterización PEC

Tras cada experimento, el caudal gaseoso de H₂ producido en el compartimento catódico se separa de la corriente líquida de salida mediante el separador gas-líquido. El H₂ gas es posteriormente conducido a una caja de mezclas, que mide su caudal volumétrico en ml min^{-1} . A partir de estos datos, los moles de H₂ generados se calculan mediante un proceso de normalización, que permite obtener una estimación precisa de los moles de H₂ producidos bajo las condiciones experimentales utilizadas.

Con los valores obtenidos es posible calcular varios parámetros que permiten evaluar el rendimiento del sistema PEC. Entre estos parámetros se encuentran la tasa de producción de

hidrógeno (r), la Eficiencia Faradaica (FE), la Eficiencia de Conversión de Energía a Combustible (ETF) y la eficiencia energética (EE).

La r ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) cuantifica la cantidad de H_2 producido por unidad de área del cátodo durante el tiempo de experimento.

$$r = \frac{N_F}{A} \quad (4)$$

Donde N_F representa los moles de hidrógeno producidos y A es el área geométrica del cátodo (m^2).

La FE (%) representa la selectividad de la corriente externa aplicada hacia la producción de H_2

$$FE = \frac{z \cdot F \cdot N_F}{Q} \cdot 100 \quad (5)$$

Donde z es el número de electrones intercambiados, que para el caso del H_2 es 2, F es la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), N_F refleja el flujo molar de H_2 (mol s^{-1}), y Q es la corriente total aplicada (A).

La ETF (%) define la eficiencia del proceso para producir H_2 , considerando tanto la potencia aportada por la irradiación de la luz como el voltaje externo (Zhao y cols., 2024).

$$ETF = \frac{P_{f,o} + P_{e,o}}{P_s + P_{e,i}} = \frac{A \cdot J \cdot E_{f,o} \cdot FE}{P_s + P_{e,i}} \quad (6)$$

En donde $P_{f,o}$ es la potencia de salida contenida en el combustible químico (W), $P_{e,o}$ es la potencia de salida en forma de electricidad (W), P_s es la potencia de entrada proveniente de la irradiación solar (W), and $P_{e,i}$ es la potencia de entrada externa (W). Además, A representa el área geométrica (cm^2), J la densidad de corriente (A cm^{-2}), $E_{f,o}$ la diferencia de potencial (V) entre las dos semirreacciones (i.e., H_2 a partir de la oxidación del agua).

Finalmente, la EE (%) describe la cantidad de energía que es empleada en la reacción de separación del agua.

$$EE = FE \cdot \frac{E_T}{E_{Cell}} \quad (7)$$

Donde E_T es el potencial teórico para la producción de H_2 (V) y E_{Cell} es el voltaje externo aplicado (V).

Una vez conocido el sistema experimental y definidos los parámetros y figuras de mérito clave, se procede a la evaluación y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN PEC

Se evalúa en primer lugar la actividad PEC de los fotoánodos multicapa fabricados bajo diferentes condiciones y configuraciones, incluyendo: i) el efecto de la carga de Ni y (ii) la influencia de la configuración de la capa final.

La Figura 9 muestra, en primer lugar, la comparación de los electrodos fabricados con diferente número de capas y se estudia el efecto de añadir Ni, todos ellos sometidos a las mismas condiciones de operación con una densidad de corriente constante de 100 mA cm^{-2} y bajo iluminación con una intensidad de 100 mW cm^{-2} (1 sol).

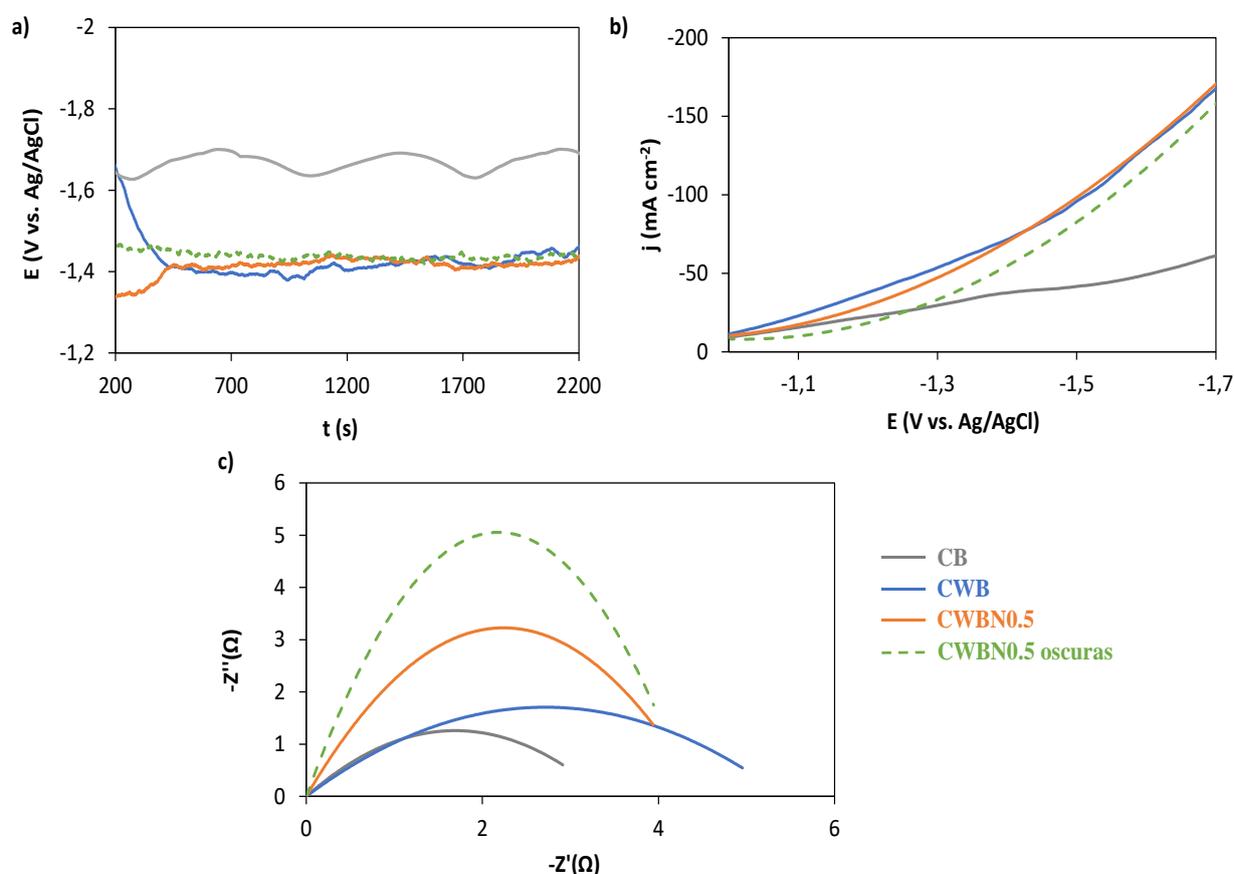


Figura 9. Resultados de diferentes electrodos: a) Resultados de CP, b) LSV y c) EIS

En la Figura 9a, se observa que los electrodos CWB y CWBN0.5 permiten alcanzar la j fijada en el cátodo a un voltaje alrededor de -1,4 V vs. Ag/AgCl, lo que indica la estabilidad del funcionamiento de los fotoánodos durante el tiempo experimental establecido. La evolución del potencial muestra que el mismo fotoánodo (CWBN0.5) bajo iluminación resulta en un voltaje catódico promedio ligeramente menos negativo (-1,41 V vs. Ag/AgCl) en comparación con el resultado a oscuras (-1,44 V vs. Ag/AgCl), lo que resulta en un salto del potencial inducido por la luz de 0,03 V. Esta sutil variación podría interpretarse como una indicación de que la generación de cargas está ligeramente influenciada por la luz, pero no es lo suficientemente marcada como para evidenciar una mejora clara en el rendimiento fotocatalítico del sistema.

Estos resultados se ven respaldados por las pruebas de LSV mostradas en la Figura 9b, que confirman que los fotoánodos CWB y CWBN0.5 exhiben un rendimiento PEC similar dentro de la ventana de potencial evaluada. Además, la ventana de potencial óptima se sitúa entre valores de potencial de -1,3 a -1,7 V vs. Ag/AgCl, donde se observa una diferencia más marcada bajo condiciones de iluminación. El fotoánodo iluminado muestra una mayor eficiencia en comparación con los resultados alcanzados a oscuras, dando lugar a una mayor densidad de corriente en el cátodo para un mismo valor de voltaje, lo que evidencia su mejor desempeño en estas condiciones, explicado por una transferencia de electrones mejorada.

La incorporación de la capa adicional de Ni provoca un aumento en la resistencia, como se refleja en los resultados de EIS presentados en la Figura 9c, donde el semicírculo formado por el electrodo CWBN0.5 muestra un radio mayor. Esta resistencia incrementada sugiere que la presencia de capas adicionales de Ni puede interferir con la separación efectiva entre electrones y huecos, reduciendo la eficiencia en el transporte de carga y, por ende, el rendimiento del fotoánodo. Por otro lado, también se muestra una disminución de la resistencia bajo condiciones de iluminación (menor radio), lo cual se traduce en una mejora en la transferencia de electrones (mayor corriente – Figura 9b).

En definitiva, la adición de Ni podría aumentar la conductividad eléctrica del fotoelectrodo, mejorando el flujo de corriente en el material gracias a una mayor movilidad de electrones, permitiendo un movimiento eficiente de las cargas (Keerthana y cols., 2020). Además, las condiciones de iluminación podrían mejorar la catálisis de la OER (Kawase y cols., 2021) en el compartimento anódico del electrolizador PEC, lo que potencialmente aumentaría la EE del proceso global.

4.1.1. Efecto de la carga de Ni

La Figura 10 muestra el efecto de las diferentes cargas de Ni. El voltaje necesario en el cátodo para alcanzar la densidad de corriente fijada es similar para ambos electrodos (Figura 10a), destacando una mayor estabilidad para el fotoánodo de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ a lo largo del tiempo.

En la Figura 10b, se observa que el electrodo con $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de Ni alcanza densidades de corriente más altas a un mismo potencial seleccionado, especialmente en el rango de -1,3 a -1,8 V vs. Ag/AgCl en comparación con el de 1 mg cm^{-2} . Esto sugiere un mejor rendimiento catalítico, ya que a menores cargas de Ni, la eficiencia del transporte de cargas es más favorable. El aumento de la carga de Ni parece disminuir las propiedades fotoelectrocatalíticas, probablemente debido a un efecto pantalla que produce una disminución de los electrones generados por los fotones incidentes. Probablemente los resultados con carga catalítica más alta se explican además por una mayor resistencia a la separación y transporte de cargas, lo que reduciría la eficiencia del fotoelectrodo.

Los espectros de impedancia en la Figura 10c refuerzan estas observaciones, mostrando que los electrodos con 1 mg cm^{-2} tienen un radio mayor en la gráfica, lo que corresponde a una mayor resistencia a la transferencia de carga en comparación con los fotoánodos con carga $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de Ni. Tras analizar el impacto de la carga de Ni en las propiedades fotoelectroquímicas de los diferentes fotoánodos, se determina que la carga óptima de Ni es de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

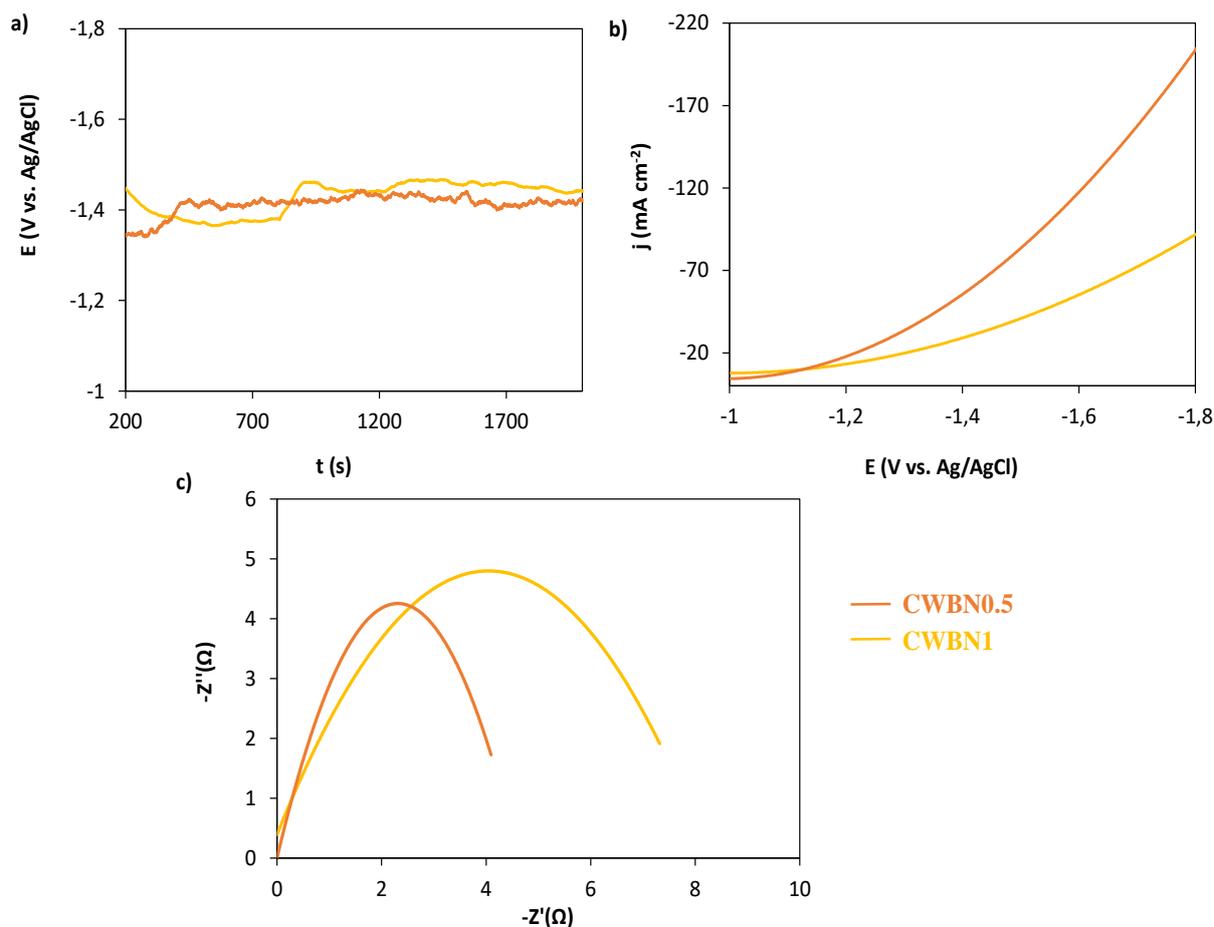


Figura 10. Resultados para CWBN0.5 y CWBN1: a) Resultados de CP, b) LSV y c) EIS

4.1.2. Efecto de la estructura de la capa de Ni

En este apartado se compara el fotoánodo CWBN0.5 (4 capas) con un fotoánodo que incluye una mezcla física de BiVO_4 y Ni como última capa (3 capas en total: CWBN0.5M), con el objetivo de profundizar en la comparación del rendimiento entre diferentes diseños de fotoelectrodos, con especial énfasis en la composición de la última capa.

La Figura 11 muestra los resultados de caracterización PEC bajo condiciones de iluminación, mostrando un potencial externo requerido menor (-1,17 V vs. Ag/AgCl en el cátodo) cuando se emplea el fotoelectrodo de capa mixta en comparación con el electrodo depositado capa por capa para alcanzar una densidad de corriente de -100 mA/cm^2 en el cátodo (Figura 11a). Esto indica una mejor actividad y una reducción del potencial externo requerido (menores consumos energéticos).

Además, la combinación de Ni con otros elementos puede dar lugar a la formación de materiales híbridos con propiedades electrocatalíticas superiores, ya que exhiben una actividad excepcional para la OER de acuerdo a la literatura (Trotochaud y cols., 2014). En consecuencia, la Figura 11c demuestra una menor resistencia a la transferencia de carga, respaldando las hipótesis anteriores y resultando en ventajas significativas en la actividad PEC.

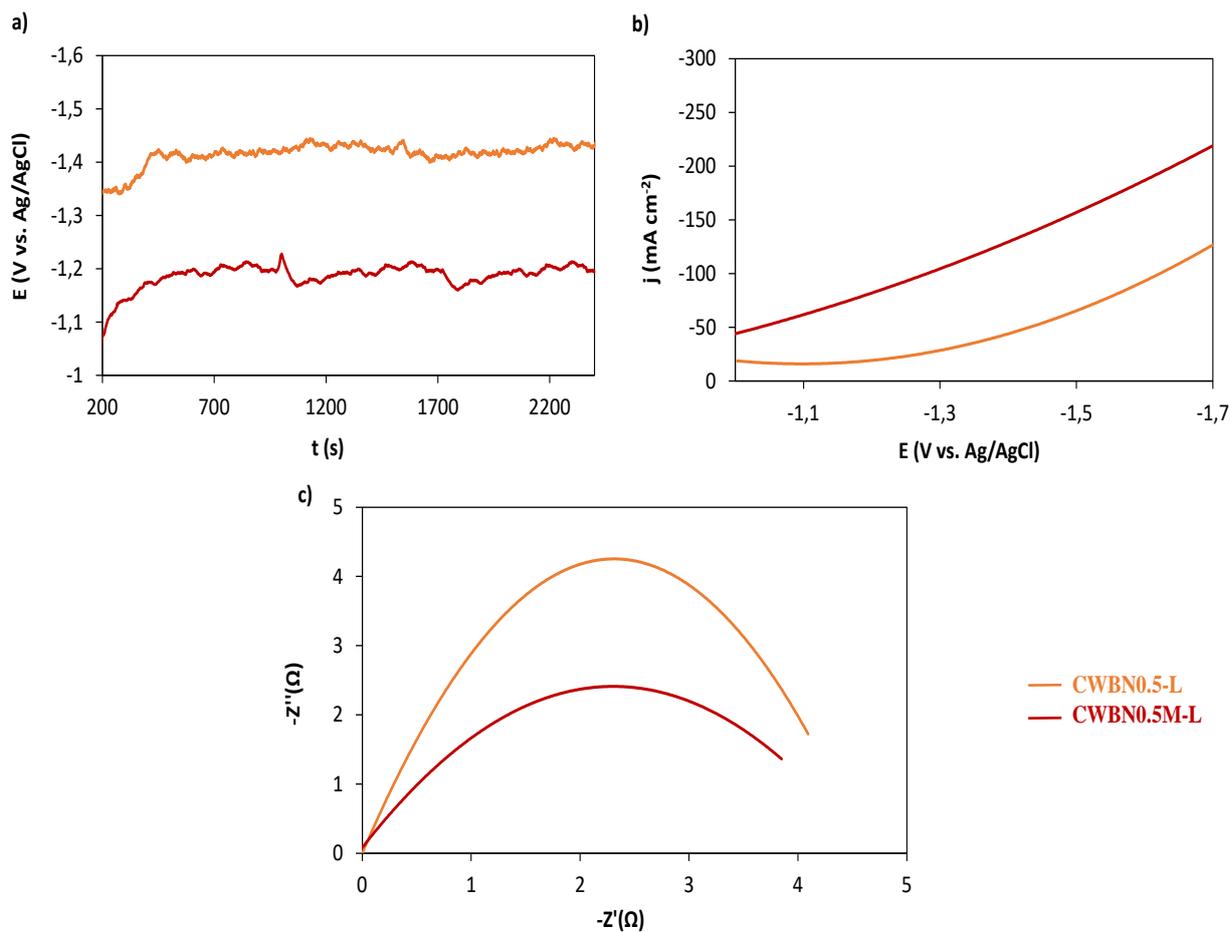


Figura 11. Resultados para CWBN0.5 y CWBN0.5M: a) Resultados de CP, y b) EIS

A continuación, la Figura 12 muestra una comparación con los fotoánodos compuestos por dos únicas capas (CB), preparados previamente para comprobar las mejoras de las propiedades PEC con esta nueva configuración.

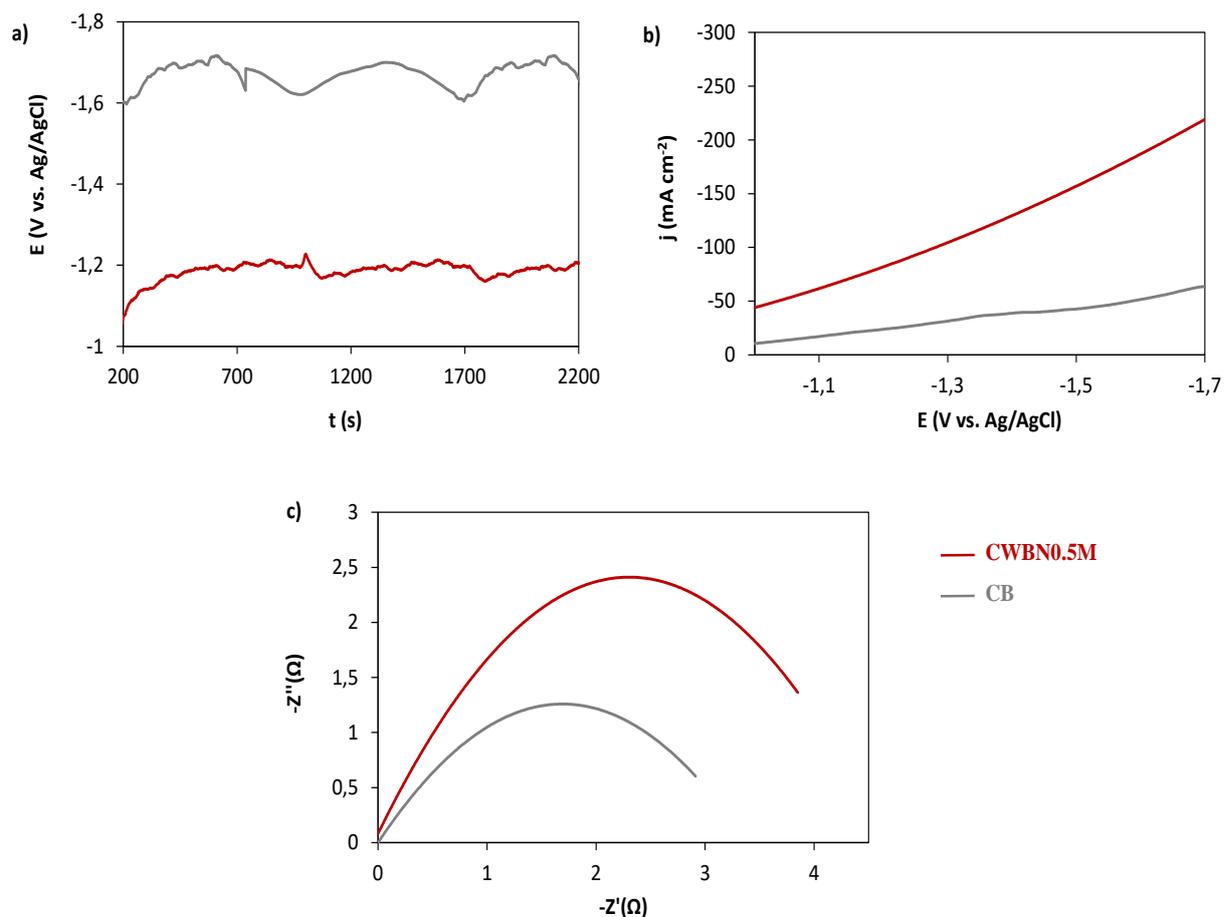


Figura 12. Resultados para CWBN0.5M y CB: a) Resultados de CP, y b) EIS

La notable mejora en la actividad y eficiencia del fotoánodo CWBN0.5M, sugiere que esta configuración de fotoánodo optimizada no solo facilita la transferencia de carga, sino que también maximiza la accesibilidad a los sitios activos. En la Figura 12c se observa que la resistencia a la transferencia de carga es menor para el electrodo CB; sin embargo, la actividad PEC no se ve favorecida, lo que podría atribuirse a la deposición excesiva de partículas de CaTiO_3 (Abarca y cols., 2024). Es posible que algunas de estas partículas no actúen como sitios activos, sino más bien como centros de recombinación, dificultando la separación electrón-hueco y, en consecuencia, disminuyendo la fotocorriente alcanzada en el cátodo (Quiñonero & Gómez, 2017).

4.1.3. Efecto de la densidad de corriente aplicada

La Figura 13 muestra la respuesta PEC de dos electrodos de cuatro capas (CWBN0.5), sometidos a diferentes densidades de corriente aplicadas en el cátodo: -100 mA cm^{-2} y -200 mA cm^{-2} .

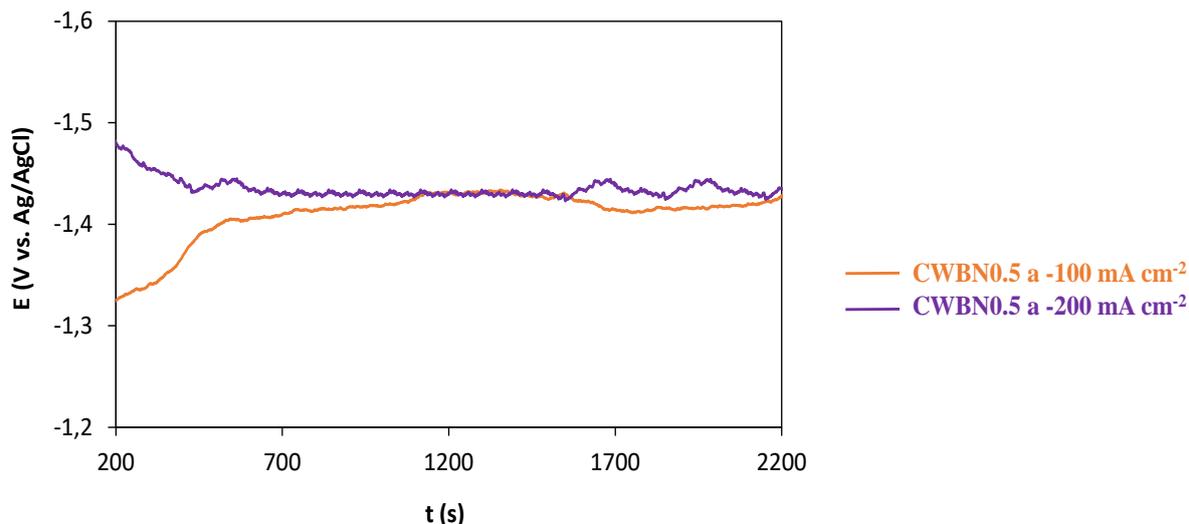


Figura 13. Resultados de CP para CWBN0.5 a -100 y -200 mA cm⁻²

Al aumentar la densidad de corriente aplicada, se espera que el voltaje requerido sea mayor. Esto se debe a que un mayor flujo de corriente en el cátodo requiere más energía para superar las pérdidas de resistencia en el sistema. Sin embargo, el resultado del voltaje a -200 mA cm⁻² no muestra un aumento considerable en comparación con el voltaje asociado a -100 mA cm⁻². Esto implica que, a pesar del incremento en la j , el voltaje se mantiene relativamente estable, lo que podría significar que la electroquímica del sistema es bastante eficiente, incluso a densidades de corriente elevadas. Sin embargo, se observó visualmente que el fotoánodo se degrada y se calienta en estas condiciones (-200 mA cm⁻²), lo cual podría ser un factor fundamental que limita la efectividad de la reacción a tiempos más largos. Por ello, en base a los resultados y a la degradación observada, se selecciona una j de -100 mA cm⁻² en el cátodo para evaluar la producción de H₂ en continuo, maximizando así la eficiencia y minimizando el desgaste del fotoelectrodo.

4.2. PRODUCCIÓN DE H₂ EN CONTINUO

Los fotoánodos desarrollados en el presente trabajo se integran en el electrolizador PEC de tipo filtro-prensa para evaluar su rendimiento en la producción de H₂ en continuo a densidad de corriente constante (-100 mA cm⁻²). En estas pruebas se determina la tasa de producción de H₂ y se calculan parámetros clave como la FE, la EE y la ETF. Los resultados obtenidos para las distintas configuraciones de fotoánodos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la eficiencia de diferentes electrodos en las mismas condiciones.

Configuración de fotoánodo	FE (%)	EE (%)	ETF (%)	r (mol m ⁻² s ⁻¹)
CWBN0.5M	62,3	32,5 (28,3*)	35,5	3231,4 ± 57
CWBN0.5	22	9,5 (8,5*)	11,3	1142,7 ± 41
CWBN1	31,6	13,6	16,11	1639,2 ± 162
CB	32,2	12,8	14,9	1675,8 ± 39

* Valor EE a oscuras

El uso de un fotoánodo con configuración de la última capa mixta (CWBN0.5M) da lugar a la mayor EE alcanzada en este trabajo, con un valor de 32,5%, lo que respalda los resultados obtenidos en los análisis de caracterización discutidos con anterioridad, donde se muestra un menor voltaje requerido (-1,17 V vs. Ag/AgCl) con estos fotoánodos para una misma densidad de corriente en comparación con el electrodo CWBN0.5 de cuatro capas (Figura 11a). Es importante mencionar que el mismo fotoánodo de capa final mixta a oscuras resulta en una EE de 28,3%, lo que confirma las propiedades mejoradas del fotoánodo con luz visible, favoreciendo el rendimiento global de la electrólisis del agua.

Esto demuestra que la incorporación de la última capa mixta mejora significativamente el rendimiento del fotoánodo para la producción en continuo de H₂ en el cátodo. El decorado con Ni permite mejorar la producción de H₂ debido a un aumento en el flujo de electrones, generados por una eficiente absorción de luz y separación y transferencia de carga. Este aumento en el flujo de electrones no solo proviene de la excitación de la superficie por la luz, sino también de una posible mejora en la conductividad del material, que permite una mayor movilidad de las cargas. Por otra parte, el fotoánodo CWBN0.5 muestra mejores resultados de caracterización PEC en los análisis LSV (Figura 10b) en comparación con el electrodo con carga de Ni mayor (CWBN1). Sin embargo, este último resulta en una menor pérdida de energía y una mayor producción de H₂ en el electrolizador, lo que da lugar a un mayor valor de EE.

Además, al mejorar la transferencia de electrones, se sugiere que la generación de huecos también se optimiza, lo que podría aumentar la eficiencia de la OER al proporcionar una mayor cantidad de huecos disponibles para la reacción de oxidación. Sin embargo, en este trabajo no se puede establecer una relación directa con la OER sin realizar un análisis específico de dicha reacción.

5. CONCLUSIONES

La PEC se posiciona como una tecnología prometedora para la producción de H₂, fundamental en la transición hacia sistemas energéticos más sostenibles. Al aprovechar la energía solar, la PEC reduce la dependencia de combustibles fósiles y permite minimizar las emisiones de CO₂ asociadas a la producción de H₂ convencional, aunque enfrenta desafíos en cuanto a la estabilidad y eficiencia de los materiales fotoactivos empleados. En este trabajo se diseñan y se desarrollan fotoánodos para la generación de un flujo extra de electrones proveniente de la luz que permitan la producción de H₂ en el cátodo a partir de la electrólisis del agua por vía PEC en un electrolizador con configuración fotoánodo/cátodo.

Los resultados de caracterización PEC muestran que el fotoánodo iluminado de CaTiO₃/WO₃/BiVO₄/Ni con una carga de Ni de 0,5 mg cm⁻², permitió alcanzar un voltaje de cátodo de -1,4 V vs. Ag/AgCl a -100 mA cm⁻², lo que implica una disminución en comparación con el comportamiento del electrodo a oscuras. En las pruebas de EIS, se observa que la incorporación de una capa adicional de Ni aumenta la resistencia a la transferencia de carga, lo cual se explica en parte al aumento en el espesor del fotoánodo.

Con respecto al efecto de la carga de Ni, los análisis de LSV demostraron que el electrodo con una carga de Ni de 0,5 mg cm⁻² permite alcanzar densidades de corriente más en comparación con el de 1 mg cm⁻² para un mismo potencial seleccionado de -1,8 V vs. Ag/AgCl, explicado en parte por un efecto pantalla a altas cargas de Ni, que produce una disminución de los electrones generados por los fotones incidentes.

El electrodo CWBN0.5M, con mezcla física de BiVO₄-Ni en la última capa, muestra en los análisis de CP el menor voltaje requerido en el cátodo (-1,17 V vs. Ag/AgCl) en comparación con los electrodos de CaTiO₃/BiVO₄ y CaTiO₃/WO₃/BiVO₄, los cuales muestran voltajes de -1,4 y -1,6 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Además, los resultados de la producción de H₂ en continuo indican que el CWBN0.5M es el fotoelectrodo con mejores prestaciones, permitiendo alcanzar una EE del 32,5% bajo luz visible. Por otra parte, se demuestra una mejora significativa con luz, ya que el mismo electrodo a oscuras da lugar a una EE de 28,3%. Estos resultados respaldan las pruebas de caracterización previas y demuestran que esta configuración de fotoánodo mejora significativamente la respuesta.

En definitiva, el fotoánodo CWBN0.5M se presenta como la opción más efectiva para la producción de H₂ en continuo por vía PEC en una configuración fotoánodo/cátodo a oscuras, destacando su potencial en la producción de vectores energéticos sostenibles.

CONCLUSIONS

PEC is emerging as a promising technology for H₂ production, which is crucial in the transition toward more sustainable energy systems. By harnessing solar energy, PEC not only reduces reliance on fossil fuels but also minimizes CO₂ emissions associated with conventional H₂ production, though it still faces challenges in terms of catalyst stability and efficiency. This study focuses on designing and developing photoanodes for H₂ production via PEC water electrolysis in a photoanode/cathode configuration.

The PEC characterization results show that the illuminated CaTiO₃/WO₃/BiVO₄/Ni photoanode, with a Ni loading of 0.5 mg cm⁻², achieved a cathode voltage of -1.4 V vs. Ag/AgCl at -100 mA cm⁻², indicating a reduction compared to the electrode in dark conditions. EIS tests reveal that the addition of an extra Ni layer increases charge transfer resistance, likely due to the increased thickness of the photoanode.

Regarding the effect of Ni loading, LSV analyses demonstrated that the electrode with 0.5 mg cm⁻² of Ni achieves higher current densities compared to the 1 mg cm⁻² electrode at the same potential of -1.8 V vs. Ag/AgCl, partially explained by a screening effect at higher Ni loadings, which reduces the number of electrons generated by incident photons.

The CWBN0.5M electrode, featuring a physical mixture of BiVO₄ and Ni in the top layer, exhibited the lowest required cathode voltage (-1.17 V vs. Ag/AgCl) in CP analysis compared to CaTiO₃/BiVO₄ and CaTiO₃/WO₃/BiVO₄ electrodes, which showed voltages of -1.4 V and -1.6 V vs. Ag/AgCl, respectively. Furthermore, continuous H₂ production results indicate that the CWBN0.5M is the best-performing photoelectrode, achieving an energy efficiency (EE) of 32.5% under visible light. There was also a significant improvement under illumination, as the same electrode achieved an EE of 28.3% in the dark. These findings support previous characterization tests, demonstrating that this configuration significantly enhances the photoanode's performance.

In conclusion, the CWBN0.5M photoanode emerges as the most effective option for continuous H₂ production via photoelectrochemical methods in a photoanode/dark cathode configuration, highlighting its potential in sustainable energy vector production.

6. TRABAJO FUTURO

Como proyección para trabajo futuro, sería interesante dirigir la investigación hacia reacciones adicionales que permitan aprovechar la capacidad demostrada por los fotoánodos desarrollados, tales como la posibilidad de acoplar la reducción de CO₂ en el cátodo, o la oxidación de glicerol en el fotoánodo en una estrategia de co-valorización. Estas reacciones no solo contribuirían a la producción sostenible de combustibles, sino que también ofrecerían una estrategia efectiva para la mitigación de gases de efecto invernadero, alineándose con los objetivos globales de sostenibilidad ambiental y economía circular.

Asimismo, se sugiere continuar explorando diversas configuraciones de capas y combinaciones de materiales que permitan mejorar la separación de cargas y la transferencia de electrones. También es necesario llevar a cabo una caracterización físico-química y óptica de los fotoánodos que aporte información para futuros desarrollos.

Otro aspecto fundamental es la posible utilización de luz solar simulada para demostrar el potencial de los fotoánodos desarrollados en aplicaciones reales con energía solar. Además, el desarrollo de configuraciones de reactor innovadoras de tipo fotocátodo/fotoánodo es de especial interés, con el objetivo de desarrollar sistemas PEC que operen sin necesidad de aporte externo de energía, salvo la luz.

7. NOMENCLATURA

PEC Fotoelectrocatalisis

e^-/h^+ Par electrón-hueco

r Tasa de producción de hidrógeno ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), Ecuación 4

N_F Moles de hidrógeno producidos

A Área geométrica del cátodo (m^2)

EF Eficiencia Faradaica (%), Ecuación 5

ETF Eficiencia de conversión de energía a combustible (%), Ecuación 6

$P_{f,o}$ Potencia de salida contenida en el combustible químico (W)

$P_{e,o}$ Potencia de salida en forma de electricidad (W)

P_s Potencia de entrada proveniente de la irradiación solar (W)

$P_{e,i}$ Potencia de entrada externa (W)

j Densidad de corriente (mA cm^{-2}), Tabla 3

$E_{f,o}$ Diferencia de potencial (V)

EE Eficiencia Energética (%), Ecuación 7 y Tabla 2

E_T Potencial teórico (V)

E_{Cell} Potencial aplicado (V)

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abarca, J. A., Díaz-Sainz, G., Merino-Garcia, I., Beobide, G., Albo, J., & Irabien, A. (2023). Optimized manufacturing of gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction with automatic spray pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109724>
- Abarca, J. A., Merino-Garcia, I., Díaz-Sainz, G., Perfecto-Irigaray, M., Beobide, G., Irabien, A., & Albo, J. (2024). Fabrication and optimization of perovskite-based photoanodes for solar-driven CO₂ photoelectroreduction to formate. *Catalysis Today*, 429. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114505>
- Alivand, M. S., Mazaheri, O., Wu, Y., Stevens, G. W., Scholes, C. A., & Mumford, K. A. (2020). Catalytic Solvent Regeneration for Energy-Efficient CO₂ Capture. En *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* (Vol. 8, Número 51, pp. 18755-18788). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07066>
- Alulema-Pullupaxi, P., Espinoza-Montero, P. J., Sigcha-Pallo, C., Vargas, R., Fernández, L., Peralta-Hernández, J. M., & Paz, J. L. (2021). Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review. *Chemosphere*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130821>
- Anantharaj, S., Kundu, S., & Noda, S. (2021). “The Fe Effect”: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts. En *Nano Energy* (Vol. 80). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105514>
- Antonio Abarca, J., Díaz-Sainz, G., Merino-Garcia, I., Irabien, A., & Albo, J. (2023). Photoelectrochemical CO₂ electrolyzers: From photoelectrode fabrication to reactor configuration. En *Journal of Energy Chemistry* (Vol. 85, pp. 455-480). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.032>
- Bi, X., Wang, H., Yang, Z., Zhao, Y., Ma, Z., Liu, T., & Wu, M. (2022). Localized Surface Plasmon Resonance Enhanced Continuous Flow Photoelectrocatalytic CO₂ Conversion to CO. *Energy and Fuels*, 36(13), 7206-7212. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01520>
- Bignozzi, C. A., Caramori, S., Cristino, V., Argazzi, R., Meda, L., & Tacca, A. (2013). Nanostructured photoelectrodes based on WO₃: Applications to photooxidation of aqueous electrolytes. *Chemical Society Reviews*, 42(6), 2228-2246. <https://doi.org/10.1039/c2cs35373c>
- Chen, L., Dong, X., Wang, Y., & Xia, Y. (2016). Separating hydrogen and oxygen evolution in alkaline water electrolysis using nickel hydroxide. *Nature Communications*, 7. <https://doi.org/10.1038/ncomms11741>
- Chen, M., Chang, X., Li, C., Wang, H., & Jia, L. (2023). Ni-Doped BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 640, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.02.096>
- Chen, P., Zhang, Y., Zhou, Y., & Dong, F. (2021). Photoelectrocatalytic carbon dioxide reduction: Fundamental, advances and challenges. *Nano Materials Science*, 3(4), 344-367. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.003>

- Chi, J., & Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. En *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* (Vol. 39, Número 3, pp. 390-394). Science Press. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62949-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62949-8)
- Dixit, H., Porwal, S., Boro, B., Paul, M., Ghosh, S., Mishra, S., & Singh, T. (2022). A theoretical exploration of lead-free double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ based solar cell via SCAPS-1D. *Optical Materials*, 131. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112611>
- Dong, P., Pan, J., Zhang, L., Yang, X. L., Xie, M. H., & Zhang, J. (2024). Regulation of electron delocalization between flower-like (Co, Ni)-MOF array and WO_3/W photoanode for effective photoelectrochemical water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 350. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123925>
- Dong, Q., Wen, B., Zhao, X., Wang, P., & Lyu, X. (2025). Electronic structure tailoring of CuCo_2O_4 for boosting oxygen evolution reaction. *Separation and Purification Technology*, 353. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128552>
- Garcia-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. En *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 31, pp. 1-35). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>
- International Energy Agency. (2023). *Global Hydrogen Review 2023*. Disponible en: <https://www.iea.org/>. Consultado: 11/09/24
- Jang, Y. J., & Lee, J. S. (2019). Photoelectrochemical Water Splitting with p-Type Metal Oxide Semiconductor Photocathodes. En *ChemSusChem* (Vol. 12, Número 9, pp. 1835-1845). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802596>
- Kangeyan, K. P., Hafeez, H. Y., Neppolian, B., & Lakhera, S. K. (2024). Operando construction of nickel-modified amorphous 2D CaTiO_3 nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Surfaces and Interfaces*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103750>
- Kawase, Y., Higashi, T., Katayama, M., Domen, K., & Takahashi, K. (2021). Maximizing Oxygen Evolution Performance on a Transparent $\text{NiFeO}_x/\text{Ta}_3\text{N}_5$ Photoelectrode Fabricated on an Insulator. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(14), 16317-16325. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c00826>
- Keerthana, S. P., Rani, B. J., Ravi, G., Yuvakkumar, R., Hong, S. I., Velauthapillai, D., Saravanakumar, B., Thambidurai, M., & Dang, C. (2020). Ni doped Bi_2WO_6 for electrochemical OER activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 18859-18866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.135>
- Kim, J. H., & Lee, J. S. (2019). Elaborately Modified BiVO_4 Photoanodes for Solar Water Splitting. En *Advanced Materials* (Vol. 31, Número 20). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201806938>
- Maeda, K., Higashi, M., Siritanaratkul, B., Abe, R., & Domen, K. (2011). SrNbO_2N as a water-splitting photoanode with a wide visible-light absorption band. *Journal of the American Chemical Society*, 133(32), 12334-12337. <https://doi.org/10.1021/ja203391w>

- McMichael, S., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. (2021). A review of photoelectrocatalytic reactors for water and wastewater treatment. En *Water (Switzerland)* (Vol. 13, Número 9). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/w13091198>
- Merino-Garcia, I., Crespo, S., Perfecto-Irigaray, M., Beobide, G., Irabien, A., & Albo, J. (2024). Tailoring multi-layered BiVO₄/WO₃ photoanodes for an efficient photoelectrochemical gas-phase solar water splitting. *Catalysis Today*, 432. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114581>
- Pablos, C., Marugán, J., Adán, C., Osuna, M., & van Grieken, R. (2017). Performance of TiO₂ photoanodes toward oxidation of methanol and E. coli inactivation in water in a scaled-up photoelectrocatalytic reactor. *Electrochimica Acta*, 258, 599-606. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.103>
- Quiñonero, J., & Gómez, R. (2017). Controlling the amount of co-catalyst as a critical factor in determining the efficiency of photoelectrodes: The case of nickel (II) hydroxide on vanadate photoanodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 437-447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.005>
- Santos Andrade, T., Papagiannis, I., Dracopoulos, V., César Pereira, M., & Lianos, P. (2019). Visible-Light Activated Titania and Its Application to Photoelectrocatalytic Hydrogen Peroxide Production. *Materials*, 12(24), 4238. <https://doi.org/10.3390/ma12244238>
- Trotochaud, L., Young, S. L., Ranney, J. K., & Boettcher, S. W. (2014). Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation. *Journal of the American Chemical Society*, 136(18), 6744-6753. <https://doi.org/10.1021/ja502379c>
- Ursúa, A., Gandía, L. M., & Sanchis, P. (2012). Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. *Proceedings of the IEEE*, 100(2), 410-426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>
- Wang, S., Feng, S., Liu, B., Gong, Z., Wang, T., & Gong, J. (2023). An integrated n-Si/BiVO₄ photoelectrode with an interfacial bi-layer for unassisted solar water splitting. *Chemical Science*, 14(8), 2192-2199. <https://doi.org/10.1039/d2sc06651c>
- Wu, H., Feng, C., Zhang, L., Zhang, J., & Wilkinson, D. P. (2021). Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Water Electrolysis. En *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 4, Número 3, pp. 473-507). Springer. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00086-z>
- Yan, R. P., Zou, X., Liang, Y., Liu, Y., Hu, F., & Mi, Y. (2024). Electron and surface engineering of Ni₂P/MnP₄ heterojunction as high performance bifunctional electrocatalyst for amperage-level overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 669, 349-357. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.05.002>
- Yang, Y., Ajmal, S., Zheng, X., & Zhang, L. (2018). Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO₂ reduction. En *Sustainable Energy and Fuels* (Vol. 2, Número 3, pp. 510-537). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7se00371d>

- Zhang, S., Ahmet, I., Kim, S. H., Kasian, O., Mingers, A. M., Schnell, P., Kölbach, M., Lim, J., Fischer, A., Mayrhofer, K. J. J., Cherevko, S., Gault, B., Van De Krol, R., & Scheu, C. (2020). Different photostability of BiVO₄ in near-pH-neutral electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*, 3(10), 9523-9527. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01904>
- Zhang, X., Jin, M., Jia, F., Huang, J., Amini, A., Song, S., Yi, H., & Cheng, C. (2023). Noble-Metal-Free Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts Working at High Current Densities over 1000 mA cm⁻²: From Fundamental Understanding to Design Principles. *Energy and Environmental Materials* (Vol. 6, Número 5). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/eem2.12457>
- Zhao, Y., Merino-Garcia, I., Albo, J., & Kaiser, A. (2024). A Zero-Gap Gas Phase Photoelectrolyzer for CO₂ Reduction with Porous Carbon Supported Photocathodes. *ChemSusChem*. <https://doi.org/10.1002/cssc.202400518>

ANEXO I – PUBLICACIÓN CIENTÍFICA

Publicación de un artículo científico en relación con la temática del TFM como primera autora.

Catalysis Today 432 (2024) 114581



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Tailoring multi-layered BiVO₄/WO₃ photoanodes for an efficient photoelectrochemical gas-phase solar water splitting

Ivan Merino-García^{a,*}, Sara Crespo^{a,1}, Maite Perfecto-Irigaray^b, Garikoitz Beobide^{b,c}, Angel Irabien^{a,*}, Jonathan Albo^{a,*}

^a Departamento de Ingenierías Químicas y Biomoleculares, Universidad de Cantabria, Avenida de los Castros s/n, Santander 39005, Spain

^b Department of Organic and Inorganic Chemistry, University of the Basque Country, UPV/EHU, P.O. 644, Bilbao E-48980, Spain

^c BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, UPV/EHU Science Park, Leioa 48940, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Photoelectrocatalysis
BiVO₄/WO₃ photoanodes
Solar hydrogen
Gas phase

ABSTRACT

Photoelectrochemical gas-phase solar water splitting represents a promising avenue for sustainable hydrogen production, fulfilling the energy demands of the future. In this work, we present the fabrication and optimization of the functional performance of visible-light active BiVO₄/WO₃ photoanodes with a tailored multi-layered structure. The photoanodes are manufactured in a reproducible way by an automated spray pyrolysis technique, including BiVO₄ (top layer) and WO₃ (bottom layer) in a multi-layered structure with different ratios (80:20; 50:50; 20:80). The photoactive surfaces are fully characterized and then evaluated in a divided filter-press reactor operated in continuous mode under visible light irradiation (100 mW cm⁻²), where a platinumized titanium plate is used as dark cathode. The results demonstrate the pivotal role of mass ratio in optimizing charge transfer kinetics and recombination rates in the photoanode. We demonstrate the synergistic effects between BiVO₄ and WO₃, elucidating their contributions to enhance light absorption, and reduce electron-hole recombination, determining an optimal ratio of 80:20 for both hydrogen production (155.7 μmol m⁻² s⁻¹) and on-off current density gap (0.66 mA cm⁻²). The developed multi-layered BiVO₄/WO₃ surfaces thus offer a compelling pathway for advancing gas-phase photoelectrochemical water splitting technology, underscoring the significance of electrode design and paving the way for sustainable solar hydrogen production.

1. Introduction

The rapidly growing environmental issues related to climate change and global energy demand in the twenty-first century have increased the need to explore new renewable energy sources to replace traditional fossil fuels [1,2]. In this context, H₂ is widely considered a versatile energy source which can be directly converted into electrical energy or be used as a source material for chemical industries, with the absence of greenhouse gas emissions upon its use [3]. For example, H₂ exhibits 3–4 fold higher mass energy density compared to gasoline and can be utilized either through direct combustion or in hydrogen fuel cells [4]. Thus, despite fossil fuels remain dominant in the global H₂ production by an energy-intensive process based on steam reforming at extreme temperatures and pressures [5], green H₂ generation from water (water splitting) and renewable sources have attracted the attention of the research community [6]. Although an electrical current is utilized in

electrolysis technology to break water molecule into H₂ and O₂, alternative energy sources can be applied, such as thermal energy (thermolysis), biophotolysis with microorganisms, and solar energy (photonic energy via photocatalysis or photoelectrocatalysis (PEC)) [5]. The latest is economically and energetically appealing, since the energy delivered by the Sun in one hour (4.3 · 10²⁰ Joules) is comparable to what is consumed globally on Earth in one year (5.76 · 10²⁰ Joules) [7].

The photoelectrochemical water splitting (PEC-WS) represents a simple method to obtain clean and renewable H₂ from solar photons without generating contaminants in a sustainable and economic manner according to the small theoretical thermodynamic potential required (1.23 eV) [8]. The main advantage of this PEC approach with respect to the photocatalytic strategy is that both the generation of H₂ and O₂ are carried out in separate surfaces and compartments [9]. PEC studies at laboratory scale are usually carried out in aqueous electrolyte solutions; however, the supply of aqueous water might be an issue where the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ivan.merino@unican.es (I. Merino-García), irabienj@unican.es (A. Irabien), jonathan.albo@unican.es (J. Albo).

¹ I. Merino-García and S. Crespo contributed equally to this work as first authors.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114581>

Received 3 November 2023; Received in revised form 22 January 2024; Accepted 8 February 2024

Available online 17 February 2024

0920-5861/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nota de la autora: los resultados derivados del presente trabajo fin de máster se publicarán en un *Special Issue* de la prestigiosa revista *International Journal of Hydrogen Energy* (IF: 8.1), previa invitación en el marco de los resultados presentados en el 24th World Hydrogen Energy Congress (WHEC-2024), celebrado en México (junio 2024).

ANEXO II – DIFUSIÓN DE RESULTADOS EN CONGRESOS

Difusión de resultados en conferencias nacionales e internacionales:

- 1) Ivan Merino-Garcia, **Sara Crespo**, Jose Antonio Abarca, Guillermo Díaz-Sainz, Jonathan Albo, Angel Irabien, Desarrollo y caracterización de fotoánodos para la conversión fotoelectroquímica de CO₂ en fase gas hacia ácido fórmico. Aportando Valor al CO₂, organizado conjuntamente por PTECO₂ y SusChem-España. Póster. Mayo 2023 (Bilbao, España)
- 2) Ivan Merino-Garcia, **Sara Crespo**, Jose Antonio Abarca, Guillermo Díaz-Sainz, Angel Irabien, Jonathan Albo, Development of photoanodes for an efficient gas-phase photoelectrochemical conversion of carbon dioxide. International Workshop on Sustainable Chemistry. Póster. Mayo 2023 (Cartagena, España)
- 3) Ivan Merino-Garcia, **Sara Crespo**, Angel Irabien, Jonathan Albo, Innovative visible-light active photoanodes for gas-phase photoelectrochemical CO₂ reduction to chemicals. Workshop for multi-functional materials: from synthesis to applications (EUNICE). Oral. Junio 2023 (Valenciennes, Francia)
- 4) Ivan Merino-Garcia, Jon Napal, **Sara Crespo**, Beñat Artetxe, Garikoitz Beobide, Oscar Castillo, Guillermo Díaz-Sainz, Angel Irabien, Jonathan Albo. Towards an efficient photoelectrochemical reduction of CO₂ to alcohols with Zr₆⁻ and Hf₆⁻ based photoanodes. 18th International Congress on Catalysis. Póster. Julio 2024 (Lyon, Francia).
- 5) Ivan Merino-Garcia, Jose Antonio Abarca, **Sara Crespo**, Kevin Fernández-Caso, Guillermo Díaz-Sainz, Manuel Álvarez-Guerra, Jonathan Albo. Solar-driven CO₂ and glycerol covalorization in an optimized photoanode-based electrochemical system. 21st International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU 2024). Oral. Junio 2024 (Dalian, China).
- 6) Jose Antonio Abarca, **Sara Crespo**, Ivan Merino-Garcia, Guillermo Díaz-Sainz, Jonathan Albo. Multilayered BiVO₄/WO₃/perovskite-based photoanodes for solar driven CO₂ photoelectroreduction to formate. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTION ENGINEERING 2024 (ISCRE 28). Póster. Junio 2024 (Turku/Åbo, Finlandia).
- 7) **Sara Crespo**, Ivan Merino-Garcia, Jonathan Albo. Ni-decorated CaTiO₃/WO₃/BiVO₄ layered photoanodes for photoelectrochemical applications. 2nd Workshop On Multi Functional Materials And Sustainability (EUNICE). Póster. Julio 2024.
- 8) Ivan Merino-Garcia, Jose Antonio Abarca, **Sara Crespo**, Guillermo Díaz-Sainz, Jonathan Albo. Photoelectrochemical CO₂ conversion to formate coupled with glycerol oxidation using optimized CaTiO₃/WO₃/BiVO₄ photoanodes. 27th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2024). Oral. Agosto 2024 (Praga, República Checa).
- 9) Ivan Merino-Garcia, **Sara Crespo**, Guillermo Díaz-Sainz, Angel Irabien, Jonathan Albo. Ni-based BiVO₄ photoanodes in photoelectrochemical applications with solar light for the production of renewable energy carriers. 24th World Hydrogen Energy Conference. Póster. Junio 2024 (Cancún, México).
- 10) Ivan Merino-Garcia, **Sara Crespo**, Jose Antonio Abarca, Jonathan Albo. Ni-decorated BiVO₄/WO₃ photoanodes for an enhanced photoelectrochemical response under solar light. 12th International Symposium on Catalyst in Multiphase and 11th International Symposium in Multifunctional Reactors. Comunicación enviada. Septiembre 2024 (Gante, Bélgica).