



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

## Producción de hidrógeno con nanopartículas de óxido de titanio

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN ENERGÍAS RENOVABLES



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

**Autor:** Pablo Ruiz García  
**Director:** Dr. Salvador Ángel Gómez Lopera

Cartagena, 8 de Septiembre de 2021

---

# ÍNDICE:

<b>OBJETIVOS</b> .....	4
<b>RESUMEN/ABSTRACT</b> .....	4
<b>1. Introducción</b> .....	4
1.1. Mecanismos básicos de la descomposición del agua.....	6
1.2. Fotocatálisis.....	8
1.3. Estrategias para la generación de hidrógeno.....	9
<b>2. Producción de hidrógeno mediante disociación fotoelectroquímica del agua</b> .....	10
<b>3. Materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno</b> .....	11
<b>4. El óxido de titanio como material fotocatalítico</b> .....	12
<b>5. Las células fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno</b> .....	14
5.1. Tipos de células.....	14
5.2. Diseño y fabricación: nanopartículas, electrodos, célula fotoelectroquímica.....	15
5.3. Eficiencia en la producción de hidrógeno.....	16
<b>6. Experimento de producción de hidrógeno</b> .....	20
6.1. Fabricación de la célula.....	20
6.2. Ensayo de funcionamiento.....	21

<b>7. Planificación del TFM</b> .....	21
<b>8. Conclusiones</b> .....	22
<b>9. Bibliografía</b> .....	23



## **OBJETIVOS**

En este proyecto se realiza una revisión general de la producción de hidrógeno mediante la disociación fotoelectroquímica del agua empleando materiales fotocatalíticos y se completa con las distintas propuestas existentes hasta la fecha que usan como material base nanopartículas de óxido de titanio. Se estudia la eficiencia electroquímica de los nanomateriales y las estrategias para la generación de hidrógeno. Así mismo se fabrican nanopartículas de óxido de titanio y se construye con ellas una célula fotoelectroquímica básica.

## **RESUMEN**

El presente proyecto tiene como objetivo conseguir la producción de hidrógeno mediante la disociación fotoelectroquímica del agua inducida por irradiación solar y empleando materiales nanoparticulados de óxido de titanio. El dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ ; es un material de gran importancia tecnológica por sus propiedades fisicoquímicas y se conoce que las propiedades que puede presentar un material dependen del proceso de síntesis utilizado para su obtención. Esta condición es muy exigente en las nuevas tecnologías, en concreto en la nanotecnología. Por lo tanto, se realiza una revisión sobre cálculos de eficiencia, incluyendo los factores que afectan a la eficiencia electroquímica de los nanomateriales y las estrategias para la generación de hidrógeno. Se hace una revisión de las técnicas de fabricación de las nanopartículas, los electrodos y las células fotoelectroquímicas. A continuación, se lleva cabo la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio y se diseña y construye una célula fotoelectroquímica básica con ellas.

## **ABSTRACT**

The objective of this project is to achieve the production of hydrogen through photoelectrochemical dissociation of water induced by solar irradiation and using nanoparticulate titanium oxide materials. Titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ ; It is a material of great technological importance due to its physicochemical properties and it is known that the properties that a material can present depend on the synthesis process used to obtain it. This condition is very demanding in new technologies, specifically in nanotechnology. Therefore, a review is carried out on efficiency calculations, including the factors that affect the electrochemical efficiency of nanomaterials and the strategies for hydrogen generation. A review is made of the manufacturing techniques of nanoparticles, electrodes and photoelectrochemical cells. Next, the synthesis of the titanium oxide nanoparticles is carried out and a basic photoelectrochemical cell is designed and built with them.

## 1. Introducción

La selección de este TFM, responde al interés de estudiar en profundidad un tema de actual importancia como es la energía renovable, en concreto con la producción de hidrógeno mediante el uso de material fotocatalítico, como es el óxido de titanio, y mediante el aprovechamiento de la energía solar para llevar a cabo el proceso.

El trabajo realizado se enmarca dentro del campo de las energías renovables, en concreto, en el estudio, diseño y construcción de una célula fotoelectroquímica básica construida en laboratorio. Será necesario realizar una síntesis, caracterización y evaluación de los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  de baja dimensionalidad, para posteriormente ser utilizados en la célula fotoelectroquímica con el objetivo de producir hidrógeno. El material empleado de dióxido de titanio cabe indicar que no es perjudicial para el medio ambiente, o por lo menos no hay estudios que lo demuestren hasta la fecha.

Si en el proceso de obtención de energía externa para iniciar el proceso de disociación del agua se utiliza una célula solar, estaríamos hablando de “hidrógeno verde”. El perfeccionamiento de técnicas para la producción de “hidrógeno verde” juega un papel importante en el momento de transición energética actual, ya que es una energía completamente limpia que se produce por la electrólisis directa del agua utilizando la energía proveniente del sol. De esta manera, es posible la producción de este combustible y la generación de energía eléctrica evitando la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero y otras emisiones contaminantes, que se producirían por otros medios de producción de energía convencionales, ya que este combustible solo produce agua cuando se quema con oxígeno.

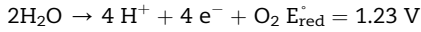
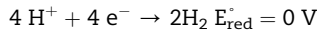
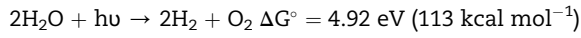
Puesto que un gran desafío que va a tener que abordarse en el futuro son las enormes necesidades energéticas, es de interés común realizar un esfuerzo para investigar recursos energéticos limpios, eficientes, seguros y sostenibles. De esta manera se remedia la escasez esperada de energías renovables, se reduce la contaminación y se protege el medio ambiente.

En estos últimos años, esta tecnología ha experimentado un gran auge, pero aún queda mucho trabajo por hacer. De lo que no cabe duda, es que jugará un papel muy importante en un futuro cercano. Además, en el caso particular de la energía fotovoltaica, España goza de una ubicación geográfica privilegiada, y en la actualidad se dispone de más apoyo del que se ha dispuesto en estos últimos años para poder hacer uso de ella.

Por tanto, este trabajo tiene un especial interés desde el punto de vista académico, al poner en práctica todos los conocimientos adquiridos durante la formación universitaria, pero también tiene un interés especial desde el punto de vista técnico, social y ambiental, ya que el desarrollo de esta forma de energía lleva asociada una reducción del consumo de recursos no renovables o energías fósiles, lo que implica una mejora en el aspecto económico, medioambiental y de la salud.

## 1.1. Mecanismos básicos de la descomposición del agua

La reacción general involucrada en el mecanismo de división del agua es:



Al nivel de energía donde la probabilidad de encontrar un electrón es la mitad, se le denomina Energía de Fermi ( $E_f$ ). Es un factor importante a tener en cuenta cuando se usa el electrodo de referencia para realizar mediciones. Se compara  $E_f$  del semiconductor con el propio nivel de Fermi invariable del contraelectrodo. En un semiconductor intrínseco,  $E_f$  se sitúa en el intervalo de banda central, es decir, entre  $E_c$  (Energía de banda de conducción) y  $E_v$  (Energía de banda de valencia). Dependiendo del tipo de dopante,  $E_f$  se desplaza hacia o alejándose de  $E_c$  como se muestra en la Figura 1.

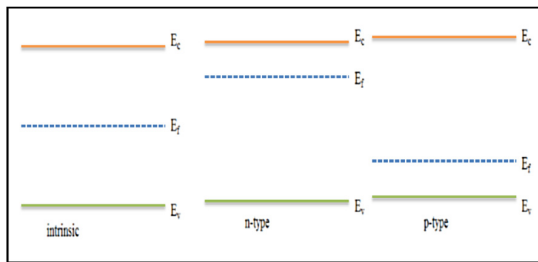


Fig 1. Esquema de la Energía de Fermi en un semiconductor extrínseco. (Imagen tomada de Josny Joy, Jinu Mathew, Soney C. George, International journal of hydrogen, 2018).

La equilibración tiene lugar en la interfaz del fotoelectrodo al cambiar el nivel de Fermi del semiconductor para que coincida con el par redox del electrolito. Esto da como resultado la formación de una región delgada de capa de carga espacial cerca de la superficie del semiconductor que provocará que la banda se doble hacia arriba o hacia abajo, según el tipo de semiconductor (tipo n / tipo p) como se muestra en la Figura 2.

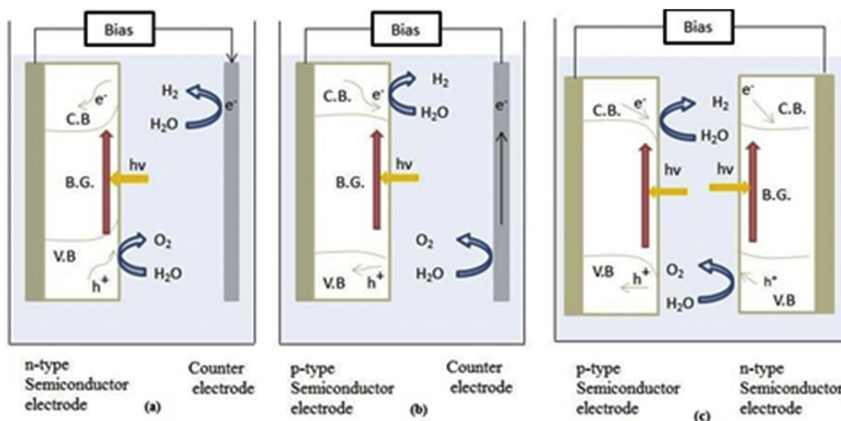


Fig 2. Esquema-Z de la división fotoelectroquímica del agua usando semiconductores tipo n y p. (Imagen tomada de Josny Joy, Jinu Mathew, Soney C. George, International journal of hydrogen, 2018).

En la Figura 2 (a, b) se representan unos semiconductores de tipo n y p involucrados en la división del agua, respectivamente. En la Figura 2 (c), se combinan dos fotoelectrodos diferentes, en los que la oxidación y la reducción pueden realizarse simultáneamente y pueden utilizar la energía luminosa de manera más eficiente.

A partir de las Figuras 1 y 2, se puede deducir que existe una fuerte dependencia de las propiedades electrónicas del fotoelectrodo para mejorar la eficiencia de división del agua. Como optimizar todos los procesos en un solo componente está demostrado que es imposible de lograr, se han dedicado muchos esfuerzos a mejorar la eficiencia y lograr la absorción de una amplia gama de espectro de luz.

Uno de los esfuerzos actuales pone atención a la construcción de fotocatalizadores de heteroestructura (uniones n-n / n-p / p-p). Esto ayuda en la migración y separación de los portadores de carga. La recombinación de portadores fotogenerados se puede reducir utilizando la estructura de heterounión.

La división fotoelectroquímica del agua se puede lograr a través de un proceso de dos pasos conocido como esquema Z, que es una especie de imitación de la fotosíntesis natural. En este sistema dos diferentes semiconductores se utilizan para la fotoexcitación y un precursor redox reversible (par donante / aceptor).

Los factores que afectan a este mecanismo son las propiedades opto-electrónicas y superficiales del fotocatalizador y la presencia de cocatalizador. Mediante la migración representada en el esquema Z, los portadores de carga fotogenerados pueden lograr una mejora en la actividad fotocatalítica .

Para aumentar la eficiencia de la celda electroquímica, se debe reducir la recombinación de portadores fotogenerados. En los nanomateriales, con tamaño y morfología controlada, los portadores de carga se generan en la superficie debido a su tamaño reducido (y su mayor relación superficie/volumen), por lo que el proceso de división del agua ocurre en la superficie de los nanomateriales. Hay estudios que afirman que se producirá un aumento del 50% al 90% en la eficiencia de la división electroquímica del agua.



## 1.2. Fotocatálisis

La catálisis se puede considerar uno de los procesos más importantes tanto en la naturaleza como en la química. Una definición aceptada es que un catalizador es una sustancia, simple o compuesta, que aumenta o reduce la velocidad de una reacción con la que un sistema químico llega al equilibrio, sin ser consumida en el proceso. Así que la catálisis es el fenómeno de la acción del catalizador. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la fotocatálisis se define como “el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de luz ultravioleta, visible o radiación infrarroja en presencia de una sustancia, el fotocatalizador, que absorbe luz y está implicado en la transformación química de los componentes de la reacción”.

La fotocatálisis, por tanto, se basa en la excitación de un material semiconductor con irradiación de energía luminosa al menos igual o mayor a la separación entre bandas del material.

Cuando un electrón de la banda de valencia (BV) llena de electrones es excitado por irradiación de la luz a la banda de conducción (BC), deja atrás un hueco positivo ( $h^+$ ) en la BV, a la diferencia de energía entre la parte superior de la BV y la parte inferior de BC se le nombra banda prohibida. Estos electrones y huecos ( $e^-$  y  $h^+$ ) son los principales responsables de la generación de especies activas que degradan las moléculas diana. Estos portadores de carga  $e^-$  y  $h^+$  son los que impulsan la reducción y oxidación respectivamente y migran hacia la superficie del fotocatalizador y pueden iniciar reacciones secundarias con los componentes adsorbidos en la superficie del semiconductor sólido. El  $e^-$  fotoexcitado en la BC transforma el oxígeno en radicales superóxido e hidropéroxido mientras que los  $h^+$  en la BV pueden oxidar el agua adsorbida o iones hidroxilo a radicales hidroxilo.

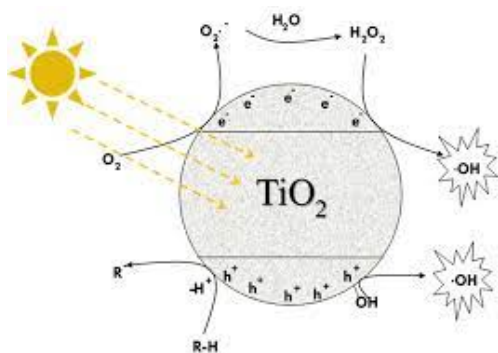


Figura 3. Esquema del proceso de fotocatálisis. (Imagen tomada de Cristina Fernández Rodríguez, Tesis doctoral sobre la actividad de fotocatalizadores basados en  $TiO_2$  y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en aguas, 2015).

En los recientes años, el desarrollo de fotocatalizadores heterogéneos ha sido un campo de investigación con mucha actividad, con el fin del solventar problemas medioambientales y energéticos. Muchas investigaciones se han centrado en el uso de fotocatalizadores basados en semiconductores para la degradación de contaminantes y la descomposición del agua con luz visible y ultravioleta. Desde que Fujihisa descubrió la disociación fotocatalítica del agua utilizando electrodos de  $\text{TiO}_2$ , este fotocatalizador ha presentado gran atractivo por su gran variedad de ventajas como estabilidad estructural, abundancia, no toxicidad, respetuosidad medioambiental, fuerte poder oxidante y económico.

El dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , se presenta en tres variedades alotrópicas: rutilo, anatasa y brookita. La fase anatasa generalmente es la que presenta mayor actividad fotocatalítica, aunque esta actividad depende fuertemente de otros factores como el tamaño del cristal, el área de superficie específica o la estructura de los poros.

Existen ciertas limitaciones para el  $\text{TiO}_2$  : este solo puede absorber luz UV ( $\lambda < 390 \text{ nm}$ ) debido a su amplia separación de bandas (3.0-3.2 eV), de manera que solo permite la absorción en una estrecha región del espectro solar y la recombinación de los portadores de carga fotoexcitados limita también la actividad del  $\text{TiO}_2$ . El método más utilizado para disminuir tanto esta recombinación como la separación entre bandas es dopar el  $\text{TiO}_2$  con metales, no metales o una combinación de los dos.

El dopado no solo produce un cambio en el mecanismo y en la cinética bajo irradiación UV, sino que además introduce actividad en el espectro visible con lo que se mejora mucho el aprovechamiento de la luz solar ( en torno a un 50% de la luz solar visible) aumentando por tanto notablemente su eficacia y rendimiento en el uso en entornos donde solo se dispone de luz solar natural.

### **1.3. Estrategias para la generación de hidrógeno**

Existen dos estrategias para mejorar el desprendimiento de hidrógeno; aumentar los sitios activos y mejorar la conductividad eléctrica.

Para proceder con la división general del agua de una manera más directa y suave, se debe mejorar la exposición y accesibilidad de los sitios activos, la capacidad de transporte vectorial de electrones y la liberación de productos gaseosos. El aumento del sitio activo se puede lograr mediante tratamientos con plasma y reduciendo el grosor de las capas. La mejora de la conductividad eléctrica o de la cinética de transporte de carga se puede lograr mediante el dopaje.

## **2. Producción de hidrógeno mediante disociación fotoelectroquímica del agua**

Actualmente el hidrógeno ( $H_2$ ) está considerado como un portador de energía limpia con gran potencial para el futuro y que podría hacerse cargo de abatir todos los problemas de suministros que se prevén asociados al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles. El hidrógeno es uno de los combustibles que no produce emisión de contaminantes cuando se quema con oxígeno, ya que solo produce agua. Se trata de un combustible renovable muy prometedor, que se puede utilizar en vehículos, propulsión de naves espaciales, aeronaves y dispositivos electrónicos. El hidrógeno se puede encontrar atrapado en agua, hidrocarburos y en otras materias orgánicas.

Existen varios métodos para la división del agua como; el fotoelectroquímico, el fotocatalítico, la radiólisis, el fotobiológico y la descomposición térmica. Las tres últimas técnicas no son favorables por diversos motivos. La radiólisis produce residuos nucleares como subproducto. La división fotobiológica se realiza con ayuda de un biorreactor de algas, el cual simula una fotosíntesis natural, lo que afecta más a la producción de oxígeno, siendo baja la tasa en producción de  $H_2$ . Por otra parte, la descomposición térmica tiene como inconvenientes su bajo rendimiento en producción de  $H_2$  y los requisitos de alta temperatura.

Por lo tanto, los métodos más sencillos, eficientes, baratos y limpios para la producción de hidrógeno a partir de la separación de agua son el fotoelectroquímico y fotocatalítico.

En las células fotoelectroquímicas se emplea un material semiconductor que al tener la propiedad particular de funcionar como fotocatalizador, favorece el proceso de oxidación y reducción química en presencia de la luz. La propiedad principal de este tipo de células es que a partir de una fuente de energía lumínica externa, se impulsan reacciones fotoelectroquímicas a una velocidad/densidad de corriente deseada en la celda fotoelectroquímica. El fotoánodo con la absorción de fotones provoca una excitación de los electrones, que genera una recombinación de pares electrón-hueco en el semiconductor, la cual impulsa la reacción redox para la cual está diseñada la célula. De esta manera los huecos producidos en el fotoánodo, pueden oxidar a la molécula de agua, y los electrones pueden reducir  $H^+$  a  $H_2$  en el electrodo auxiliar o cátodo.

### **3. Materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno**

Los materiales que cobran mayor importancia para ser utilizados en la producción de hidrógeno como fuente de energía limpia son los compuestos inorgánicos, como óxido de silicio, sulfuros metálicos, óxidos de titanio, de manganeso, entre otros, ya que funcionan como fotocatalizadores.

El material más utilizado para los estudios de electrólisis del agua y generación de hidrógeno es el óxido de titanio, ya que además de poseer alta actividad fotocatalítica, se caracteriza por ser muy estable químicamente, tiene estabilidad frente a la fotocorrosión y muy baja toxicidad. Este además se encuentra en abundancia en la corteza terrestre (0.44%), y su uso se extiende a un campo muy diverso de posibilidades.

Es de gran importancia la utilización de materiales fotocatalíticos para descomponer el agua, ya que el uso de estos materiales suprime la necesidad de tener que introducir energía en el sistema para descomponer las moléculas, es decir “gastar energía para producir energía”.

La combinación de materiales fotocatalíticos diferentes, se ha comprobado que puede dar como resultado materiales mejorados para mejorar la eficiencia del proceso de disociación del agua, disminuyendo de esta manera la recombinación de portadores de carga y la existencia de reacciones secundarias indeseables, así como aumentando el rango de absorción del espectro solar.

Por lo tanto, se debe realizar un esfuerzo en la investigación sobre los materiales fotocatalíticos, ya que hay estudios que afirman que se puede mejorar de un 50% al 90% en el proceso de división del agua.

#### 4. El óxido de titanio como material fotocatalítico

El dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , es un semiconductor tipo *n* sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV; además es un óxido anfótero muy estable químicamente que se caracteriza por tener; una alta actividad fotocatalítica, ser químicamente inerte, estable frente a la fotocorrosión, y tener una baja toxicidad.

Este es el material más utilizado para los estudios de electrólisis del agua y generación de hidrógeno. Esto se debe a sus buenas propiedades multifuncionales, que varían con la modificación de sus tamaños y formas, y además por su abundancia en la corteza terrestre (0.44%). Además su uso se extiende a campos tan diversos como la biomedicina, catálisis, electrónica, energía, contaminación ambiental o pigmentos entre muchos otros.

El  $\text{TiO}_2$  a granel tiene un intervalo de banda de 3.03-3.18 eV que conduce a una baja eficiencia en la absorción de luz solar, aunque su estabilidad y bajo costo los hace potencialmente aplicables en la división del agua. El nanotubo de  $\text{TiO}_2$  es la alternativa superior entre los nanomateriales de  $\text{TiO}_2$ . Una alternativa interesante es dopar  $\text{TiO}_2$  con otro material (co-catalizador). El desarrollo de nanopartículas negras de  $\text{TiO}_2$ , muestra actividades fotocatalíticas más eficientes. El tamaño y la forma del  $\text{TiO}_2$  a nanoescala pueden tener un impacto significativo en la eficiencia de conversión. Variando solamente el tamaño se puede realizar un ajuste de la banda prohibida del material, para que pueda absorber una longitud de onda en particular, y así cubrir todo el espectro solar. Las nanopartículas se pueden revestir sobre el electrodo o se pueden suspender/dispersar en medio de reacción (agua), que muestra actividades fotocatalíticas mejoradas.

Recientemente, el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado está teniendo un papel importante en la mejora de la eficiencia de la absorción de luz y la tasa de generación de hidrógeno, entre otras muchas más aplicaciones.

Hay varios métodos para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas y se pueden clasificar en tres categorías: métodos físicos, síntesis química y procesos mecánicos (molienda). Dentro de los métodos físicos y químicos se encuentran técnicas como: deposición electroforética, deposición física en fase vapor (PVD), deposición química en fase vapor (CVD), deposición de capas atómicas (ALD), electrodeposición, electrohilado, anodización electroquímica, síntesis asistida por microondas, síntesis de flama, solvotermal, hidrotermal, precipitación controlada, sol-gel y precursor polimérico (Pechini).

La diferencia de las eficiencias obtenidas en la producción de H<sub>2</sub> a partir de diferentes nanoestructuras de dióxido de titanio, hace que este sea un campo de investigación en el que todavía queda camino por delante. Los nanomateriales pueden clasificarse según su dimensionalidad como estructuras cero, unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales. Entre todas las distintas posibilidades de nanoestructuras, la más atractiva para ser empleada en la división del agua es la de los nanotubos, ya que estos proporcionan una difusión electrónica rápida en una sola dirección, lo que produce una baja recombinación de electrones. Tienen un mayor área superficial, y aunque no todas las partes están expuestas a la absorción de luz, facilita una mayor velocidad de reacción redox.

Se ha observado que hay un mayor rendimiento de la celda con el aumento de la temperatura de recocido de los nanomateriales. Esto se debe a la formación de una estructura cristalina que aumenta el transporte de carga. La Figura 4a muestra la morfología de estas capas de nanotubos antes del recocido y poseen una pared de tubo interior y exterior lisa, y tapas de tubo bien definidas. Después del recocido térmico, el diámetro del tubo y la pared exterior del tubo permanecen iguales y se produce una rugosidad en la pared del tubo interior, Figura 4b. La Figura 4c muestra los nanotubos "recocidos con agua", con un fuerte cambio de morfología. La figura 4d muestra los nanotubos después de ser tratado por método hidrotérmal, observándose una un aumento de las rugosidades y por lo tanto del área superficial.

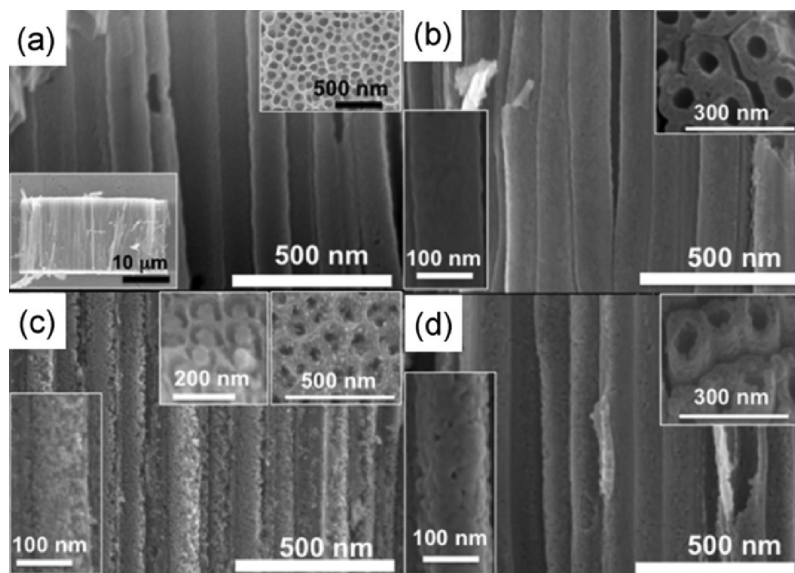


Figura 4. Imágenes tomadas del análisis de microscopía electrónica de nanotubos de dióxido de titanio y su corte transversal, antes del recocido (a), después del recocido térmico (b), de recocido con agua (c) y después de tratamiento hidrotérmal (d). (Imagen tomada de Josny Joy, Jinu Mathew, Soney C. George, International journal of hydrogen, 2018).

La curva I-eV en la Figura 5 muestra que los tubos recocidos con agua tienen una eficiencia 3 veces mayor que los amorfos con una mejora de  $\eta < 0.01\%$  a  $\eta \cong 4.68\%$ .

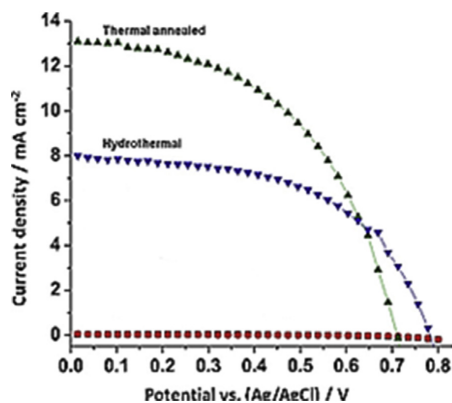


Figura 5. Efecto del recocido en los nanotubos de TiO<sub>2</sub> sobre la curva I-eV aumentando 3 veces la eficiencia sobre los nanotubos amorfos. (Imagen tomada de Josny Joy, Jinu Mathew, Soney C. George, International journal of hydrogen, 2018).

Otro tipo de nanoestructuración del TiO<sub>2</sub> consiste en la formación de “erizos”. De acuerdo con algunos estudios, este tipo de estructuración presenta una notable mejora en la actividad fotocatalítica debido a las múltiples reflexiones de la luz UV por parte de las agujas de los erizos, lo cual permite maximizar la absorción de luz y de esta manera aumentar la cantidad de electrones y huecos fotogenerados que operarán en las reacciones fotocatalíticas. Además, al tratarse de nanobarras autoorganizadas en una sola unidad pueden proporcionar un camino por donde los fotoelectrones puedan transportarse y de esta manera mejorar la eficiencia de separación electrón-hueco fotogenerado y reducir la velocidad a la que se recombinan. Estos dos factores pueden resultar de gran beneficio para la mejora de la actividad fotocatalítica.

## 5. Las células fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno

### 5.1. Tipos de células

Existen diferentes tipos de células fotoelectroquímicas, atendiendo a la disposición, la naturaleza y la estructuración de los materiales electroquímicos. Se puede establecer una clasificación de las células fotoelectroquímicas, según dónde y cómo se encuentren los materiales que se comportan como electrodos semiconductores para iniciar la reacción de disociación de la molécula de agua.

Una configuración posible de célula fotoelectroquímica es la disposición del material fotocatalítico en el ánodo o fotoánodo, siendo en este donde se produciría la oxidación del agua, y por otro lado habría un cátodo o contraelectrodo, comúnmente de Pt, en el cual el  $H^+$  generado en el fotoánodo se reduciría a  $H_2$ .

Este material semiconductor utilizado en el fotoánodo puede ser de tipo  $n$ , en el caso del dióxido de titanio, o también de tipo  $p$ , al igual que se pueden encontrar los dos tipos en la misma célula, uno en cada electrodo, produciéndose así la oxidación y reducción de manera simultánea y pudiendo aprovechar la energía luminosa de forma más eficiente.

Otra configuración posible de la célula fotoelectroquímica es el uso del material electródico en suspensión, produciéndose de esta manera las reacciones en el seno de la disolución y por lo tanto generando el  $H_2$  y el  $O_2$  in situ.

Luego, dependiendo de la procedencia de la fuente de energía lumínica externa, se podrían encontrar las células fotoelectroquímicas inducidas por efecto natural del sol, o las células fotoelectroquímicas inducidas por efecto lumínico de una lámpara externa, que suelen ser objeto de investigación en laboratorio.

## **5.2. Diseño y fabricación: nanopartículas, electrodos, célula fotoelectroquímica**

Para llevar a cabo el proceso de diseño y fabricación de la célula electroquímica se deben tener en cuenta todos los elementos que van a conformar esta, para realizar un correcto ensamblaje y que la selección de las cantidades correcta de los materiales sean las adecuadas para poder llevar a cabo el proceso de división del agua.

Se debe seleccionar un método adecuado para la síntesis de las nanopartículas y decidir si estas se van a utilizar con o sin dopamiento de otro material adicional, el cual podría mejorar su eficiencia. Otra opción sería comprar el material comercial, que vendría ya sintetizado y regulado por orden de tamaño.

Es necesario decidir qué método de producción de hidrógeno por vía fotoelectroquímica se va a realizar, ya que dependiendo de este, convendrá emplear unos materiales u otros, para posteriormente ser incorporados en los electrodos, o no hacer uso de estos directamente y tener el material en suspensión.

Además se debe seleccionar el reactor y su capacidad, donde se llevará a cabo la reacción. Este también se puede dotar con un cromatógrafo de gases de línea para detectar la evolución de  $H_2$  y  $O_2$ , y además con un sensor de presión para tener controlado el proceso.



### 5.3. Eficiencia en la producción de hidrógeno

A continuación se definen una serie de parámetros que permiten medir la eficiencia de conversión de energía solar en hidrógeno (STH) del electrolizador y una serie de factores que afectan a la eficiencia fotoelectroquímica de los nanomateriales.

Para estimar el rendimiento electroquímico del electrodo con el potencial aplicado  $E_{app}$ , se puede calcular la eficiencia de conversión del fotón a corriente ( $\eta$ );

$$\eta(\%) = \frac{J_{ph}(1.23 - |E_{app} - E_{ocp}|)}{P} \times 100\% \quad (4)$$

donde,  $J_{ph}$  es la densidad de fotocorriente ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $E_{ocp}$  es el circuito abierto en el que está medido  $J_{ph}$ , y  $P$  es la densidad de potencia de la luz incidente ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

La eficiencia de un dispositivo fotoelectroquímico puede evaluarse mediante la eficiencia de conversión de un fotón incidente a corriente (IPCE), que es la medida de electrones fotogenerados recogidos por fotón irradiado en la superficie de la célula fotoelectroquímica;

$$IPCE = (1240 \times I_{PH}) / (\lambda \times P_{light}) \quad (5)$$

donde  $I_{PH}$  es la densidad de fotocorriente generada ( $\text{A}/\text{m}^2$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente (nm),  $P_{light}$  es el flujo de fotones ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) y 1240 es el factor de corrección unitario.

Los factores fundamentales que afectan a la eficiencia general y la división fotoelectroquímica del agua son; la eficiencia de absorción de luz y la separación de carga/eficiencia de reacción. Por lo tanto la eficiencia de conversión de energía solar a hidrógeno (STH) se puede expresar como;

$$\eta_{STH} = \eta_A \times \eta_{CS} \times \eta_{CT} \times \eta_{CR} \quad (6)$$

La eficiencia STH depende en gran medida de las propiedades opto-electrónicas del ánodo. Las propiedades optoelectrónicas dependen del tamaño, la forma y la morfología de su superficie.

Los nanomateriales están demostrando un gran impacto en el aumento de la eficiencia de STH debido a su gran relación superficie/volumen. Los semiconductores con alta eficiencia cuántica (QE) producen hidrógeno bajo iluminación de luz visible. QE se puede calcular como;

$$QE\% = \frac{\text{number of reacted electrons}}{\text{number of incident photons}} \times 100 \quad (7)$$

$$= \frac{\text{number of evolved Hydrogen molecules}}{\text{number of incident photons}} \times 100 \quad (8)$$

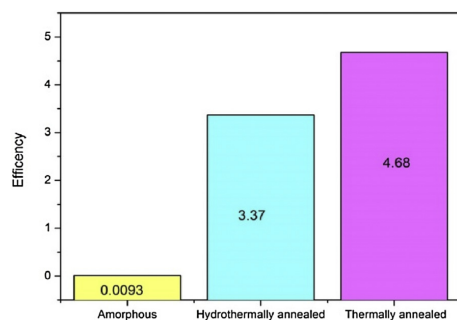
Además, existen otros factores que afectan a la eficiencia fotoelectroquímica de los materiales y por lo tanto a la eficiencia en la división fotoelectroquímica del agua para la producción de hidrógeno. Estos factores dependen principalmente del orden, uniformidad y morfología de los nanomateriales.

Los parámetros de los que depende la funcionalidad de los nanomateriales son: la cristalinidad, dimensionalidad, temperatura, presión, tamaño, banda prohibida (Band Gap), dependencia del pH y la incidencia de la luz.

### Cristalinidad

Los materiales cristalinos altamente ordenados muestran un rendimiento muy alto en comparación con los materiales amorfos. Por ejemplo, un nanotubo de TiO<sub>2</sub> recocido/cristalino muestra mejores propiedades de fotocorriente que el nanotubo de TiO<sub>2</sub> amorfo. El nanotubo de TiO<sub>2</sub> amorfo puede ser cristalino a una temperatura elevada de aproximadamente 300°C.

Una comparación sobre la fotodegradación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> amorfos y recocidos se encuentra en la Figura 3. Los nanotubos de TiO<sub>2</sub> altamente ordenados muestran una mayor generación fotoelectroquímica de hidrógeno por división de agua. La densidad de fotocorriente de los nanotubos de orden extremadamente alto (TiO<sub>2</sub> anódico) es aproximadamente 2,2 veces mayor que la de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> normales y sus buenas propiedades de transferencia de carga ya que los electrolitos pueden estar en contacto directo con una gran superficie interna del tubo. A medida que aumenta la cristalinidad, la densidad de defectos y el sitio para la recombinación de los huecos de electrones disminuye, lo que muestra que las propiedades estructurales pueden influir en la eficiencia de la fotocorriente.



**Fig 3. Eficiencia de la fotocorriente en nanotubos de TiO<sub>2</sub> según su estado de cristalinidad. (Imagen tomada de Josny Joy, Jinu Mathew, Soney C. George, International journal of hydrogen, 2018).**

## Dimensionalidad

Los nanomateriales pueden clasificarse según la dimensionalidad como estructuras cero, bidimensionales y tridimensionales (1D, 2D, 3D y 0D respectivamente).

La nanoestructura 0D o puntos cuánticos (QD), muestra una absorción de luz visible eficiente y una actividad fotocatalítica muy buena. Cuando un semiconductor está decorado con QD de banda prohibida apropiadas, la tasa de recombinación de huecos de electrones se reduce y, por lo tanto, hay una mejora de la fotoabsorción en la región visible.

Las nanoestructuras 1D incluyen nanoalambres, nanovarillas, nanocables y nanotubos. Son fotoelectrodos atractivos en el proceso de división del agua. Las nanoestructuras 2D incluyen las películas delgadas o nanocintas, nanoplacas y nanohojas. Se utilizan para la oxidación fotoelectroquímica del agua. Debido a su pequeño espesor y gran área de superficie, puede recolectar de manera eficiente una gran parte de la luz ultravioleta. Facilita el transporte fácil de cargas sobre las superficies y exhibe una eficiencia de generación de hidrógeno mejorada. En cambio, las nanovarillas y nanocables son más fotoactivos y transportan los portadores de carga de manera más eficiente en comparación con las películas delgadas. Aunque sólo unas pocas partes están expuestas a la absorción de luz, los nanotubos tienen un área de superficie alta, lo que facilita una mayor velocidad de reacción redox que las nanovarillas y nanocables. La estructura 1D proporciona una difusión rápida en una sola dirección, lo que produce una baja recombinación de pares de electrones.

Las nanoestructuras 3D también se destacan por su fotoactividad de alto rendimiento. Permite una absorción de luz eficiente al reducir la distancia entre los orificios fotogenerados para difundir la interfaz electrolito/electrodo.

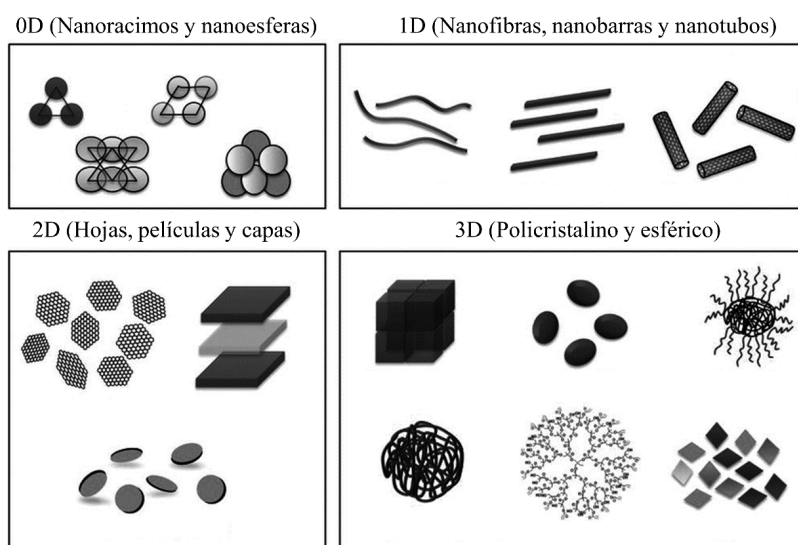


Figura 6. Diferentes tipos de nanomateriales clasificados por dimensiones. (Imagen tomada de Abdulkadir Sanli, ResearchGate, 2014).

## **Temperatura y presión**

La temperatura juega un papel vital en la mejora de la eficiencia fotoelectroquímica. Por lo general, los experimentos se realizan a altas temperaturas. Por otra parte, los tratamientos a baja temperatura también muestran una eficiencia de electroquímica mejorada. También se ha demostrado que hay una mejora en la banda prohibida con el aumento de la presión de trabajo.

## **Tamaño**

Con los efectos de tamaño de los co-catalizadores, se puede lograr una mejora en el desempeño fotoelectroquímico. El diseño de un buen catalizador es una de las estrategias para mejorar la eficiencia fotoelectroquímica. En partículas más pequeñas, el factor dominante es la electrocinética, que conduce a una mayor recombinación de huecos de electrones. Las partículas más grandes tienen propiedades de flexión de banda y, por lo tanto, se puede lograr una extracción de carga mejorada en la interfaz del electrodo y el electrolito. Por tanto, para un rendimiento electroquímico mejorado, son adecuados los co-catalizadores más grandes.

## **Banda prohibida (Band Gap)**

La principal ventaja de los nanomateriales es el ajuste preciso de la banda prohibida. Mejorar las propiedades electroquímicas se atribuye a reducir la banda prohibida. Esto ayuda en la absorción de una amplia gama de espectro solar. La banda prohibida grande no absorbe las intensidades requeridas de energía luminosa para dividir el agua de manera eficiente. La banda prohibida apropiada para una división electroquímica del agua eficiente es de 1.6-2.2 eV. En este rango de banda prohibida, la posición del borde de la banda es precisa y proporciona una mayor movilidad del portador de fotocarga. La reducción de la banda prohibida se puede lograr incorporando un donante-aceptor en el semiconductor, es decir, un co-catalizador.

## **Dependencia del pH**

Las células electroquímicas operan en condiciones de pH variadas. El equilibrio de la reacción de separación del agua depende en gran medida del pH de la solución de electrolito, que determina que la carga total neta absorbida en la superficie sea positiva, cero o negativa. Bajo condiciones electrolíticas severas y corrosivas, la fotocorrosión del electrodo debe reducirse para mantener la eficiencia. La migración de iones durante las reacciones puede debilitar la superficie del electrodo. Los nanomateriales incorporados en los fotoelectrodos muestran estabilidad en condiciones de pH variadas. La propiedad fotocatalítica y la estabilidad mejoran cuando la solución de electrolito está tamponada.

## **Luz**

Se debe hacer una especificación de la fuente de luz y su distribución espectral. El dopaje de semiconductores con nanomateriales (co-catalizadores) permite modificar el ancho de banda para ampliar la gama de absorción del espectro solar.

Otros factores que afectan la eficiencia de la división fotoelectroquímica del agua son la morfología del grano dependiente de la preparación, la nucleación del grano afectada por el dopaje, la impureza de la red, la cinética de adsorción/desorción del agua dependiente de la estructura de los poros, la exposición de hechos específicos y las características semiconductor/semiconductor o semiconductor/interfaz del metal.

## **6. Experimento de producción de hidrógeno**

### **6.1. Fabricación de la célula**

La célula fotoelectroquímica empleada usa el nanomaterial de dióxido de titanio a modo de electrodo en suspensión en el seno de la disolución, cuyo funcionamiento corresponde a la producción in situ de H<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> según se comentó en un apartado anterior.

Los materiales empleados se fabricaron como se describe a continuación.

Los catalizadores convencionales de Pt/TiO<sub>2</sub> se prepararon mediante un método de impregnación-reducción. En detalle, las partículas de TiO<sub>2</sub> se impregnaron con un volumen apropiado de soluciones de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O y se dejaron reposar en un baño de agua (80 ° C). La suspensión se evaporó hasta sequedad completa con agitación constante y luego se secó a 120°C durante 5 h. Los polvos resultantes se redujeron con una solución 0,1 M de NaBH<sub>4</sub>. Finalmente, el producto se recogió y se lavó varias veces con agua desionizada y se secó a 60 ° C al aire durante 10 h.

La célula se fabricó añadiendo 20 mg de material fotocatalítico a una solución 50% vol. de metanol-50% vol. de H<sub>2</sub>O.

## 6.2. Ensayo de funcionamiento

La validación del funcionamiento de la célula se ha realizado exponiéndola al sol en el momento de máxima irradiación de un día soleado. En la siguiente figura se presenta una foto del sistema en el momento en que la producción de hidrógeno está en marcha. Se pueden apreciar pequeñas burbujas en la parte central del recipiente usado como reactor.

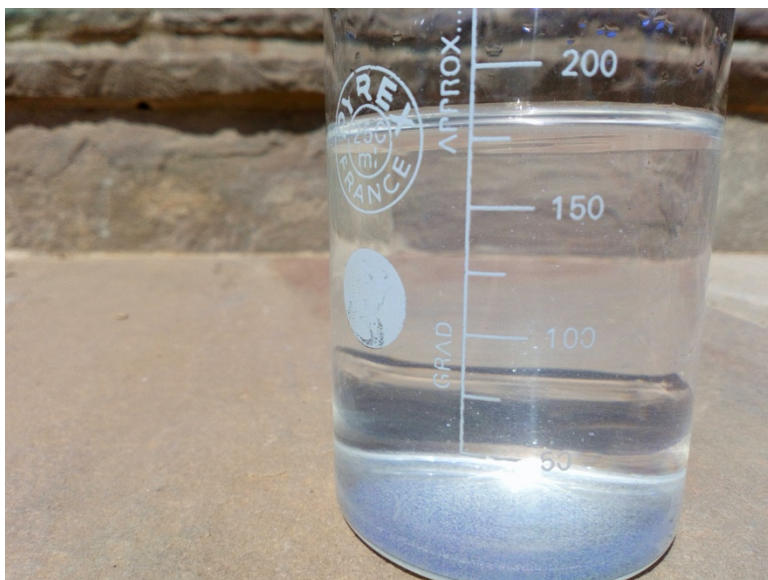


Figura 7. Recipiente utilizado como célula fotoelectroquímica durante la producción de hidrógeno en un día soleado. (Imagen tomada por el Director del Proyecto, Salvador Ángel Gómez Lopera, 2021).

## 7. Planificación del proyecto

Tareas	Duración	Comienzo	Final	Predecesoras
Revisión del estado del arte	62 días	19/12/20	9/3/21	
Diseño de la célula fotoelectroquímica	87 días	19/12/20	5/4/21	
Laboratorio: Fabricación de nanomateriales	10 días	15/4/21	1/5/21	Revisión del estado del arte + Diseño de la célula fotoelectroquímica
Construcción de la célula fotoelectroquímica	10 días	6/5/21	15/5/21	Fabricación de nanomateriales
Ensayos de funcionamiento	15 días	18/5/21	5/6/21	Construcción de la célula fotoelectroquímica
Escritura de la memoria del proyecto	125 días	25/12/20	15/6/21	

Tabla 1. Planificación temporal del TFM.

Tareas	Fecha de inicio	Fecha de finalización	19.12.2020	25.12.2020	05.01.2021	10.01.2021	20.01.2021	30.01.2021	06.02.2021	15.02.2021	25.02.2021	05.03.2021	09.03.2021	20.03.2021	30.03.2021	05.04.2021	15.04.2021	20.04.2021	25.04.2021	01.05.2021	06.05.2021	10.05.2021	15.05.2021	18.05.2021	25.05.2021	01.06.2021	05.06.2021	10.06.2021	15.06.2021
			Revisión del estado del arte	19.12.2020	09.03.2021	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█													
Diseño de la célula fotoelectroquímica	19.12.2020	05.04.2021	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█													
Laboratorio: Fabricación de nanomateriales	15.04.2020	01.05.2021															█	█	█	█	█	█							
Construcción de la célula fotoelectroquímica	06.05.2020	15.05.2021																			█	█	█						
Ensayos de funcionamiento	18.05.2020	05.06.2021																						█	█	█	█		
Escritura de la memoria del proyecto	25.12.2020	15.06.2021	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█

Tabla 2. Diagrama de Gantt del proyecto.

## 8. Conclusiones

Se ha preparado el material de Pt/TiO<sub>2</sub> a partir de una impregnación-reducción con un volumen apropiado de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O y con un tratamiento hidrotermal posterior, un calcinado, una reducción de los polvos en una disolución de NaBH<sub>4</sub> y una serie de lavados del producto final.

De la prueba de funcionamiento de la célula fotoelectroquímica se puede llegar a la conclusión de que realmente el método funciona, ya que se puede apreciar que hay producción de hidrógeno. Por otra parte, quizá sea más favorable para la producción de hidrógeno, dopar el dióxido de titanio con otro agente que le proporcione una ampliación del rango de absorción del espectro solar o disminuyendo la recombinación de portadores de carga y la existencia de reacciones secundarias indeseables.

Debido a todas la cantidad de propiedades que aportan los materiales nanoparticulados fotocatalíticos avanzados, es de especial interés poner atención a la fabricación y síntesis de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, para desarrollar un dispositivo que transforme la energía del sol en hidrógeno de manera limpia y eficiente, en vistas a un futuro sostenible.

## 9. Referencias bibliográficas

- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7. Recuperado a partir de [https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista\\_politecni](https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecni)
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238:37e8.
- Longzhu L, Changhai L, Yangyang Q, Naotoshi M, Zhidong C. Convex-nanorods of a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CQDs heterojunction photoanode synthesized by a facile hydrothermal method for highly efficient water oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19654e63.
- Junqi L, Jian Z, Hongjuan H, Weijie L. Controlled synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified Ag-010BiVO<sub>4</sub> heterostructures with enhanced photoelectrochemical activity toward the dye degradation. *Appl Surf Sci* 2017;399:1e9.
- Guanying D, Bin D, Lei L, Weiwei Z, Yujie L, Honglong S, et al. Synthesis and their enhanced photoelectrochemical performance of ZnO nanoparticle-loaded CuO dandelion heterostructures under solar light. *Appl Surf Sci* 2017;399:86e94.
- Szymanski P, El-Sayed MA. Some recent developments in photoelectrochemical water splitting using nanostructured TiO<sub>2</sub>: a short review. *Theor Chem Acc* 2012;131:1202.
- Wilke T, Schricker D, Rolf J, Kleinermanns K. Solar water splitting by semiconductor nanocomposites and hydrogen storage with quinoid systems. *Open J Phys Chem* 2012;2:195e203.
- Longzhu L, Changhai L, Yangyang Q, Naotoshi M, Zhidong C. Convex-nanorods of a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CQDs heterojunction photoanode synthesized by a facile hydrothermal method for highly efficient water oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:19654e63.
- Junqi L, Jian Z, Hongjuan H, Weijie L. Controlled synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified Ag-010BiVO<sub>4</sub> heterostructures with enhanced photoelectrochemical activity toward the dye degradation. *Appl Surf Sci* 2017;399:1e9.
- K. Akurati, "Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis". *Joint Research Laboratory Nanomaterials*. Darmstadt, Germany: Institute for Materials Science, 2006, pp. 2248-2254.
- H. P. Shivaraju, K. Byrappa, T. M. S. Vijay Kumar, and C. Ranganathaiah, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanostructures on the Ceramic Support and their Photo-catalysis Performance", *Bulletin of the Catalysis Society of India*, vol. 9, pp. 37-50, 2010.



- H. R. Clauser, *The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes*. Barcelona (España): labor, 1990, pp. 806-807.
- H. Monreal y V. A. Martínez, “Obtención de (nanocilindros) de TiO<sub>2</sub> por ADN mediante Sol-Gel”, *Rev. del Centro de Inv*, México, vol. 6, n° 23, pp. 21-26, ene - jun de 2005.
- M. P. Pechini, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the some to form a capacitor”. *US Patent* n° 3, 330,697, 11 July 1967.
- G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano and J. Alarcón, *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1991, 90, 157-160.
- F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76, 1825-1831.
- P. Tartaj, C. J. Serna, J. Soria, M. Ocaña, *Journal of Materials Research*, 1998, 13, 413-420.
- J. Alarcón, *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 1189-1195.
- H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.
- M. A. Barakat, R. Kumar, *Photocatalytic activity enhancement of titanium dioxide nanoparticles degradation of pollutants in wastewater*, Springer International Publishing AG, Switzerland, 2016.
- A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, *Catalysts*, 2013, 3, 189-218.
- R. Ren, Z. Wen, S. Cui, Y. Hou, X. Guo, J. Chen, *Scientific Reports*, 2015, 5:10714, 1-11.
- J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 20382-20386.
- G. Li, J. Liu, J. Lan, G. Li, Q. Chen, G. Jiang, 3D hierarchical anatase TiO<sub>2</sub> superstructures constructed by “nanobricks” built nanosheets with exposed {001} facets: facile synthesis, formation mechanism and superior photocatalytic activity, *CrystEngComm*. 16 (2014) 10547–10552.
- H. Zhang, G. Du, W. Lu, L. Cheng, X. Zhu, Z. Jiao, Porous TiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: synthesis, characterization and enhanced photocatalytic properties, *CrystEngComm*. 14 (2012) 3793–3801.