

**PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE AGUA SOBRE
CATALIZADORES DE DIOXIDO DE TITANIO**

BEATRIZ EUGENIA MORENO HERNANDEZ

YILDA MAGALLY RINCON PINZON

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2005

**PRODUCCION DE HIDROGENO A PARTIR DE AGUA SOBRE
CATALIZADORES DE DIOXIDO DE TITANIO**

**BEATRIZ EUGENIA MORENO HERNANDEZ
YILDA MAGALLY RINCON PINZON**

Tesis de Grado para optar
por el título de Ingeniera Química

Profesor ARISTOBULO CENTENO
Director de Proyecto
Profesora SONIA AZUCENA GIRALDO
Codirectora de Proyecto

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2005

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS TEORICOS	4
1.1. IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO	4
1.2. GENERALIDADES DE LAS CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS	9
1.3 COMPONENTES DE LA CELDA FOTOELECTROQUÍMICA	13
1.3.1 Electrodo de Dióxido de Titanio	14
1.3.2 Contraelectrodo de Platino	20
1.3.3 Electrolito Ácido	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
2.1. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	21
2.1.1 Método 1. Suspensión de TiO_2 en acetilcetona(SEA)	21
2.1.2 Método 2. Adhesión del TiO_2 con silicona(ACS).	21
2.1.3 Método 3. Adhesión del TiO_2 por sol-gel(APS).	22

2.1.4	Preparación del Electrodo de Platino	22
2.1.5	Síntesis y Anclaje de Ftalocianinas	22
2.2	CELDA FOTOELECTROQUÍMICA	24
2.3	ELECTROLITO	25
2.4	PRUEBAS FÍSICAS REALIZADAS A LOS ELECTRODOS	25
2.5	PRODUCCIÓN DE HIDROGENO EN LOS ENSAYOS CATALÍTICOS	25
2.6	ANÁLISIS	26
2.6.1	Difractometría de Rayos X	26
2.6.2	Cromatografía	27
2.6.3	Columna de Mercurio	27
2.6.4	Actinometría para Ultra Violeta	27
2.6.5	Actinometría para Luz Visible y Solar	28
2.6.6	Eficiencia Fotónica	30
3.	RESULTADOS Y ANALISIS	31
3.1	DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X	31

3.2.	RESISTENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiO ₂	32
3.3	CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTRODOS	32
3.4	CROMATOGRAFÍA Y DETECCIÓN DEL HIDRÓGENO	33
3.5	COLUMNA DE MERCURIO Y CUANTIFICACIÓN DEL HIDRÓGENO	33
3.6	ACTINOMETRÍA UV	34
3.7	ACTINOMETRÍA VISIBLE Y LUZ SOLAR DIRECTA	35
3.8	FOTOLISIS CON LUZ ULTRAVIOLETA	38
3.9	FOTOLISIS CON LUZ VISIBLE	40
3.10	FOTOLISIS CON LUZ SOLAR	41
3.11	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	43
	CONCLUSIONES	47
	RECOMENDACIONES	48
	BIBLIOGRAFÍA	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla1. Comparación del Efecto Ambiental de diferentes formas de Producción de Energía	4
Tabla 2. Valores de rendimiento cuántico de la formación de Fe^{2+} sugeridos por Calvert y Pitts	28
Tabla 3. Valores de rendimiento cuántico de la formación de NCS^- sugeridos por Calvert y Pitts [33]	30
Tabla 4. Eficiencia Mecánica De Los Recubrimientos.	32
Tabla 5. Eficiencia Eléctrica De Los Electrodo	32
Tabla 6. Datos Para La Calibración Del Tubo De Mercurio	33
Tabla 7. Calculo del Flujo Fotónico Incidente en el Sistema (UV)	35
Tabla 8. Calculo del Flujo Fotónico Incidente en los Sistemas 3 Lámparas Visible y Solar.	37
Tabla 9. Prueba Preliminar con Diferentes Electrolitos y Método APS	38
Tabla 10. Producción de Hidrogeno a las 4 horas con Luz Ultravioleta	38
Tabla 11. Producción de Hidrogeno a las 4 horas con Luz Visible	40
Tabla 12. Producción de Hidrogeno a 1.5 horas con Luz Solar	41

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ciclo de uso del Hidrógeno	10
Figura 2 Representación esquemática de la fotólisis del agua	13
Figura 3. Estructura de Una Ftalocianina Metálica.	19
Fig. 4. (a) Diagrama de energía en TiO_2 sensitivizado con ftalocianinas. (b) Representación esquemática del paso de electrones de la ftalocianina al TiO_2	19
Figura 5. Montaje de la celda fotovoltaica para el experimento.	25
Figura 6. Difractograma De Rayos X Para el TiO_2 Degussa P25 (APS)	31
Figura 7. Cromatograma característico de las muestras tomadas de la celda.	33
Figura 8. Curva De Calibración Del Tubo Hg	34
Figura 9. Obtención de K (velocidad de formación de Fe(II)) para el sistema de 3 lámparas ultravioletas	34
Figura 10. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el sistema de 3 lámparas halógenas	35

Figura 11. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el sistema de TiO_2 / Pc – Co iluminado con luz solar	36
Figura 12. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el sistema de TiO_2 / Pc – Zn iluminado con luz solar	36
Figura 13. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el sistema de TiO_2 iluminado con luz solar	37
Figura 14. Producción De Hidrógeno Con Luz Ultravioleta	39
Figura 15. Eficiencia Fotónica de la producción de Hidrógeno con luz UV	39
Figura 16. Producción De Hidrógeno Con Luz Visible	40
Figura 17. Eficiencia Fotónica de la Producción De Hidrógeno con Luz Visible	41
Figura 18. Producción De Hidrógeno Con Luz Solar	42
Figura 19. Eficiencia Fotónica de la Producción de Hidrógeno con Luz Solar	42
Figura 20. Comparación de la Eficiencia Fotónica con Diferente Flujo Fotónico	43

RESUMEN

TITULO: Producción de Hidrógeno a Partir de Agua Sobre Catalizadores de Dióxido de Titanio.*

MORENO HERNANDEZ, Beatriz Eugenia y RINCON PINZON, Yilda Magally.**

Palabras Claves: Fotólisis, hidrógeno, Dióxido de Titanio, Celda Fotoelectroquímica, Ftalocianina.

Sería racional intentar aprovechar, por todos los medios técnicamente posibles, una fuente energética gratuita, limpia e inagotable, como lo es la solar, que puede liberarnos definitivamente de la dependencia del petróleo o de otras alternativas poco seguras, contaminantes o, simplemente agotables. Como una de estas alternativas energéticas, aparece el uso del hidrógeno. Este parece ser el elemento más abundante en el universo. El objetivo general de este trabajo es la producción de hidrógeno mediante la fotólisis de agua, utilizando el TiO_2 , a la vez que la realización del montaje de la fotocelda a escala laboratorio, construcción de electrodos recubiertos con películas de dióxido de titanio y dióxido de titanio modificado con ftalocianinas de Cobalto y Zinc y la posterior evaluación de la fotoactividad del electrodo. Se presentará en él, un breve resumen de los fundamentos científicos en que se basa esta propuesta, además de los métodos tecnológicos utilizados para la comprobación de los resultados obtenidos donde se evaluó la fotoactividad de los electrodos de dióxido de titanio, obteniendo resultados satisfactorios, desde el ultravioleta hasta el visible. Resaltando la producción de un volumen considerable de hidrogeno, utilizando la luz solar que traspasa la atmósfera terrestre, a pesar de la escala de la celda.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Aristóbulo Centeno

SUMMARY

TITLE: Hydrogen Production From Water Under Titanium Dioxide Catalyst.*

MORENO HERNANDEZ, Beatriz Eugenia y RINCON PINZON, Yilda Magally.**

KEY WORDS: Photolysis, Hydrogen, Titanium dioxide, Photoelectrochemical Cell, phthalocyanine.

It would be rational try to make use of, by all the technically possible ways, an energetic and free source , clean and inexhaustible, like the sun light, that can make us free decisively of the petroleum dependence or of other insecure alternatives, emissions, or only inexhaustible. Like one of these energetic alternatives, we have the use of the hydrogen. This seems the most abundant element. The general objective of this job is the hydrogen production from the water photolysis using TiO_2 , at the same time the installation of the photocell in a lab scale, construction of electrodes recovered by titanium dioxide films, and sensibilized titanium dioxide whit Zin and cobalt phthalocyanines and the evaluation of the photoactivity of the electrodes. In this paper it will be present short resume of the scientific basis in which it is based this proposal besides the technological methods used for the evaluation of the titanium dioxide electrodes photoactivity obtaining satisfactory results from UV until visible; standing out the production of a considerable hydrogen volume using the sun light that go across the earthly atmosphere, spite of the cell size.

* Thesis

** Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Aristóbulo Centeno

INTRODUCCIÓN

Sería racional intentar aprovechar, por todos los medios técnicamente posibles, una fuente energética gratuita, limpia e inagotable, como lo es la solar, que puede liberarnos definitivamente de la dependencia del petróleo o de otras alternativas poco seguras, contaminantes o, simplemente agotables. Estas energías duras tienen como ventajas su fácil almacenamiento y transporte, así como las tecnologías ya maduras para su explotación; no por gusto la utilización de combustibles fósiles (petróleo, gas, carbón) cubre más del 80% de la demanda mundial, y la energía nuclear alrededor de un 5% [1]. Sin embargo todas ellas son extinguidas, fuertemente contaminantes, concentradas en pocas regiones de la tierra, su manejo está en manos de compañías multinacionales las cuales la controlan ineficientemente, de hecho su consumo se ha convertido en una fuerza destructiva a nivel ecológico, económico, político y social. Lo anterior obliga a volver la vista a las energías renovables y hace imperiosa la necesidad de cambiar nuestra infraestructura energética.

Como una de estas alternativas energéticas, aparece el uso del hidrógeno. Este parece ser el elemento más abundante en el universo. El análisis de la luz emitida por las estrellas indica que la mayoría de ellas están predominantemente formadas por hidrógeno; gracias a este hidrógeno del Sol y a su fusión formando helio, recibimos la energía que hace posible la vida en nuestro planeta. El almacenamiento del hidrógeno se tiene como el más prospectivo por ofrecer muchas ventajas entre ellas que se obtiene por descomposición del agua, la cual es abundante y asequible, no influye en el medio ambiente, y solo genera agua cuando cede la energía almacenada, es decir, es limpio y renovable, es adecuado para el uso doméstico e industrial, y por último se transporta y almacena con pocas pérdidas.

En la tierra, el hidrógeno libre es raro. Se encuentra ocasionalmente en los gases volcánicos y como se deduce del estudio de las auroras boreales, se hallan indicios de él en las capas más altas de la atmósfera.

La descomposición electroquímica del agua o electrólisis se usa extensivamente para la producción industrial de grandes volúmenes de hidrógeno; consiste en hacer reaccionar sus iones en electrodos polarizados, utilizando corriente continua, obteniéndose como resultado en la zona catódica hidrógeno molecular en estado gaseoso y en la anódica oxígeno en iguales condiciones[2].

El principal problema de la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición electroquímica del agua es el alto costo energético, por lo que se precisa contar con fuentes primarias accesibles, de bajo costo y preferiblemente no fósil.

El hidrógeno representa energía almacenada. Se puede quemar como cualquier combustible para producir calor, impulsar un motor, o producir electricidad en una turbina. Pero la celda de combustible es una manera más limpia y más eficiente de utilizar el hidrógeno. Esta recombina el hidrógeno y el oxígeno para producir energía eléctrica. El único subproducto es agua pura. En otras palabras, la celda de combustible es como un electrolizador funcionando al revés. La agrupación de la celda de combustible, el electrolizador, el almacenaje de hidrógeno y la fuente de energía renovable constituyen el “ciclo de hidrógeno renovable”. Si reemplazamos el electrolizador por un celda fotoelectroquímica, en la cual la energía necesaria para separar la molécula de agua provenga del sol, y no de una fuente eléctrica, obtendríamos el mismo ciclo, pero sin gastos energéticos.

Por este motivo, basamos nuestro estudio en las celdas fotoelectroquímicas, las cuales usan la fotólisis (procedimiento empleado por el hombre para descomponer directamente la molécula de agua mediante la radiación luminosa en lugar de la electricidad, simulando la fotosíntesis de las plantas[3]) mediante el uso de fotoelectrodos semiconductores para la descomposición fotoasistida de la

molécula de agua . El elemento clave para poder introducir en la práctica este tipo de celda es el material para el fotoelectrodo. Su eficiencia de conversión fotoquímica de la energía del espectro solar y su estabilidad en el tiempo son factores críticos para determinar el buen comportamiento y eficiencia de la celda.

El objetivo general de este trabajo es la producción de hidrógeno mediante la fotólisis de agua, utilizando el TiO_2 , a la vez que la realización del montaje de la fotocelda a escala laboratorio, construcción de electrodos recubiertos con películas de dióxido de titanio y dióxido de titanio modificado y la posterior evaluación de la fotoactividad del electrodo. Se presentará en él, un breve resumen de los fundamentos científicos en que se basa esta propuesta, además de los métodos tecnológicos utilizados para la comprobación de los resultados obtenidos.

Finalmente, el lector encontrará el producto de la investigación hecha y podrá visualizar los efectos y consecuencias de seguir el proceso creativo en la búsqueda de una energía alternativa, inagotable, limpia y de bajo costo.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO

La humanidad ha logrado maravillas gracias a los combustibles fósiles no renovables (carbón, petróleo y gas natural), pero con un costo medioambiental muy alto. También, el uso acelerado de estos, fundamentalmente por los países desarrollados, que constituyen alrededor de 30 % de la población mundial, ha llevado a la disminución de los rendimientos de las minas y los pozos más asequibles. Por otra parte, la demanda crece debido al incremento de la población mundial y al necesario desarrollo del restante 70 % de la población.[1]

A continuación se presenta un cuadro comparativo de las diferentes fuentes de energía y sus efectos ambientales.

Tabla 1. Comparación del Efecto Ambiental de diferentes formas de Producción de Energía.[5]

FUENTE DE ENERGÍA	CO2	NO2	SO2	PARTÍCULAS	CO	HIDRO-CARBUROS	RESIDUOS NUCLEARES	TOTAL
Carbón	1.058,2	2.986	2.971	1.626	0,267	0,102	-	1.066,1
Gas Natural (ciclo combinado)	824	0,251	0,336	1,176	TR	TR	-	825,8
Nuclear	8,6	0,034	0,029	0,003	0,018	0,001	3,641	12,3
Fotovoltaica	5,9	0,008	0,023	0,017	0,003	0,002	-	5,9
Biomasa	0	0,614	0,154	0,512	11,361	0,768	-	13,4
Geotérmica	56,8	TR	TR	TR	TR	TR	-	56,8
Eólica	7,4	TR	TR	TR	TR	TR	-	7,4
Solar Térmica	3,6	TR	TR	TR	TR	TR	-	3,6
Hidráulica	6,6	TR	TR	TR	TR	TR	-	6,6

Está cercano el momento en que la demanda supere a la extracción y que el precio del petróleo crezca incontrolablemente. Además, su negativa influencia medioambiental, que amenaza la existencia de la especie humana, constituye un

costo adicional que no se carga de forma adecuada al de los combustibles fósiles. Por lo tanto, se impone, a tiempo, buscar otras fuentes de energía, sobre todo renovables y limpias. En este contexto, el hidrógeno se presenta como el portador energético ideal, porque se obtiene del agua y su combustión produce agua. O sea, es un ciclo que no introduce desbalance en la naturaleza. El hecho de convertir el hidrógeno en energía mediante una reacción electroquímica hace que las pilas de combustible produzcan más energía con el mismo combustible si lo comparamos con otras fuentes como el petróleo. La eficiencia, dependiendo de la pila de combustible utilizada, va del 30% al 90%. El poco calor producido es aprovechable. La combustión de los combustibles tradicionales los convierte en calor, limitándose el proceso a la 2ª ley de la Termodinámica y después a energía mecánica, lo que da pie a que parte de la energía se disipe en forma de calor, rozamientos y otras pérdidas por conversión, disminuyendo el rendimiento.

El hidrógeno es el elemento más abundante, constituyendo el 75% de la masa y el 90% de los átomos del universo. Se encuentra en abundancia en las estrellas y en los planetas gigantes gaseosos, sin embargo, en la atmósfera terrestre se encuentra tan sólo una fracción de 1 ppm en volumen.

Al unirse el hidrógeno con el oxígeno se forma agua y se desprende energía, usualmente en forma de calor (proceso similar a la combustión de gas natural o petróleo). También este proceso puede dirigirse para que se produzca directamente energía eléctrica. Tal es el caso de las celdas de combustible, que se analizarán más adelante. Estos usos del hidrógeno como portador energético no están relacionados con su fusión caliente o bomba de hidrógeno, ni con su fusión fría, que no se ha podido lograr y donde la energía es de carácter nuclear.

El hidrógeno se obtiene de distintas formas[4]:

- Electrólisis del agua
- Reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

- Ataque de metales con hidróxido sódico, potásico.
- Ataque de metales (Zn y Al) con ácidos sulfúrico o clorhídrico.

Los métodos más usados son el reformado del gas natural y la electrólisis del agua. Se tiene como perspectiva la producción fotovoltaica porque convierte directamente en electricidad la energía solar. Se investigan otras formas de obtenerlo que todavía no están en escala comercial, como el uso de algas y bacterias que lo producen de efluentes o la ruptura de la molécula de agua con radiación solar directa.

Para producir aproximadamente un metro cúbico de hidrógeno es necesario algo menos de medio metro cúbico ($0,43 \text{ m}^3$) de gas natural, emitiéndose aproximadamente a la atmósfera en el proceso de reformado unos 815 gramos de CO_2 , 5,4 gramos de CH_4 y algunos miligramos de N_2O ; este proceso genera además de altos costos de operación, residuos que se emiten a la atmósfera y son altamente contaminantes.

La descomposición electroquímica del agua o electrólisis se usa extensivamente para la producción industrial de grandes volúmenes de hidrógeno; consiste en hacer reaccionar sus iones en electrodos polarizados, utilizando corriente continua, obteniéndose como resultado en la zona catódica hidrógeno molecular en estado gaseoso y en la anódica oxígeno en iguales condiciones. El principal problema de la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición electroquímica del agua es el alto costo energético, por lo que se precisa contar con fuentes primarias accesibles, de bajo costo y preferiblemente no fósiles.

En cuanto al ataque de metales ya sea con ácidos o bases, el problema sigue siendo los costos no solo de reactivos e instalaciones, sino los asociados a la purificación de efluentes del proceso.

La limitada cultura del uso del hidrógeno hace que muchos teman que pueda originar explosiones. Sin embargo, otros consideran que no es más peligroso que el gas en nuestras cocinas o la propia gasolina, con la ventaja de que al ser más ligero que el aire se disipa más rápido. Si bien este gas ocupa un volumen mayor que la gasolina, lo cierto es que se utiliza de él tres veces menos peso para producir una misma cantidad de energía.

Los usos del hidrógeno son muy diversos y en el estado actual del conocimiento adquiere gran connotación por la posibilidad abierta de utilizarlo como combustible no contaminante. La energía solar puede ser convertida y acumulada como energía química con la producción de hidrógeno, por varios métodos[1]:

- Foelectrólisis: los electrodos, sumergidos en una solución electrolítica, al recibir la incidencia de la radiación generan una corriente capaz de descomponer el H_2O en H_2 y O_2 .
- Procesos fotoquímicos: La energía de la radiación solar es absorbida por varios materiales y en consecuencia, se propician reacciones químicas que producen hidrógeno.
- Descomposición térmica directa: A temperatura de $2\ 500^{\circ}C$ ($4\ 500^{\circ}F$) el agua se descompone en H_2 y O_2 . Para lograr tales temperaturas pueden utilizarse concentradores solares como fuente suministradora de calor. El problema aquí consiste en evitar la recombinación del hidrógeno y el oxígeno.
- Ciclos termoquímicos: A temperaturas más bajas que las de descomposición térmica directa (alrededor de $1\ 000^{\circ}C$) se pueden efectuar reacciones químicas reversibles. Este método es prometedor, pero se encuentra en fase experimental en el presente.

- **Electrólisis fotovoltaica:** Una celda solar fotovoltaica (FV) convierte la energía luminosa en electricidad con niveles de tensión específicos. Cuando las celdas fotovoltaicas se acoplan a un electrolizador, la luz solar puede servir para producir hidrógeno.
- **Energía eólica:** La generación eólica de la electricidad es un método que constituye una fuente energética importante para las zonas geográficas a las que la naturaleza ha dotado de este recurso.
- **La biomasa:** Los derivados de productos orgánicos constituyen una fuente directa e indirecta para la producción de hidrógeno.
- **Fuentes biológicas:** Los microorganismos presentes en el agua la descomponen, al absorber la luz, liberando hidrógeno en el proceso de su alimentación. El uso de procesos similares está presente en tecnologías tales como la síntesis de metanol, metano, etanol, etc.
- **Combustión de la biomasa:** La obtención de la electricidad en turbogeneradores constituye una práctica industrial esencial en procesos que generan grandes cantidades de residuales de fibra vegetal, como en la industria azucarera.
- **La utilización de los excedentes de la energía eléctrica generada puede ser una fuente de obtención de hidrógeno con fines de uso en el transporte, cocción de alimentos y generación de electricidad en horas de alta demanda.**

Este portador energético es inagotable y no contaminante. Puede producirse a partir del agua utilizando la energía solar y los resultados de su combustión son la producción de electricidad y agua, lo que cierra un ciclo en concordancia con los principios de la naturaleza. El hidrógeno puede ser utilizado para producir calor y

electricidad con altas eficiencias, así como para la cocción de alimentos y para el transporte, es decir, para todas las necesidades energéticas de la sociedad.

Sin lugar a dudas hay que mirar al hidrógeno como el almacenamiento del sol y sus derivados en otras fuentes energéticas renovables, no en forma de luz, de viento, de biomasa, etc., sino en forma de energía química, producto de la transformación industrial de las fuentes primarias.

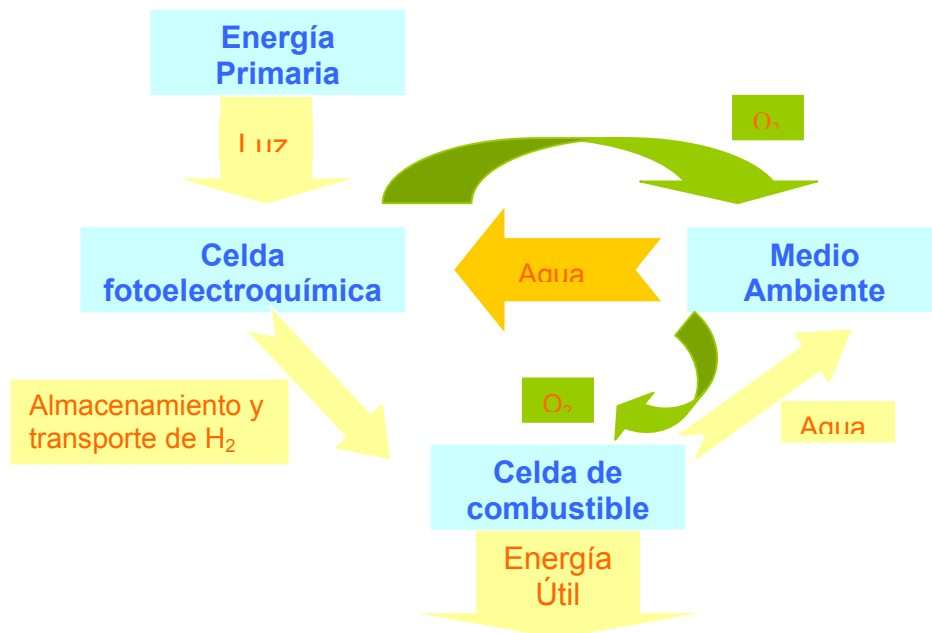
Es así como las celdas fotoelectroquímicas, se muestran como una de las mejores alternativas para acumular energía solar en forma de hidrógeno, y son la opción que analizaremos desde ahora.

1.2 GENERALIDADES DE LAS CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

Las celdas fotoelectroquímicas a diferencia de las pilas eléctricas, sólo funcionan cuando la luz incide sobre ellas, excitando los electrones, con lo cuál la electricidad producida procede de la luz solar, y no de la energía química, como sucede en las pilas habituales. Esto hace pensar que, en principio, una pila fotoelectroquímica sería inagotable. Para que la celda funcione, es necesario que estén presentes en la disolución dos especies químicas capaces de ceder y aceptar electrones, respectivamente. Idealmente, para que se cierre el ciclo, y la pila funcione eternamente, las especies formadas, A^+ y B , deberían reaccionar de forma espontánea entre sí, en la disolución, regenerándose las moléculas de A y B^+ iniciales. El desafío tecnológico consiste en encontrar las especies químicas A y B^+ adecuadas. En la fotosíntesis, la especie que cede electrones (A) es el agua y la que los acepta finalmente (B^+), es el CO_2 . Para efectos característicos de la fotosíntesis artificial, se deberían en principio emplear otras moléculas, ya que el ciclo de regeneración de la glucosa y el oxígeno es muy complicado. En la naturaleza, las moléculas formadas de O_2 y glucosa, se regeneran mediante el proceso opuesto a la fotosíntesis, es decir, la respiración de los seres vivos, que las vuelve a transformar en CO_2 y agua. Se podría considerar toda la biosfera

como una enorme pila fotoelectroquímica de dimensiones gigantescas, en la cuál los cloroplastos serían el ánodo que absorbe la energía solar, las mitocondrias donde se produce la respiración serían el cátodo en el cuál acaban finalmente los electrones, y el conjunto de la atmósfera, la hidrósfera y la biomasa serían la disolución electrolítica en la cuál coexisten las moléculas de agua, CO₂, O₂ y glucosa[3].

Figura 1. Ciclo de uso del Hidrógeno

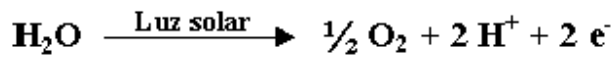


En general, la fotosíntesis se entiende como la producción de glucosa a partir de dióxido de carbono atmosférico (CO₂) y agua, gracias a la luz solar, según la reacción global:

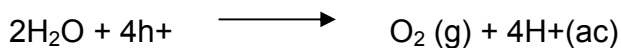


Sin embargo, esto no es más que una simplificación de un proceso muy complejo, en el cuál la etapa clave es la rotura de una molécula de agua por la luz solar,

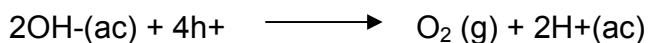
liberándose oxígeno gaseoso, iones hidrógeno y electrones. Estos últimos servirán para reducir el CO₂ hasta glucosa en las etapas siguientes de la fotosíntesis:



La energía necesaria para descomponer la molécula de agua en H₂ y O₂ es de 1.23 eV [2]. Para que se pueda llevar a cabo la electrólisis del agua en una celda convencional es necesario aplicar sobre los electrodos una diferencia de potencial de 1.23 eV más un potencial extra para que el proceso ocurra a una velocidad apreciable y para suplir pérdidas presentes. Si una energía mayor que la necesaria para descomponer la molécula de agua es suministrada por el efecto de la luz sobre el fotoelectrodo semiconductor de una celda, se puede lograr la fotólisis. En el electrodo semiconductor (tipo n) ocurre la oxidación del agua a oxígeno, que en medio ácido o neutro se representa mediante la semi-ecuación de oxidación []:



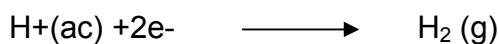
y en medio básico [6]:



En el electrodo metálico ocurre la reducción del agua a hidrógeno, que en medio básico o neutro se representa mediante la semi-ecuación de reducción [6]:



y en medio ácido [6]:



Para que en una celda fotoelectroquímica con un electrodo semiconductor pueda ocurrir la fotoelectrólisis sin necesidad de aplicar un voltaje externo han de cumplirse dos requisitos fundamentales [2,7]:

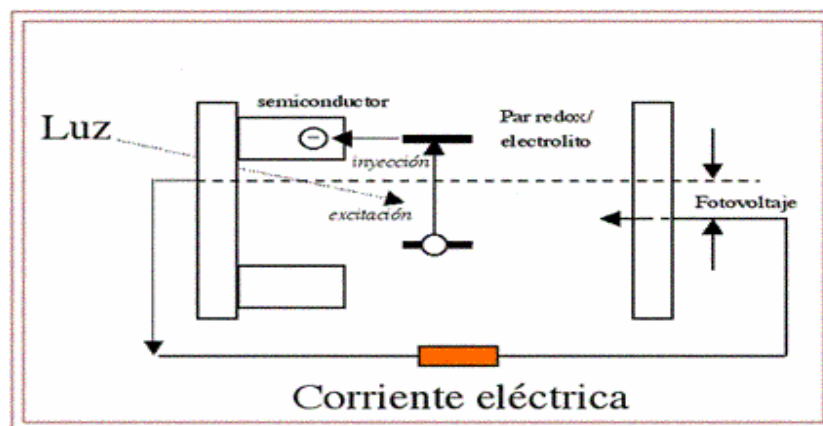
- Que el fotovoltaje sea mayor que la energía necesaria para romper la molécula de agua (1.23 eV). Por lo tanto, el valor de E_g debe ser suficientemente mayor que 1.23 eV. Esto implica que los fotones absorbidos tienen energía mayor que la necesaria para la ruptura de la molécula de agua.
- Que los niveles de Fermi correspondientes a los dos pares redox de las semi-reacciones de descomposición del agua estén comprendidos entre los valores de energía de las bandas de valencia y conducción del semiconductor en la interfaz. O sea, el de la semi-ecuación de oxidación por encima de la energía de la banda de valencia y el de la semi-ecuación de reducción por debajo del borde de la banda de conducción.

De no cumplirse estas condiciones, es posible generar hidrógeno y oxígeno pero se hace necesario aplicar un voltaje externo para posibilitar tanto la transferencia de electrones del contraelectrodo a las especies oxidadas como de huecos del semiconductor a las especies reducidas. La aplicación de un voltaje puede hacerse de diferentes formas. En este caso se habla de fotoelectrólisis asistida y puede lograrse con una variedad muy amplia de semiconductores pero el balance energético puede ser negativo. La fotólisis asistida, o aplicación de una diferencia de potencial para cumplir las condiciones anteriores, se logra no sólo con la aplicación de un voltaje externo. Es equivalente a tener un voltaje externo cuando el fotoelectrodo y contraelectrodo se encuentran en electrolitos con pH diferentes separados por un tabique poroso o puente salino que evita el paso de iones [35]. También se logra cuando la estructura de capas semiconductoras del

fotocátodo es tal que lo que se tiene en realidad es un número de celdas fotovoltaicas conectadas en serie para obtener el voltaje de fotodescomposición [8].

Si se incorporara una celda fotoelectroquímica a una celda de combustible, se podría alimentar esta última con el hidrógeno obtenido por acción de la luz solar sobre el agua de la celda fotoelectroquímica (fotólisis), usualmente se haría con una celda electrolítica en la cual se consume energía eléctrica; se mejoraría así la eficiencia del sistema en cuanto a consumo de energía, ya que la luz solar es gratuita y esta disponible para todos. Se cerraría un ciclo de producción de hidrógeno y de su consumo dentro de una pila combustible, el cual actuaría como una bomba de energía desde el sol hasta la energía eléctrica y sus derivados

Figura 2. Representación esquemática de la celda fotoelectroquímica. En el electrodo metálico tiene lugar la reducción del agua a hidrógeno y en el electrodo semiconductor tiene lugar la oxidación del agua a oxígeno.



1.3 COMPONENTES DE LA CELDA FOTOELECTROQUÍMICA

Se hará énfasis en los tres componentes principales de las celdas fotoelectroquímicas, profundizando en los utilizados para el montaje diseñado en el proyecto, sus materiales, características y demás temas de interés.

1.3.1 Electrodo de Dióxido de Titanio. Las celdas fotoelectroquímicas generan pares electrón-hueco dirigidos en direcciones opuestas por un campo eléctrico existente en la unión de semiconductores de tipo p y n o en uniones semiconductor-metal.

De aquí, si un semiconductor es usado como un electrodo que es conectado a otro contraelectrodo, la fotoexcitación del semiconductor puede generar trabajo eléctrico a través de una carga externa y simultáneamente dirigir reacciones químicas redox en la superficie de cada electrodo.

En cuanto a la forma de obtención de hidrógeno, por medio de la ruptura de la molécula de agua con radiación solar directa (fotólisis del agua), fuera de las células vivas, ocurre utilizando sólo las radiaciones por debajo de 400 nm, lo cual implica un uso de sólo el 10% de la luz que irradia el Sol. Las radiaciones que pueden ser absorbidas directamente por el agua son de longitudes de onda menores a 200 nm, lo cual corresponde a una fracción casi despreciable de las radiaciones que llegan a la tierra. Para la fotólisis del agua se requiere un proceso en el cual intervengan varios fotones en la generación de electrones excitables, este sistema fotosintético de transporte de electrones son los electrodos semiconductores.

En un semiconductor característico o puro, los electrones de valencia (o electrones exteriores) de un átomo están emparejados y son compartidos por otros átomos para formar un enlace covalente que mantiene al cristal unido. Estos electrones de valencia no están libres para transportar corriente eléctrica. Para producir electrones de conducción, se utiliza la luz o la temperatura, que excita los electrones de valencia hacia la banda de conducción provocando el par electrón - hueco, de manera que pueden transmitir la corriente. Las deficiencias o huecos que quedan contribuyen al flujo de la electricidad.

La transferencia de electrones entre el electrodo semiconductor y el electrolito (en este caso el agua) es posible sólo en dos intervalos: en la banda de conducción

(donde ocurre la reducción del agua) o en la banda de valencia (oxidación del agua).

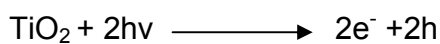
El parámetro aplicado a la teoría de las bandas es el del nivel de Fermi, que es muy importante en la electroquímica de semiconductores y metales debido a que esta propiedad se controla a partir de la aplicación de un potencial externo. El nivel de Fermi es la energía en la cuál la probabilidad de que un nivel de energía sea ocupado por un electrón es igual a $\frac{1}{2}$. Cuando se aplica un potencial a un semiconductor con un nivel de dopaje fijo, este puede ser cambiado. Por convención las energías de los niveles de Fermi se definen respecto a la energía de un electrón en el vacío. [2,10,11]

La absorción de fotones de energía mayor que E_g (energía del nivel de Fermi, fotoexcitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia, los pares fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, recombinan rápidamente (en tiempos del orden de 30 ns) liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa). [9]

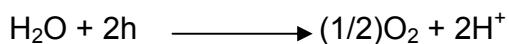
El TiO_2 fue el primer semiconductor utilizado en la conversión de energía solar. Este semiconductor posee características que motivan su elección: es económico, inocuo, y hasta el momento no existe otro material fotocatalizador que pueda superarlo en términos de corrosión, estabilidad y eficiencia fotocatalítica. El TiO_2 tiene 3 fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Todos los trabajos electroquímicos y de fotocátalisis se han realizado con rutilo, anatasa o una mezcla de los dos. Las muestras comerciales (Degussa P25) generalmente están constituidas por las modificaciones anatasa y rutilo. Los anchos entre las bandas de la anatasa (3,23 eV, 384 nm) y el rutilo (3.02 eV, 411 nm) [12-16] favorecen la fotogeneración de huecos muy energéticos en la interfase semiconductor

electrolito [13]. Estudios en el área de la fotocatalisis muestran una mejor actividad fotocatalítica para la anatasa frente al rutilo[14,16,17]. Esta diferencia de comportamiento se atribuye a las variaciones en área superficial, al tamaño de partícula [14] y a que el rutilo presenta una mayor velocidad de recombinación del par electrón hueco y una menor capacidad de fotoadsorción de oxígeno[13,15]. Por el contrario, estudios fotoelectroquímicos reportan que, cuando estas dos formas cristalinas son utilizadas como electrodos, el rutilo exhibe fotocorrientes más altas que las de la anatasa [15], lo que puede justificarse en el valor menor de la energía del ancho entre bandas del rutilo respecto a la energía (E_g) de la anatasa. El rutilo es termodinámicamente más estable que la anatasa. La anatasa puede convertirse en rutilo; la velocidad de esta conversión depende de la morfología de la muestra, la naturaleza de las impurezas presentes y la temperatura [2]. Uno de los inconvenientes del uso del dióxido de titanio como electrodo, es la deposición de este sobre una superficie. En la literatura se reportan diferentes trabajos, en los cuales estos recubrimientos son de baja calidad y durabilidad[19-23]. Por esto se pensó en modificar los métodos que presentaban mejores resultados de adhesión de las películas en vidrios de boro silicato, el cual no impide el paso de la luz de cualquier longitud de onda a través de él y permite una mejor adhesión de la película sobre su superficie gracias a su estructura cristalina[24-26]. Para aplicar la suspensión o el sol sobre el sustrato, existen varios métodos que permiten hacerlo en forma controlada, es decir, regulando el espesor de la película a través del ajuste de variables bien definidas, típicas de cada método. Algunos de los métodos son: inmersión, en el cual se sumerge el electrodo en la suspensión y se retira a velocidad controlada; aspersion, en el cual se elimina el sobrante de suspensión sobre el electrodo mediante la aplicación de una velocidad angular, y por último inmersión de materiales porosos, en el cual por capilaridad la suspensión se adhiere al sustrato[27].

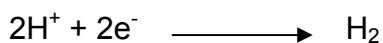
El material del electrodo es el semiconductor, dióxido de titanio, por que su banda de valencia es suficientemente positiva para oxidar agua a oxígeno; también es extremadamente estable en presencia de soluciones acuosas. Este electrodo es conectado a un contraelectrodo, y es irradiado con luz de longitudes de onda aproximadamente de 415 nm (UV cercano). La fotocorriente fluye desde el electrodo de dióxido de titanio al contraelectrodo a través de un circuito externo. La dirección de la corriente revela que la reacción de oxidación (evolución de oxígeno) ocurre en el electrodo de TiO_2 y la reacción de reducción (evolución de hidrógeno) en el contraelectrodo. Este hecho muestra que el agua puede ser descompuesta usando luz UV-VIS, a oxígeno e hidrógeno sin la aplicación de un voltaje externo de acuerdo al siguiente esquema:



En el electrodo de TiO_2 :



En el electrodo de platino:



Reacción total:



El proceso de fotocatalisis sobre partículas de semiconductores, especialmente cuando se utiliza óxido de titanio resulta bastante atractivo debido a su amplio campo de aplicaciones. Los trabajos con TiO_2 se dividen en dos grandes áreas de estudio. Una que involucra la conversión de energía solar, en donde electrodos porosos del óxido son usados para la producción de electricidad, y otra, en la que partículas de TiO_2 en suspensión o en películas inmovilizadas son

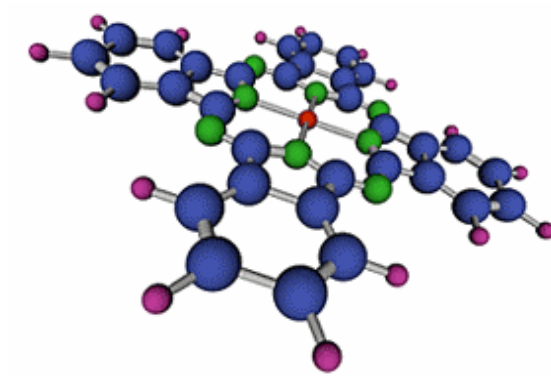
empleadas para degradar contaminantes del agua y el aire mediante procesos de oxidación y reducción. El óxido de titanio tiene una banda prohibida de 3.2 eV, por lo cual el proceso fotoinducido sólo tiene lugar en un intervalo de longitudes de onda menores de 415 nm, es decir 380 nm aproximadamente; la eficiencia cuántica es menor de 1%. También se ha trabajado con: Rutenio, Silicio, Estaño y Wolframio. [3,12,18]

Existen dos mecanismos generales a través de los cuales la fotocatalisis mediada por TiO_2 tomará lugar en este trabajo:

- El TiO_2 es excitado directamente por la radiación UV cercana a longitudes de onda menores a 380 nm, para lo cual utilizaremos el TiO_2 Degussa P25, de uso comercial.
- Mediante la fotosensibilización en la cual una radiación energética menor en el rango del visible excita un compuesto colorante sensible a la luz que dona un electrón al TiO_2 y da inicio al proceso fotocatalítico, y metales para obtener hidróxidos, hidratos, óxidos o complejos de Titanio; en este trabajo se utilizarán dos TiO_2 (Degussa p25) modificados con ftalocianinas de Cobalto y Zinc respectivamente, sintetizados en trabajos previos realizados en el Centro de Investigación en Catálisis de la sede Guatimar. [28-34]

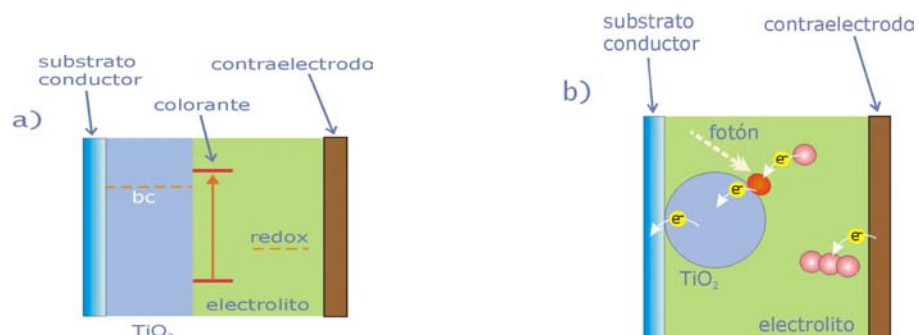
Las ftalocianina (Pc o PcH_2), y sus derivados con varios grupos orgánicos e inorgánicos y numerosos complejos con casi todos los metales (PcM), pertenecen a una clase importante de macrociclos color azul intenso que son muy estables térmicamente y químicamente, no son tóxicos o contaminantes y tienen varias aplicaciones en la industria principalmente en la producción de pigmentos, aunque una parte de los datos reportados se dedica a la síntesis de nuevos compuestos o sustancias con nuevas propiedades útiles, por ejemplo semiconductores[30].

Figura 3. Estructura de Una Ftalocianina Metálica.



Cuando ocurre la fotoexcitación del colorante(ftalocianina), éste inyecta un electrón a la banda de conducción del TiO_2 (figura 4). Bajo iluminación, el semiconductor nanoporoso TiO_2 contiene una única clase de especie fotogenerada, los electrones inyectados por el colorante, mientras que los iones redox (huecos) realizan el transporte de carga positiva en la fase líquida. En condiciones de circuito cerrado, los electrones se desplazan hacia el sustrato colector, y la proximidad entre el semiconductor sensibilizado y el contraelectrodo facilita la difusión iónica en la celda, de manera que se consiguen altas densidades de corriente, hasta 20 mA / cm^2 , bajo iluminación solar.

Fig. 4. (a) Diagrama de energía en TiO_2 sensibilizado con ftalocianinas. (b) Representación esquemática del paso de electrones de la ftalocianina al TiO_2



Las ftalocianinas Pc y PcM son altamente estables hasta mas de 500°C, lo cual no es típico para materiales orgánicos, debido a la única conjugación de enlaces en toda la estructura supramolecular. Son insolubles en agua lo que las hace atractivas para la industria de pigmentos

La molécula de ftalocianina tiene una estructura cíclica que deja en el centro un espacio donde puede acomodarse un metal o semimetal. En el estado sólido, las unidades de ftalocianina se apilan formando columnas intercaladas en un arreglo que exhibe propiedades anisotrópicas.

1.3.2 Contraelectrodo de Platino. Este electrodo debe ser metálico o altamente conductivo para que se minimice la resistencia del sistema y los electrones puedan dirigirse mas fácilmente al contraelectrodo. Se utilizará el alambre de platino metálico por sus características de conductividad, resistencia y maleabilidad.

1.3.3 Electrolito Acido. El agua acida, mejora el paso de los iones de hidrógeno al electrodo de platino, gracias a la presencia de protones libres en la solución.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos empleados para la preparación de los electrodos utilizando distintos métodos de adhesión del dióxido de titanio a placas de boro silicato, además de la modificación del dióxido de titanio con ftalocianinas y su adhesión al sustrato; también se presenta el montaje de la celda fotoelectroquímica, su diseño y características; posteriormente las pruebas de resistencia de la película de dióxido de titanio y la producción de hidrógeno a diferentes longitudes de onda y finalmente los diferentes análisis de resultados y pruebas preliminares.

2.1 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

Dimensiones de los electrodos: 7.5 cm. x 2.5 cm. Área total = 18.75 cm². El TiO₂ utilizado en todas las pruebas es Degussa P25. El sustrato es boro silicato de 2 mm de espesor.

2.1.1 Método 1. Suspensión de TiO₂ en acetilcetona (SEA). A una solución de 0.4 ml de acetilcetona y 4 ml de agua, se añaden 2 gr de TiO₂ con agitación. A la mezcla anterior se adicionan 40 ml de HNO₃ (1.5%). El vidrio previamente tratado 24 horas en H₂SO₄, se sumerge en la suspensión y se deja secar a temperatura ambiente. Posteriormente se lleva a la mufla a una temperatura de 600°C por 2 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se sumerge en solución acuosa de TiCl₄ 0.2M, por 12 horas. Lavar con agua deionizada y se seca nuevamente a 450°C por 1 hora.

2.1.2 Método2. Adhesión del TiO₂ con silicona(ACS). Disolver 5 gr de silicona en 50 ml de cloruro de metileno por 24 horas a temperatura ambiente. A la solución

anterior se mezcla 1 gr de TiO_2 y 1 ml de ácido acético con agitación fuerte. El vidrio previamente tratado 24 horas en H_2SO_4 , se sumerge en la suspensión y se deja secar a temperatura ambiente por 3 horas. Posteriormente se lleva a la mufla a una temperatura de 200°C por una hora y a 500°C por 3 horas.

2.1.3 Método 3. Adhesión del TiO_2 por sol-gel(APS). Mezclar con agitación por 5 minutos 40 ml de isopropanol, 6 ml de tetraetilortosilicato, 2 ml de agua y 2 gotas de HCl. Dejar en reposo por 24 horas. Agregar a la solución anterior 1.6 gr de TiO_2 con agitación. El vidrio previamente tratado 24 horas en H_2SO_4 , se sumerge en la suspensión y se deja secar a temperatura ambiente. Posteriormente se lleva a la mufla a una temperatura de 100°C por 4 horas.

2.1.4 Preparación De El Electrodo De Platino. Para el electrodo de platino se utilizo un vidrio al cual se le aplicó el mismo tratamiento que al de los electrodos de TiO_2 . Posteriormente se recubrió con un alambre de platino metálico en toda su superficie.

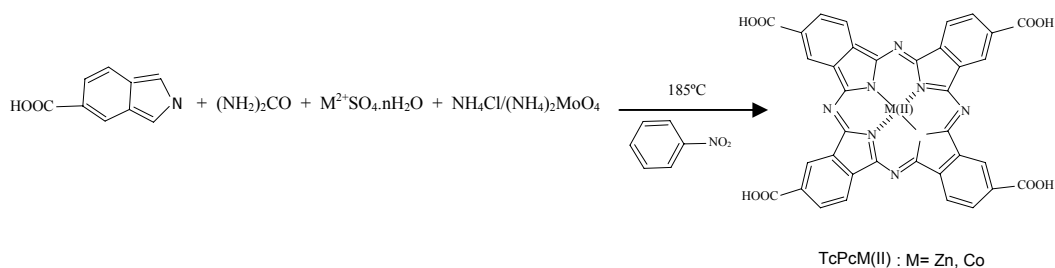
Los electrodos usados en las pruebas con luz halógena, fueron recubiertos con TiO_2 /Pc-Co y TiO_2 /Pc-Zn por el método APS, sintetizados en el Centro de Investigación en Catálisis[34]. A continuación presentamos el método utilizado para la síntesis de las ftalocianinas y su anclaje en el dióxido de titanio.

2.1.5 Síntesis y anclaje de ftalocianinas

- Síntesis de Tetracarboxiftalocianina de Zn(II) y Co(II) ($[\text{M}^{\text{II}}\text{Pc}(\text{COOH})_4]$, TcPcM).

Los colorantes se sintetizaron siguiendo el método reportado [34] el cual se describe a continuación:

El sulfato del metal (II) (0.048 mol), anhídrido trimelítico (0.176 mol), exceso de urea (1 mol) y una cantidad de cloruro de amonio y molibdato de amonio (0.085 mol/ 0.004 mol) se trituraron y se agregaron a 10 ml de nitrobenzeno, previamente calentado a 185 °C. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 h y la temperatura se mantuvo en 185 °C \pm 2 durante 4 h. Finalmente se obtuvo un sólido azul oscuro el cual fue purificado y recrystalizado con NaOH 0.1 N y HCl 1N. El contenido metálico de las TcPcMs se realizó disolviendo una cantidad conocida del complejo en ácido sulfúrico concentrado y la solución se analizó por espectrofotometría de absorción atómica.



- Anclaje de las TcPcMs a la superficie del TiO₂[34].

El anclaje de los sensibilizadores sobre la superficie del semiconductor (TiO₂ y TiO₂/Pt) se realizó con diferentes concentraciones de TcPcM partiendo de una solución stock de TcPcM (100 μ M) en H₂SO₄ 30 M. El anclaje se realizó de la siguiente forma: en una solución de sensibilizador con la concentración deseada (10 – 40 μ M) se suspendió una cantidad de TiO₂ (equivalente a 1 g/L) durante 30 minutos por agitación magnética y se ajustó el pH a 3.0 con NaOH 0.1 N o H₂SO₄ 0.1 N (figura 7). La cantidad de sensibilizador anclado sobre el TiO₂ se determinó por desorción de la TcPcM en H₂SO₄ concentrado y el líquido sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV/vis.

2.2 CELDA FOTOELECTROQUÍMICA

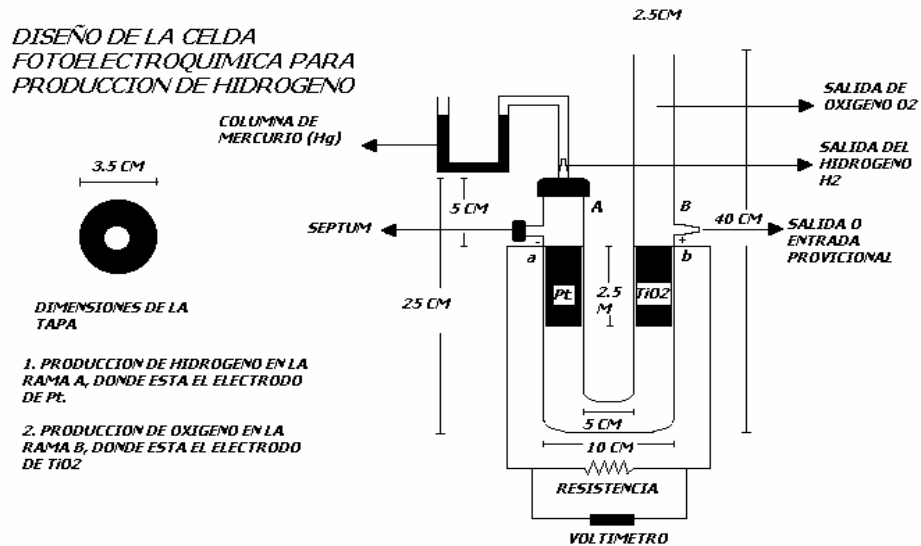
El montaje consiste en un tubo en U Pyrex, cuyas dimensiones se especifican en el gráfico anexo. En la rama A del tubo, se encuentra el electrodo de Platino, en el cual se lleva a cabo la reducción (evolución de hidrogeno). En la rama B, se encuentra el electrodo de TiO_2 , en el cual se realiza la reacción de oxidación (evolución de oxígeno). Los dos gases se producen en ramales diferentes del tubo, por tal razón no hay necesidad de separarlos durante la reacción.

La salida del ramal A, fue acondicionada con un septum por el cual se tomaron las muestras para ser inyectadas al cromatógrafo de gases, con lo cual se cualifica la producción del hidrógeno. La cuantificación del hidrogeno se realiza por desplazamiento de una columna de mercurio acoplada al sistema. El oxígeno producido en el ramal B, se capturo con un colector de látex. Siempre se trabaja con un volumen constante de agua.

El electrodo de TiO_2 , es irradiado con 3 lámparas, colocadas alrededor del electrodo. Para prevenir el calentamiento del sistema, el cual no tiene ninguna agitación, se pondrá la parte inferior del tubo en un baño de hielo seco, en caso de que las lámparas eleven la temperatura de manera considerable. Para las pruebas con UV se utilizaron 3 lámparas ACE GLASS de 5.5 watts, y para las pruebas con luz visible se utilizaron 3 lámparas halógenas de 150 watts.

Los ramales tienen 2 salidas (a, b) por las cuales se hace la conexión del circuito externo, por medio de cables de cobre, para medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos.

Figura 5. Montaje de la celda fotoelectroquímica



2.3 ELECTROLITO

El agua usada para todas las pruebas fue previamente tratada con permanganato de potasio, poniéndose a reflujo por 12 horas y luego destilando para obtener agua sin materia orgánica, evitando así la producción de otros gases en la reacción. Este agua se acidulo a $\text{pH} < 1$, para todas las pruebas, con H_2SO_4 .

2.4 PRUEBAS FÍSICAS REALIZADAS A LOS ELECTRODOS

Para comprobar la eficiencia mecánica de los recubrimientos los electrodos se sometieron diferentes pruebas presentadas a continuación. Primero se sumergieron en un lavador de ultrasonido por 10 minutos, y comparando su peso previo con el obtenido después de la prueba, se comprueba si la película se mantiene sobre el sustrato de boro silicato. Posteriormente se sumergen los electrodos en ácido sulfúrico por 24 horas, para observar la resistencia de la película al ataque químico, se pesaron y se comparo el resultado de igual manera que en el ensayo anterior. Finalmente se colocaron los electrodos en un

tubo con flujo constante de agua de 50 ml / seg. Se compararon los resultados de igual manera que en los dos ensayos anteriores.

Para tener una idea previa de la conductividad de los electrodos, se conectaron dentro de un circuito cerrado en el cual había una diferencia de potencial de 1 voltio. Los electrodos se sumergieron en agua acidulada con H_2SO_4 a $pH < 1$ y en agua pura $pH = 7$.

2.5 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN LOS ENSAYOS CATALÍTICOS

Previamente se realizaron pruebas preliminares con 3 electrolitos diferentes: agua a $pH < 1$ con ácido sulfúrico, agua a $pH < 1$ con cloruro de sodio y agua a $pH = 7$, con electrodos preparados por el método APS.

Se realizaron 3 pruebas diferentes en las cuales se varió la longitud de onda incidente en el sistema primero con luz ultra violeta, segundo con luz visible y por último con luz solar directa. Además, en el primer ensayo con luz UV se probaron los diferentes métodos de adhesión de el dióxido de titanio al sustrato de boro silicato. En los dos siguientes se utilizaron dos electrodos diferentes de dióxido de titanio con ftalocianinas ancladas de Co y Zn respectivamente, siempre utilizando agua acidulada con H_2SO_4 a $pH < 1$.

En todos los ensayos se realizaron pruebas con blancos. Para los ensayos con luz UV el blanco fue un electrodo de vidrio sin recubrimiento. Para los ensayos con Luz visible y solar el blanco fue un electrodo recubierto con dióxido de titanio sin modificar.

2.6 ANÁLISIS

2.6.1 Difractometría de Rayos X. A todos los diferentes recubrimientos de los electrodos se les hicieron pruebas de difracción de rayos x, para comprobar que la

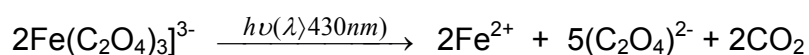
composición y estructura de las fases cristalinas del TiO₂ Degussa P25 no fueron modificadas durante los procesos de recubrimiento.

2.6.2 Cromatografía. Las pruebas de cromatografía se realizaron para determinar la presencia de Hidrógeno en la muestra gaseosa proveniente de el electrodo de platino de la celda fotoelectroquímica. Al cromatógrafo HP 6890 Series, se le instaló una columna capilar de sílice fundida HP PlotQ, acoplada a un detector TCD. Se utilizó una rampa de calentamiento de 60°C por dos minutos, luego con una rata de 20°C por minuto, se eleva la temperatura hasta 110°C; la duración total de la corrida es de 5.5 minutos. La inyección se hizo manualmente una jeringa para inyección de gases.

2.6.3 Columna de Mercurio. Para cuantificar el volumen de hidrógeno producido durante la reacción, se incorporo al montaje un tubo en forma de U el cual se lleno con mercurio, para observar el desplazamiento de la columna a medida que avanza la reacción.

2.6.4 Actinometría para Ultra Violeta. La absorción se midió en un espectrofotómetro uv-vis HP8453.

La cantidad de fotones que llegan al sistema, también conocido como el flujo fotónico incidente, se cuantificará por actinometría química, empleando el método del ferrioxalato de potasio: en el cual el flujo fotónico incidente es determinado por la reducción fotoquímica del ferrioxalato (Fe³⁺) en Fe²⁺



La velocidad de generación de los iones Fe²⁺ (Ms⁻¹) se determinara espectrofotométricamente a 510 nm después de formar un complejo coloreado con 1,10-fenantrolina. La velocidad de aparición de Fe²⁺ es el producto de la luz

incidente (I_0), el rendimiento cuántico ($\Phi_{Fe^{2+}}$), y la fracción de luz absorbida por el compuesto ($f_{Fe^{+3}}$). Si trabajamos con $[Fe^{3+}]$ y paso de luz suficientemente alta, se puede hacer la cinética de esta reacción aproximadamente de orden cero, por consiguiente el flujo de luz incidente equivale a:

$$I_0 = \frac{k_0}{\phi_{Fe^{2+}}}$$

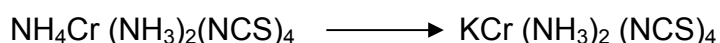
Determinación de $[Fe^{2+}]$. El flujo fotónico incidente se determinara inmediatamente después de la fotólisis de una solución de 200 ml ferrioxalato de potasio 0.15 M $[K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$. A determinados intervalos de tiempo, alícuotas de 100 μ L se analizaran por absorción UV / VIS a 510 nm 1 hora después de agregar 2 ml de una solución 0.1% de 1,10-fenantrolina. La velocidad de producción de Fe(II) se determinara utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados.

Tabla 2. Valores de rendimiento cuántico de la formación de Fe^{2+} sugeridos por Calvert y Pitts [36]

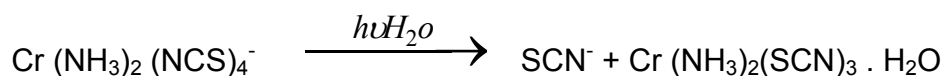
λ (nm)	$[K_3Fe(C_2O_4)_3]$ M	ΦFe^{+2}	λ (nm)	$[K_3Fe(C_2O_4)_3]$ M	ΦFe^{+2}
577,579	0.15	0.013	392	0.006	1.13
546	0.15	0.15	366	0.006	1.21
509	0.15	0.86	358	0.006	1.25
480	0.15	0.94	334	0.006	1.23
468	0.15	0.93	313	0.006	1.24
436	0.15	1.01	302	0.006	1.24
416	0.006	1.12	297	0.006	1.24
405	0.006	1.14	253.7	0.006	1.25

De la grafica obtenida de la conversión del Fe (III) al Fe (II), obtenemos una ecuación de segundo grado, que al derivarse y para el tiempo inicial, nos dará el valor de K en la ecuación del flujo de luz incidente; el valor de Φ , será obtenido de un promedio de las longitudes de onda incidentes en el sistema en el rango del ultravioleta (392 nm – 253.7 nm).

2.6.5 Actinometría para Luz Visible y Solar. La sal de Reinecke es comercialmente obtenida como una sal de amonio. Esta es convertida en la sal de potasio a usarse en la detección disolviéndola en una solución 0.1 M de KOH y llevando la solución resultante a calentamiento a 45°C por una hora; posteriormente se deja en un baño de hielo con agitación para eliminar el amonio resultante. Se preparan soluciones frescas para cada corrida.



Una alícuota de la solución a ser analizada se diluye en un reactivo 0.1 M de Fe (NO₃)₃. La alícuota no debe ser menor que tres veces el volumen de hierro en el reactivo. El complejo de hierro-tiocianato resultante presenta un máximo de absorción a 450 nm, con un coeficiente de extinción de 4.30*10³. A continuación se presenta la reacción de la sal. [34]



El flujo fotónico se calculara con la misma ecuación usada en la actinometría ultravioleta pero con los valores de eficiencia cuántica, para las lámparas halógenas el promedio contendrá un pequeño rango de ultravioleta y para la luz solar se hará un promedio de todo los espectros expuestos en la siguiente tabla.

Tabla 3. Valores de rendimiento cuántico de la formación de NCS^- sugeridos por Calvert y Pitts [36]

$\lambda(\text{nm})$	$[\text{KCr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4] \text{ M}$	$\Phi \text{ Fe}^{+2}$
360	0.001	0.291
350	0.003	0.388
392	0.005	0.316
416	0.008	0.310
452	0.010	0.311
504	0.005	0.299
520	0.004	0.286
545	0.005	0.282
585	0.010	0.270
600	0.025	0.276
676	0.045	0.271
713	0.046	0.284
735	0.045	0.302
750	0.048	0.273

2.6.6 Eficiencia Fotónica. Existen ciertos parámetros que son utilizados para caracterizar cuantitativamente los procesos foto estimulados en sistemas heterogéneos. Uno de ellos es la eficiencia fotónica (η) la cual describe cuántas moléculas son degradadas o producidas por mol de fotón que llega al sistema y puede ser calculada mediante la siguiente ecuación 1:

$$\eta = \frac{(-dC / dt)_{t=0}}{I_0}$$

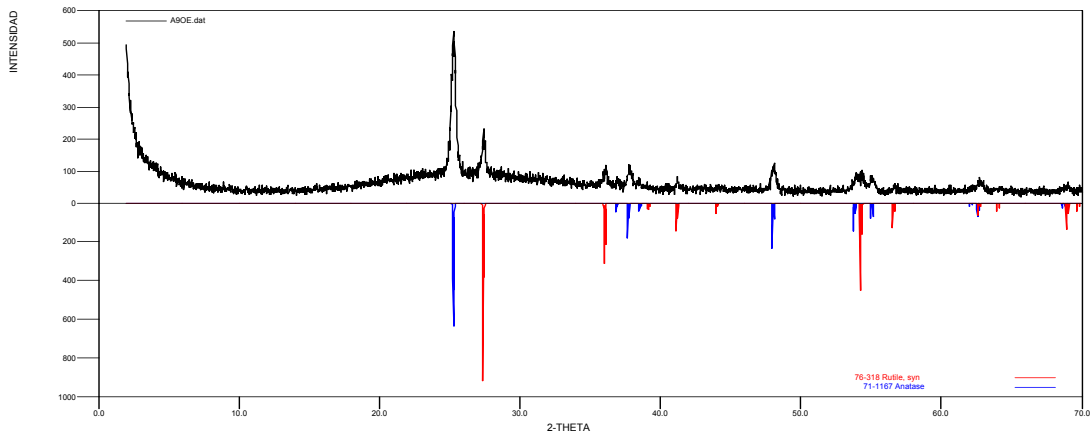
donde $(-dC/dt)_{t=0}$ es la velocidad de reacción inicial de la degradación del sustrato orgánico e I_0 es el flujo fotónico incidente por unidad de volumen.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X

Se comprobó que la estructura cristalina de los recubrimientos de dióxido de titanio no se alteró después de ser depositado sobre las placas de vidrio. Se presenta a continuación el difractograma del TiO₂ Degussa P25 y del método APS.

Figura 6. Difractograma De Rayos X Para el TiO₂ Degussa P25 Depositado Sobre Vidrio Por El Método APS



Se observa que los picos correspondientes a la anatasa y al rutilo para el Degussa P25 representado en negro, presentan sus similares en azul y rojo, correspondientes a la muestra obtenida después de recubrir el sustrato de boro silicato por el método APS con lo cual se demuestra que no hubo variación en la

estructura cristalina del TiO₂. Los métodos SEA y ACS presentaron los mismos resultados.

3.2 RESITENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiO₂

Tabla 4. Eficiencia Mecánica De Los Recubrimientos.

	SEA	ACS	APS
Ultrasonido (10 minutos)	negativo	negativo	positivo
Ataque químico (24 horas en H ₂ SO ₄ 30%)	positivo	positivo	positivo
Flujo continuo de agua (50 ml / seg.)	negativo	Positivo	positivo

Se observó que el Método APS entrega los mejores resultados en las tres pruebas a las que fue sometido el recubrimiento ya que la adherencia de la película de TiO₂ al vidrio fue más efectiva.

3.3 CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTRODOS

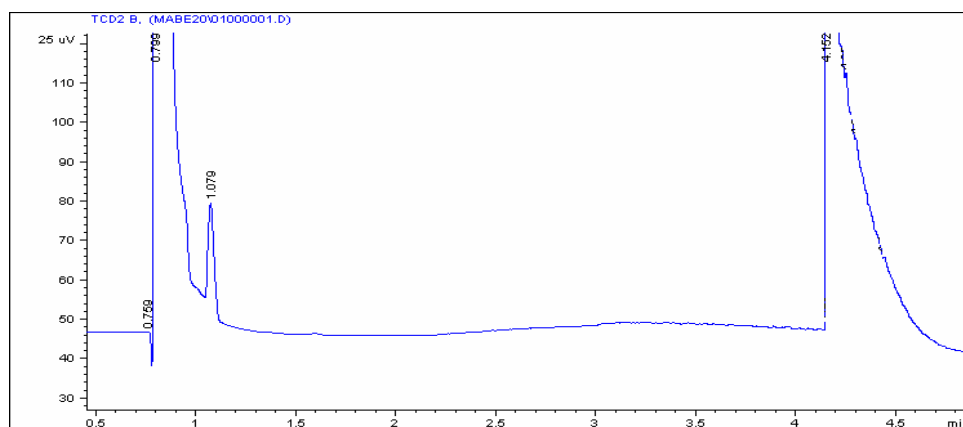
Tabla 5. Eficiencia Eléctrica De Los Electrodos

CORRIENTE (mA)	SEA	ACS	APS	VIDRIO SIN TiO ₂
SOLUCION				
Agua pH = 7	0.120	0.111	0.149	0.177
Agua pH = 0	0.701	0.678	0.715	0.737

3.4 CROMATOGRAFÍA Y DETECCIÓN DEL HIDRÓGENO.

En el siguiente cromatograma, se observa el pico característico del hidrogeno a un tiempo de aproximadamente 0.8 minutos de corrida (invertido). Los otros tres picos importantes pertenecen en su orden a oxígeno (0.94), dióxido de carbono (1.11) y nitrógeno (4.3), presentes en el aire.

Figura 7. Cromatograma característico de las muestras tomadas de la celda.

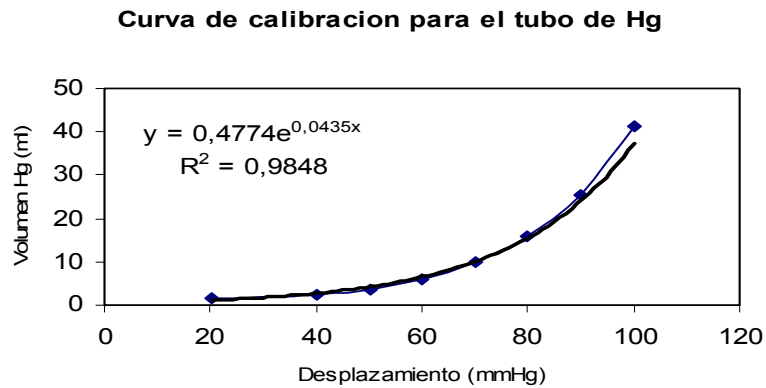


3.5 COLUMNA DE MERCURIO Y CUANTIFICACIÓN DE HIDRÓGENO.

Tabla 6. Datos para la Calibración del Tubo de Mercurio

Peso Hg (gr)	Volumen Hg (ml)	Desplazamiento de la columna (mm)
20.3362	1.5012	20.2
30.3763	2.2425	40.0
50.7135	3.7437	50.1
81.0908	5.9863	60.2
131.8043	9.7301	70.1
212.8951	15.7164	80.0
344.6994	25.4465	90.1
557.5945	41.1630	100.2

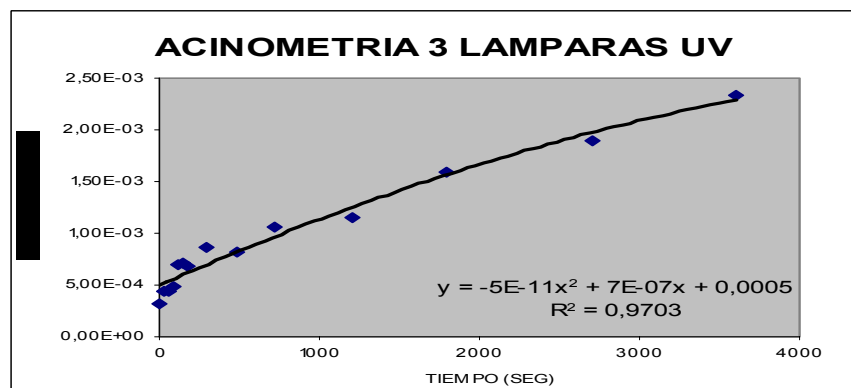
Figura 8. Curva De Calibración Del Tubo Hg



La ecuación obtenida fue usada para calcular el volumen de hidrógeno producido según el desplazamiento de la columna de Hg.

3.6 ACTINOMETRÍA UV

Figura 9. Obtención de K (velocidad de formación de Fe(II)) para el Sistema de 3 Lámparas de Ultravioleta



El flujo fotónico calculado para el sistema irradiado por 3 lámparas de 5.5 watts ultravioleta se presenta a continuación.

Tabla 7. Calculo del Flujo Fotónico Incidente en el Sistema (UV)

VELOCIDAD DE CONVERSION K (moles/L*seg)	EFICIENCIA CUANTICA Φ (mol/Einsteins)	FLUJO FOTONICO I_0 (Einsteins/L*seg)
$7 \cdot 10^{-7}$	1.22	$5.74 \cdot 10^{-7}$

3.7 ACTINOMETRÍA VISIBLE Y LUZ SOLAR DIRECTA

En las siguientes gráficas observamos la formación del ion SCN^- , a la vez que el calculo de K.

Figura 10. Obtención de K (velocidad de formación de SCN^-) para el Sistema de 3 Lámparas Halógenas

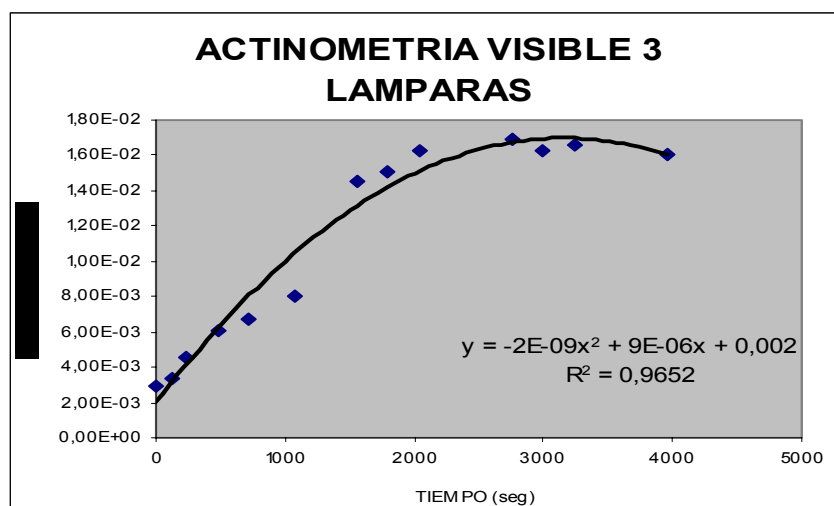


Figura 11. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el Sistema de $\text{TiO}_2 / \text{Pc} - \text{Co}$ Iluminado con Luz Solar

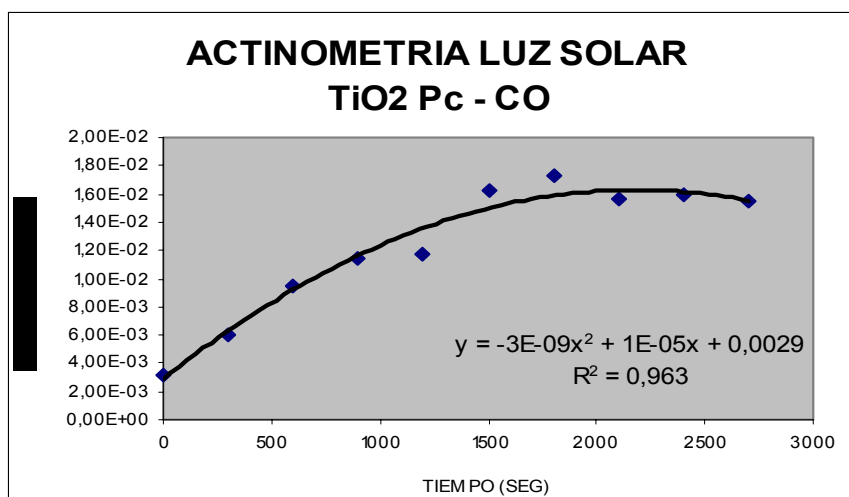


Figura 12. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el sistema de $\text{TiO}_2 / \text{Pc} - \text{Zn}$ Iluminado con Luz Solar

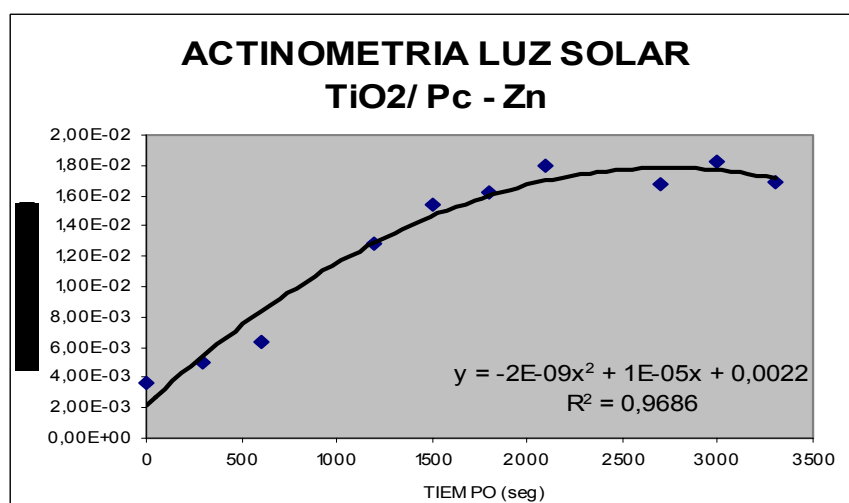
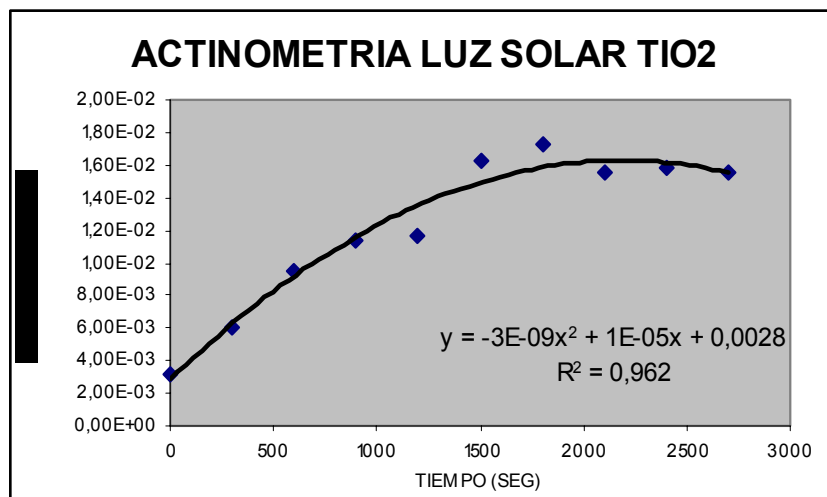


Figura 13. Obtención de K (velocidad de formación de SCN) para el sistema de TiO₂ iluminado con Luz Solar



El flujo fotónico calculado para el sistema irradiado por 3 lámparas de 150 watts halógenas e irradiado con luz solar se presenta a continuación.

Tabla 8. Calculo del Flujo Fotónico Incidente en los Sistemas 3 Lámparas Visible y Solar.

SISTEMA	VELOCIDAD DE CONVERSION K (moles/L*seg)	EFICIENCIA CUANTICA Φ (mol/Einsteins)	FLUJO FOTONICO I_0 (Einsteins/L*seg)
3 LAMPARAS HALOGENAS	$9 \cdot 10^{-6}$	0.288	$2.6 \cdot 10^{-6}$
TiO ₂ / Pc – Co SOLAR	$1 \cdot 10^{-5}$	0.32	$3.2 \cdot 10^{-6}$
TiO ₂ / Pc – Zn SOLAR	$1 \cdot 10^{-5}$	0.32	$3.2 \cdot 10^{-6}$
TiO ₂ SOLAR	$1 \cdot 10^{-5}$	0.32	$3.2 \cdot 10^{-6}$

Cabe resaltar que las mediciones con luz solar se realizaron el 22 de octubre, entre las 10 a.m. y las 2:30 p.m.

3.8 FOTOLISIS CON LUZ ULTRAVIOLETA

Tabla 9. Prueba Preliminar con Diferentes Electrolitos y Método APS

PRODUCCION DE HIDROGENO	AGUA Ph = 7	AGUA / NaCl	AGUA / H ₂ SO ₄
ml de H ₂	0	0.5	1.3

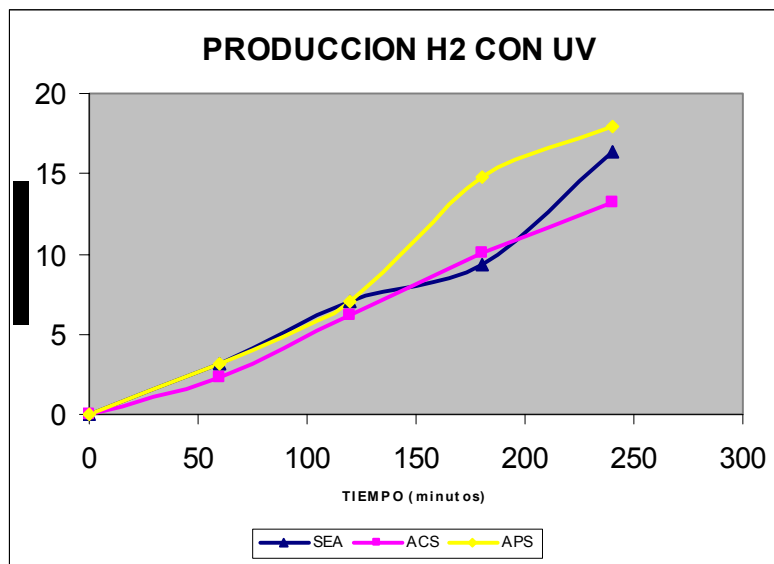
Las reacciones se realizaron por 4 horas, con agua tratada con permanganato y acidulada a pH < 1 con H₂SO₄, Temperatura ambiente y 3 lámparas de ultravioleta ACE GLASS de 5.5 watts, Flujo fotónico = $5.74 \cdot 10^{-7}$ Einstein/L*seg Para los 3 electrodos preparados por los 3 métodos mencionados anteriormente.

Tabla 10. Producción de Hidrogeno a las 4 horas con Luz Ultravioleta

	ELECTRODO SIN RECUBRIMIENTO	SEA	ACS	APS
Volumen de H ₂ (ml)	0	1.19	1	1.30
Flujo volumétrico (ml / min)	0	0.0050	0.0042	0.0054

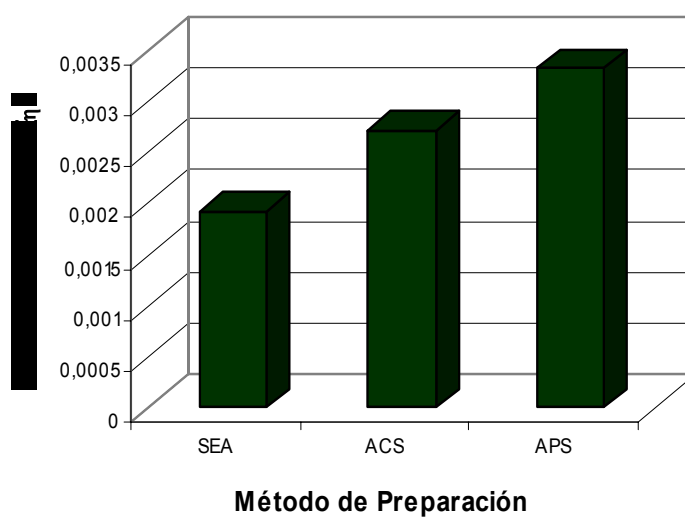
El método APS presenta la mayor producción de hidrogeno con un flujo de 0.325 ml / hora

Figura 14. Producción de Hidrógeno con luz Ultravioleta



Aunque las tendencias para los 3 métodos fueron similares, la producción de hidrógeno fue mayor por el método APS.

Figura 15. Eficiencia Fotónica de la producción de Hidrógeno con luz UV



3.9 FOTOLISIS CON LUZ VISIBLE

Las reacciones se realizaron por 4 horas, con agua tratada con permanganato y acidulada a pH <1 con H₂SO₄, Temperatura ambiente y 3 lámparas halógenas de 150 watts, Flujo fotónico = 2.6*10⁻⁶ Eistein/L*seg. Para los 2 electrodos preparados por el método 3 con el dióxido de titanio modificado con ftalocianinas de Zn y Co.

Tabla 11. Producción de Hidrogeno a las 4 horas con Luz Visible

	TiO ₂	TiO ₂ / Pc- Zn	TiO ₂ / Pc- Co
Volumen de H ₂ (ml)	7	33.8	36.2
Flujo volumétrico (ml / min)	0.03	0.14	0.15

Para las dos ftalocianinas se observa un comportamiento muy similar, tanto en su tendencia hora a hora en la reacción, como en la producción final.

Figura 16. Producción de Hidrógeno con Luz Visible

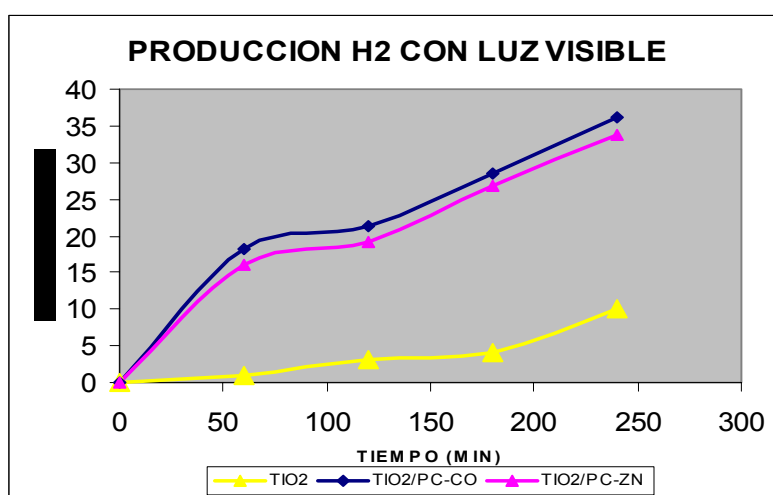
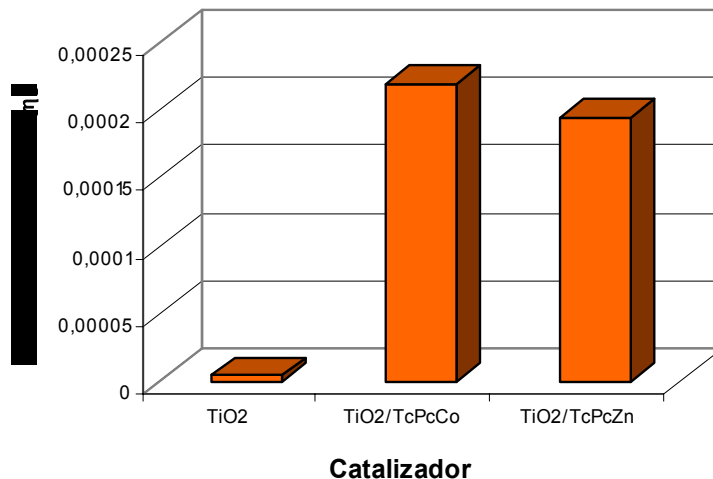


Figura 17. Eficiencia Fotónica de la Producción De Hidrógeno con Luz Visible



Se observa un diferencia bastante notoria en la producción de hidrógeno con el uso de las ftalocianinas ancladas al dióxido de titanio,

3.10 FOTOLISIS CON LUZ SOLAR

Las reacciones se realizaron por 1 hora y 30 minutos, con agua tratada con permanganato y acidulada a pH <1 con H₂SO₄, Temperatura ambiente y Flujo fotónico = $3.2 \cdot 10^{-6}$ Eistein/L*seg para los tres ensayos hechos. Las tres pruebas se realizaron el día 22 de octubre de 2005 de 10 a.m. a 4 p.m. Los electrodos fueron preparados todos por el método 3.

Tabla 12. Producción de Hidrogeno a 1.5 horas con Luz Solar

	TiO ₂	TiO ₂ / Pc- Zn	TiO ₂ / Pc- Co
Volumen de H ₂ (ml)	4	28	31.1
Flujo volumétrico (ml / min)	0.04	0.31	0.34

Para las dos ftalocianinas se observa un comportamiento muy similar, tanto en su tendencia hora a hora en la reacción, como en la producción final.

Figura 18. Producción de Hidrógeno con Luz Solar

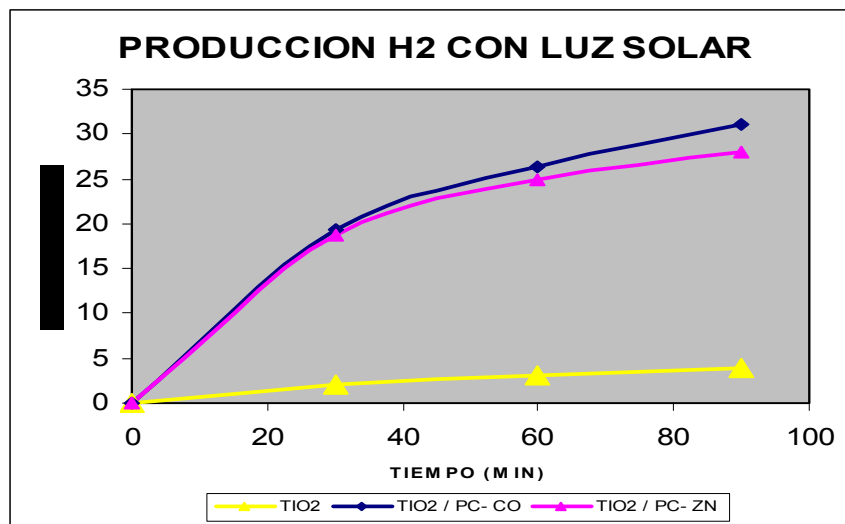


Figura 19. Eficiencia Fotónica de la Producción de Hidrógeno con Luz Solar

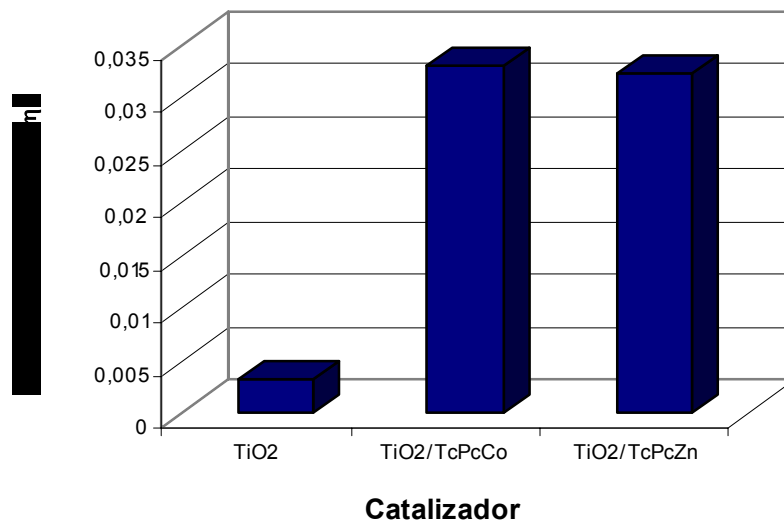
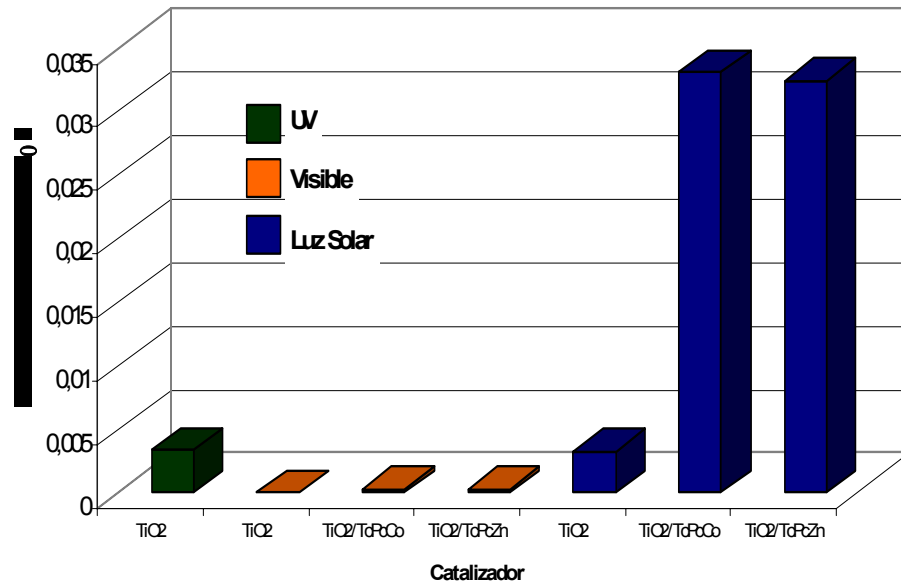


Figura 20. Comparación de la Eficiencia Fotónica con Diferente Flujo Fotónico.



3.11 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 9 se observa que mientras que con el agua a pH = 7 no hubo producción de hidrógeno, con el electrolito acidulado con H₂SO₄ a pH < 1 hubo mayor producción de hidrogeno que con el electrolito de Agua y NaCl a pH < 1. Por esto de ahora en adelante se usó el electrolito acidulado con H₂SO₄ a pH <1, para todos los ensayos. Podemos concluir que la producción de hidrógeno se debió a la ruptura de la molécula de agua y no a los protones disueltos en el electrolito acidulado con H₂SO₄.

El método APS presenta los mejores resultados en cuanto a la adherencia de las películas de dióxido de titanio, debido a las fuerzas de Van Der Waals del sol-gel, que son mas fuertes que las que se presentan en los otros recubrimientos donde las nanopartículas del TiO₂ se encuentran más dispersas. También presenta una menor resistencia al paso de la corriente; aunque al comparar los resultados con el vidrio sin recubrimiento notamos que la película de TiO₂ ofrece resistencia a la

conducción de la corriente; para el electrodo completo (vidrio y recubrimiento) R a pH 7 = 6035 Ω y R a pH 0 = 722 Ω . Para el vidrio sin recubrimiento R a pH 7 = 4973 Ω y R a pH 0 = 680 Ω .

La figura 15 compara la eficiencia fotónica de la producción de hidrógeno por la descomposición de agua mediante electrodos de TiO₂ preparados por diferentes métodos, bajo radiación con luz ultravioleta. La eficiencia fotónica más alta se encontró para el electrodo preparado por el método APS ($\eta = 0,0033$); mientras que, para los electrodos preparados por los métodos SEA y ACS fueron 0.0019 y 0.0027, respectivamente.

En la figura 16 se concluye que aunque la ftalocianina de cobalto presenta un mejor resultado respecto a su similar de Zn, la diferencia no es significativa. El dióxido de titanio sin modificar, presenta una pequeña producción debido a el rezago de luz ultravioleta presente en las lámparas.

La figura 17 muestra la eficiencia fotónica de la producción de hidrógeno por la descomposición de agua mediante electrodos de TiO₂ y TiO₂ modificado con ftalocianinas metálicas, bajo radiación con luz visible. La eficiencia fotónica más alta se encontró para los electrodos de TiO₂/PcCo ($\eta = 2.1 \times 10^{-4}$) y TiO₂/PcZn ($\eta = 1.9 \times 10^{-4}$); mientras que, el electrodo de TiO₂ sin modificar presentó una eficiencia fotónica menor ($\eta = 4.5 \times 10^{-6}$). Estos resultados muestran la capacidad de las ftalocianinas metálicas para activar el dióxido de titanio(IV) en la región visible del espectro, conduciendo a la producción efectiva de hidrógeno. La baja producción de H₂ con el electrodo de TiO₂ sin modificar por radiación a $\lambda > 430$ nm se debe a que la energía mínima necesaria para excitar al semiconductor es 3.2 eV ($\lambda \leq 380$ nm).

En la figura 18, nuevamente para las dos ftalocianinas se observa un comportamiento muy similar, tanto en su tendencia hora a hora en la reacción, como en la producción final. Aunque la ftalocianina de cobalto presenta un mejor

resultado respecto a su similar de Zn, la diferencia no es significativa. El dióxido de titanio sin modificar, presenta una pequeña producción debido a el rezago de luz ultravioleta presente en la luz que traspasa la atmósfera y llega a la superficie terrestre.

La figura 19 muestra la eficiencia fotónica de la producción de hidrógeno por la descomposición de agua mediante electrodos de TiO_2 y TiO_2 modificado con ftalocianinas metálicas, bajo radiación con luz solar. Los electrodos de TiO_2/PcCo y TiO_2/PcZn presentaron las mayores eficiencias fotónicas ($\eta_{\text{TiO}_2/\text{PcCo}} = 0.033$; $\eta_{\text{TiO}_2/\text{PcZn}} = 0.032$); mientras que, el electrodo de TiO_2 sin modificar presentó una eficiencia fotónica menor ($\eta = 0.0032$). Las trazas de luz UV proveniente de la luz solar ($\approx 3\%$) activan el electrodo de TiO_2 , sin embargo el amplio rango de luz visible de la energía lumínica incrementa significativamente la producción de hidrógeno con los electrodos de TiO_2 modificados con ftalocianinas metálicas.

En la figura 20 se compara la eficiencia fotónica de los electrodos de TiO_2 y TiO_2 modificado con ftalocianinas de Co^{2+} y Zn^{2+} por radiación con diferentes flujos fotónicos incidentes: radiación UV, Visible y Solar. Los electrodos de TiO_2/PcM irradiados por energía solar, con un flujo fotónico incidente de $3.2 \mu\text{Einst L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, presentaron la más alta eficiencia fotónica, mientras que los electrodos irradiados con luz visible ($I_0 = 31.25 \mu\text{Einst L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mostraron una eficiencia menor. De acuerdo con la ecuación 1, la eficiencia fotónica de la reacción disminuye a medida que el flujo fotónico incidente se incrementa. Por tanto, la eficiencia fotónica de una reacción indica que la radiación incidente no es completamente aprovechada para la transformación de un sustrato debido a que puede ser dispersada, transmitida, reflejada o absorbida al interaccionar con el sistema de reacción.

Finalmente, podemos decir que la celda fotoelectroquímica diseñada en el trabajo fue eficiente para la producción de hidrogeno, en diferentes condiciones de iluminación.

CONCLUSIONES

Se evaluó la fotoactividad de los electrodos de dióxido de titanio, obteniendo resultados satisfactorios, desde el ultravioleta hasta el visible. Resaltando la producción de un volumen considerable de hidrogeno, utilizando la luz solar que traspasa la atmósfera terrestre, a pesar de la escala de la celda.

El electrodo preparado por el método sol-gel, presentó el mejor desempeño tanto en resistencia de la película, como en la reacción, comparado con los otros métodos planteados.

Las diferencias en la producción de H₂ con el electrodo de TiO₂ sin modificar, con luz UV y luz solar se deben a la diferencia en los flujos fotónicos incidentes en el sistema.

La presencia de ftalocianinas en el TiO₂ permite ampliar el rango de longitud de onda aprovechable en la fotólisis.

RECOMENDACIONES

Perfeccionar el paso de los electrones desde el dióxido de titanio al platino, mejorando las conexiones entre los electrodos.

Utilizar un vidrio conductor para los recubrimientos, de manera que todos los electrones libres puedan reaccionar, mejorando así la producción.

BIBLIOGRAFIA

1. Vigil E.; I. Zumeta, J; A. Ayllón,; R. Espinosa. Obtención de hidrógeno por fotólisis: un reto para la tecnología y ciencia de los materiales. Facultad de Física - Instituto de Materiales y Reactivos, Univ. de La Habana, 2002.
2. Flinkea, H. Semiconductor Electrodes. Elsevier, 1988, pp 10-60
3. Mills, A.; Le Hunte, S. J. Photochem. Photobiol: A. 1997, 108, 1-35
4. <http://www.cipres.cec.uchile.cl>
5. US Department of Energy, Council for Renewable Energy Education y AEDENAT
6. Nuñez, E., "Electroquímica Iónica" (Tomo 1, 2), "Electroquímica Electrónica" (Tomo 3), Universidad de La Habana, 1985.
7. Gerischer, H. "Solar Energy Conversion", "Topics in Applied Physics", Ed. B. O. Seraphin, Vol. 31, 115-172, Springer Verlag:Berlin-Heidelberg, 1979.
8. Bard, A.J.; Fox, M.A. "Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen", Acc. Chem. Res., 28, 3, 141-144, 1995.
9. CYTED. Eliminación de contaminantes por catálisis heterogénea. Ed Miguel A. Blesa, Argentina, 2001. 315
10. Flinkea, H. J. Chem. Educ. 1983, 60, 325-327

11. Salvador, P. J. Phys. Chem. B. 2001, 105, 6128-6141
12. Rajeshwar, K.; Ibanez, J. J. Chem. Educ. 1995, 72, 1044-1049.
13. Rajeshwar, K. J. Appl. Electrochem. 1995,25,1067-1082.
14. Sopyan, L.; Watanabe, M.; Murasawa, S.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Chem. Lett. 1996,69-70.
15. Zhao, G.; Utsumi, S.; Kozuka, H.; Yoko, T. J. Mat. Sci. 1998,33,3655-3659.
16. Okamoto, Y.; Kobayash, Y.; Teraoka, Y.; Shobu, S.; Kagawa, S. J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1997, 93, 2561-2567.
17. Pozzo, R.; Baltanas, A.; Cassano, A. Catal. Today. 1997,39,219-231.
18. Onko, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. J. Phys. Chem. A. 1997, 101, 8057-8062.
19. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 104-107
20. J. Phys. Chem. B Vol 108. No 14, 2004
21. J. Phys. Chem. B Vol 104. No 46, 2000
22. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 12042-12044
23. Langmuir. Vol.20, No.10, 2004
24. J. Phys. Chem. B 2002, 106. 5878-5885

25. United States Patent Number: 5,246,737. Sep 21, 1993
26. United States Patent Number: 5,037,289. Sep 13, 1996
27. Candal, Rodríguez, Colon, Gelover, Vigil, Jimenez González y Blesa. *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis.*
28. Lettmann, C.; Hinrichs, H.; Maier F. W. Combinatorial Discovery of new Photocatalysts for water purification with visible light. *Angew Chem. Int. Ed* 2001, 40, No. 17.
29. Hagfeldt, A.; Grätzel. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49-68.
30. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, vol 293, 13 junio, 2001.
31. Di Paola, A.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schaiavello, M.; Uosaki, K.; Ikeda, S.; Othani, B. *J. Phys. Chem. B.* 2002, 106, 637-345.
32. Jana, A.K. *J. Photochem. and Photobiol. A. Chemistry* 132, 2000, 1-17.
33. Bisquert, J.; Zaban, A.; Salvador, P. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 8754-8782.
34. G. Granados, C.A. Paez, F. Martinez, E.A. Paez-Mozo, *Catal Today*, 2005, 107-108, 589.
35. Chandra, S.; Pandey, R.K. "Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 72, 415-454, 1982.
36. Hatchard, G; Parker, C. *Proc. R. Soc. London, A* 1956, 235, 518