

**EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE  $\text{Bi}_2\text{MnBO}_7$  (M=Al, Ga) EN LA  
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTRÓLISIS FOTOASISTIDA DE  
AGUA**

**BEATRIZ PAOLA BALLÉN GAITÁN  
JENNYFER CORTÉS PEÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2009**

**EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M=Al, Ga) EN LA  
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTRÓLISIS FOTOASISTIDA DE  
AGUA**

**BEATRIZ PAOLA BALLÉN GAITÁN  
JENNYFER CORTÉS PEÑA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**DIRECTORES**

**Dr. DIONISIO LAVERDE CATAÑO  
Mg. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS**

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

**2009**

## **AGRADECIMIENTOS**

Nuestros más sinceros agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander, especialmente a la escuela de Ingeniería Química, por la oportunidad que nos brindó y por los beneficios y aportes recibidos y a cada una de las personas que de una u otra manera colaboraron para hacer posible este proyecto, por el trabajo, la entereza y el entusiasmo que aportaron.

## DEDICATORIA

*A Dios, por su infinito amor y grandeza.*

*A mi familia quienes me enriquecen con la vitalidad de su amor.*

*A mis compañeros por su comprensión, solidaridad y compromiso.*

*Beatriz Paola Ballén Gaitán*

## **DEDICATORIA**

*A Dios por ser luz y fortaleza y hacer posible este logro, poniendo a las personas indicadas en mi camino y en el momento oportuno, a mis padres y hermanos por creer en mí, brindándome su amor y apoyo incondicional.*

*A mis amigos por su amistad sincera, su compañía y los momentos vividos, quienes alegraron esta etapa de mi vida y a pesar de las circunstancias aún permanecen a mi lado.*

*Jennyfer Cortés Peña*

## CONTENIDO

	Pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>2. CONCEPTOS TEORICOS.</b>	3
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	7
<b>3.1.</b> Diseño y construcción de la celda electrolítica.	8
<b>3.2.</b> Adecuación y montaje de la celda fotoelectroquímica.	9
<b>3.2.1.</b> Electroodos.	9
<b>3.2.2.</b> Preparación del electrolito.	9
<b>3.2.3.</b> Sistema experimental.	10
<b>3.3.</b> Pruebas preliminares.	11
<b>3.4.</b> Evaluación de las películas de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M=Al, Ga) en la producción fotoasistida de hidrógeno.	11
<b>3.4.1.</b> Evaluación del efecto de la composición del electrolito.	12
<b>3.4.2.</b> Evaluación del tipo de metal en el material semiconductor.	13
<b>3.4.3.</b> Cuantificación del flujo de hidrógeno generado.	13
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	14
<b>4.1.</b> Diseño, adecuación y montaje de la celda fotoelectrolítica.	14
<b>4.2.</b> Pruebas preliminares.	14
<b>4.2.1.</b> Efecto de la temperatura de calcinación de la película.	14
<b>4.2.2.</b> Efecto de la película sobre el sustrato	15
<b>4.3.</b> Evaluación de las películas de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M=Al, Ga) en la producción fotoasistida de hidrógeno.	16
<b>4.3.1.</b> Evaluación del efecto de la composición del electrolito.	16
<b>4.3.2.</b> Evaluación del tipo de metal en el material semiconductor.	19
<b>4.3.2.1.</b> Efecto de la luz.	19
<b>4.3.2.2.</b> Evaluación de las películas en la producción de hidrógeno.	20
<b>4.3.2.3.</b> Efecto de la temperatura del electrolito.	21

<b>4.3.2.4.</b> Estabilidad de las películas y oxidación del cianuro.	22
<b>4.3.2.5.</b> Cuantificación del flujo de hidrógeno generado.	23
<b>5. CONCLUSIONES.</b>	24
<b>6. RECOMENDACIONES.</b>	25
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	26
<b>ANEXOS.</b>	29

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Niveles de las concentraciones de reactivos para seleccionar el electrolito	12
<b>Tabla 2.</b> Resultados de la fotooxidación del cianuro a tiempos de estabilidad de las películas.	23

## LISTA DE GRÁFICAS

- Gráfica 1.** Efecto de la temperatura de calcinación para la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . (a)  $I$  Vs.  $t$  y (b) ppm  $\text{H}_2$  producidas a  $t = 1\text{h}$ . 15
- Gráfica 2.** Efecto de la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  sobre el sustrato acero inoxidable. 15
- Gráfica 3.** Efecto del electrolito para (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaInbO}_7$ . 17
- Gráfica 4.** Efecto del  $\text{Cl}^-$  en diferentes concentraciones del electrolito para la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ . 18
- Gráfica 5.** Efecto de la luz sobre (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaInbO}_7$ . 19
- Gráfica 6.** Evaluación de las películas en la producción de hidrógeno. (a)  $I$  Vs.  $t$  y (b) ppm  $\text{H}_2$  producidas a  $t = 1\text{h}$ . 20
- Gráfica 7.** Evaluación de las películas en la producción de hidrógeno. (a)  $I$  Vs.  $t$  y (b) ppm  $\text{H}_2$  producidas a  $t = 3\text{h}$ . 21
- Gráfica 8.** Efecto de la temperatura del electrolito para (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaInbO}_7$ . 21
- Gráfica 9.** Pruebas de estabilidad de las películas. (a)  $I$  Vs.  $t$  y (b) ppm  $\text{H}_2$  producidas. 22
- Gráfica 10.** Resultados del aumento de las concentraciones de  $\text{H}_2$  con el tiempo para (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaInbO}_7$ . 23

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de bandas de los materiales $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ (M= Al, Ga, In) a pH = 0.	6
<b>Figura 2.</b> Diagrama de Flujo del Desarrollo Experimental	7
<b>Figura 3.</b> Celda fotoelectrolítica.	8
<b>Figura 4.</b> Detalles de la celda fotoelectrolítica.	9
<b>Figura 5.</b> Montaje de la celda fotoelectrolítica.	10
<b>Figura 6.</b> Celda fotoelectrocatalítica en funcionamiento.	14

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Celda electrolítica.	30
<b>ANEXO B.</b> Electroodos utilizados en las pruebas fotoelectrolíticas.	31
<b>ANEXO C.</b> Equipo utilizado para el control de la temperatura.	32
<b>ANEXO D.</b> Potenciometría.	33
<b>ANEXO E.</b> Detector de gases CROWCON.	34
<b>ANEXO F.</b> Evaluación del efecto de la composición del electrolito.	35
<b>ANEXO G.</b> Efecto del Cl <sup>-</sup> .	36
<b>ANEXO H.</b> Comparación de películas de Bi <sub>2</sub> MNbO <sub>7</sub> (M = Al, Ga) con la película de TiO <sub>2</sub> .	37
<b>ANEXO I.</b> Cuantificación del flujo de hidrógeno generado.	38
<b>ANEXO J.</b> Comparación del material catódico.	39

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M=Al, Ga) EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE ELECTRÓLISIS FOTOASISTIDA DE AGUA \*

**AUTORES:** BALLÉN GAITÁN, Beatriz Paola, y, CORTÉS PEÑA, Jennyfer \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Fotoelectrólisis, fotoánodos, películas semiconductoras, fotoproducción de hidrógeno, semiconductores tipo pirocloro, óxidos semiconductores.

### DESCRIPCIÓN:

El hidrógeno, alternativa a los combustibles fósiles, con su alto poder energético y ambientalmente con combustión altamente favorable, producido a partir de agua y utilizando radiación solar se constituye en una fuente de energía renovable muy atractiva. El desarrollo de una tecnología para generarlo, requiere nuevos materiales fotosensibles que puedan ser utilizados en procesos fotocatalíticos de conversión de energía solar en energía química. Así en este trabajo se evaluaron películas de una nueva familia de óxidos semiconductores tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = Al, Ga) preparados por el método sol-gel, y depositadas sobre acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica de dip-coating.

Estas películas fueron evaluadas, utilizándolas como foto-ánodos, en la producción de hidrógeno mediante foto-electrólisis de agua. Experimentalmente se evaluaron las variables más importantes que intervienen en este proceso. En cuanto a la composición del electrolito, se valoró el efecto de las concentraciones de KOH, KCl y KCN. Bajo diversas condiciones experimentales se evaluó el efecto de la presencia de Al o de Ga en el óxido semiconductor.

Los resultados obtenidos confirmaron que estas películas de óxidos semiconductores  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = Al, Ga) presentan actividad fotocatalítica conveniente para la conversión de energía solar a energía química, con oxidación de cianuro, adicionalmente. Los dos tipos de películas mostraron un comportamiento similar en la producción de  $\text{H}_2$ , con mejores resultados, las de aluminio. El electrolito con mayor eficiencia fue el preparado con 0.3M KOH y 120 ppm  $\text{CN}^-$ , siendo desfavorable la presencia de KCl.

---

\* Proyecto de Grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr. Dionisio Laverde Cataño. M. Sc. Julio Elías Pedraza Rosas.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF SEMICONDUCTORS FILMS OF  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M=Al, Ga) IN THE HYDROGEN PRODUCTION BY MEANS OF ELECTROLYSIS PHOTOASSISTED OF WATER \*

**AUTHORS:** BALLÉN GAITÁN, Beatriz Paola, y, CORTÉS PEÑA, Jennyfer \*\*

**KEY WORDS:** Photoelectrolysis, photoanodes, semiconductors films, hydrogen photoproduction, semiconductors type pyrochlore, semiconductors oxides.

### DESCRIPTION:

Hydrogen, an alternative to the fossil fuels, with its high energetic power and environmentally with highly favorable combustion, produced from water and using solar radiation it becomes a very attractive source of renewable energy. The development of a technology to generate it, requires new photosensitive materials that can be used in photocatalytic processes of solar energy conversion into chemical energy. In such a way in this work were evaluated films of a new family of semiconductors oxides, type pyrochlore  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M =Al, Ga), prepared by the sol-gel method and deposited on stainless steel AISI-SAE 304 through the dip-coating technique.

These films were evaluated, used them as photoanodes, in the production of hydrogen by water photoelectrolysis. Experimentally there were evaluated the most important variables that take part of this process. About the electrolyte composition, the effect of the concentrations of KOH, KCl and KCN were evaluated. Under diverse experimental conditions, the effect of the presence of Al or Ga in the oxide semiconductor was evaluated.

The obtained results confirmed that these films of oxides semiconductors  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = Al, Ga) have suitable photocatalytic activity for the conversion of solar energy to chemical energy, with oxidation of cyanide too. Both types of films showed a similar behavior in the production of hydrogen, with better results for those of aluminium. The most efficient electrolyte was prepared with 0.3M KOH and 120 ppm  $\text{CN}^-$ , being unfavorable the presence of KCl.

---

\* Degree Project.

\*\* Physical-Chemistry Engineerings Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Drs. Dionisio Laverde Cataño. M. Sc Julio Elías Pedraza.

## INTRODUCCIÓN

La producción de hidrógeno mediante la descomposición fotoelectrolítica del agua aparece aún como un sendero largo y tortuoso, más sin embargo, los continuos y grandes esfuerzos que la comunidad científica mundial están realizando sobre esta temática no dejan de confortar con resultados prometedores y acercan el día en que dicha tecnología sea una realidad. Debido a los inconvenientes presentados en el escalamiento del proceso fotoelectrolítico de producción de hidrógeno, tales como la baja eficiencia del proceso y su alto costo, se ha enfocado la investigación en generar mejoras hacia la construcción de celdas con mayor eficiencia y en el desarrollo de nuevos materiales que garanticen la absorción de fotones en el rango visible, como es el caso de los materiales tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Y}, \text{Sm}$ ).

En el presente proyecto, se evaluaron películas de esta nueva familia de óxidos semiconductores de  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) soportadas sobre acero inoxidable AISI-SAE 304, obtenidos por la técnica de sol-gel, los cuales han mostrado gran actividad fotocatalítica. Además de estudiarse variables operativas importantes, también se valoró algunas características del semiconductor, tal como la clase de metal M en el material, mediante el conocimiento del desempeño de las películas como fotoánodos en celdas fotoelectrolíticas, para producción de hidrógeno a partir de agua. Los fotoánodos se prepararon mediante la técnica de inmersión dip-coating sobre el sustrato de acero inoxidable.

Este es un tema de gran interés en la actualidad debido tanto a los problemas ambientales producidos en la combustión de combustibles fósiles, como al eventual agotamiento de las fuentes de éstos. El gas hidrógeno ofrece grandes ventajas, entre las que destaca que su producto final es agua (en lugar de gases

del carbono); que es transportable (relación peso por unidad de energía es muy baja) y que se produce a partir de radiación solar <sup>[1,2]</sup>. La implementación de un proceso tecnológico práctico para la producción de hidrógeno a partir de luz, representa una fuente de energía renovable y sustentable, sin emisiones de gases con efecto invernadero ni contaminación medioambiental.

La evaluación fotoelectrolítica de las películas semiconductoras de tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M= Al, Ga), reveló que éstas presentan actividad fotocatalítica conveniente para la conversión de energía solar a energía química ( $\text{H}_2$ ), destacando el mejor comportamiento en la producción de hidrógeno de la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , la cual genera un flujo del orden del 87% superior a los generados por la película de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ ; que bajo las mejores condiciones experimentales estudiadas en este trabajo se obtuvieron valores de 2,64  $\mu\text{mol/h}$  y 1,41 $\mu\text{mol/h}$ , respectivamente.

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

El hidrógeno puede ser producido por varias fuentes, desde combustibles fósiles (gas natural o carbón) hasta fuentes de energía renovables (biomasa, solar, eólica, hidroeléctrica y mareomotriz). Hay una gran variedad de procesos tecnológicos que se pueden utilizar en la producción de hidrógeno (químicos, biológicos, electrolíticos, fotolíticos, termoquímicos, etc.). Así, la electrólisis del agua es un proceso en el cual el agua se rompe en hidrógeno y oxígeno a través de la aplicación de la energía eléctrica. El electrolito, que es generalmente una sal iónica, permanece inalterado, pero si se descompone el solvente, o sea el agua [3].

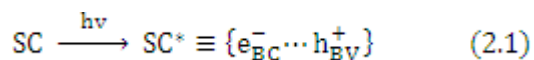
Según la ley de Faraday aplicada a la electrólisis, a mayor corriente habrá mayor producción de hidrógeno (cátodo) y oxígeno (ánodo):  $W(\text{teórico}) = \frac{I \times t \times W_{\text{equivalente}}}{96500}$ , donde,  $W$  (teórico) es en gramos de hidrógeno producido;  $I$ , la intensidad de corriente, en Amperios, de la celda;  $t$ , el tiempo de electrólisis, en segundos;  $W_{\text{equivalente}}$ , es el peso equivalente del hidrógeno. Típicamente, la celda operará con un dispositivo de voltaje entre 1.5 y 2 voltios. Entre más alto el voltaje más rápido será la evolución del hidrógeno y el oxígeno y mayor la cantidad de calor generado por la electricidad [4]. Partiendo de la ley de ohm y teniendo en cuenta las componentes de la resistencia eléctrica del electrolito, se llega a la siguiente expresión:  $i = \frac{I}{A} = \frac{V \times \kappa}{l}$  donde  $V$ , el voltaje en voltios;  $\kappa$ , la conductividad del electrolito, en mS/cm;  $l$ , la distancia entre electrodos, en cm. Los voltajes deben ser relativamente bajos debido a los costos energéticos.

El proceso de electrólisis puede realizarse de forma que se combine la energía eléctrica con otro tipo de energía no eléctrica como la fotoelectrólisis que utiliza de forma adicional la energía solar [5]. El rompimiento fotoinducido del agua

(electrólisis fotoasistida del agua) constituye una de las alternativas más promisorias para la producción de hidrógeno [6]. Éste fenómeno fue descubierto por Fujishima y Honda en 1972, quienes observaron que el agua podía disociarse usando un electrodo de TiO<sub>2</sub> como ánodo, el cual era iluminado (fotoánodo), y un electrodo de Pt como cátodo [7]; y desde entonces esta reacción ha sido estudiada con gran interés en los campos de la electroquímica, la fotocatalisis y la química de los materiales [8-10].

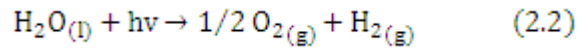
Los procesos fotocatalíticos son posibles gracias a las propiedades semiconductoras de algunos materiales, que al ser excitados con radiación de cierta longitud de onda promueven reacciones de oxidación-reducción en su superficie [11], las cuales generan radicales libres muy reactivos, que a su vez reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas.

La tecnología fotocatalítica es relativamente nueva (70's). En la reacción fotocatalítica interviene: un catalizador, que puede ser un semiconductor (generalmente óxido metálico), radiación con la suficiente energía (de origen natural como la radiación solar, o de origen artificial como lámparas de luz) y el medio en que se lleva a cabo, que puede ser gas, líquido o sólido. Cuando un catalizador del tipo semiconductor (SC) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha entre sus bandas [6] se produce la absorción de estos fotones y la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción ( $e^-_{BC}$ ) y fotohuecos en la banda de valencia ( $h^+_{BV}$ ):



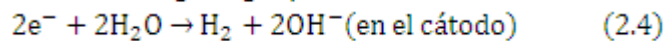
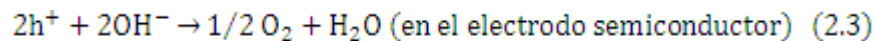
Simultáneamente, en presencia de una fase adsorbida (reactivos líquidos o gaseosos), se origina una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras o desde las moléculas donoras, de acuerdo al potencial redox de cada especie. Finalmente, las especies generadas reaccionan entre sí para formar los productos.

La foto descomposición del agua se puede representar a través de la siguiente reacción:

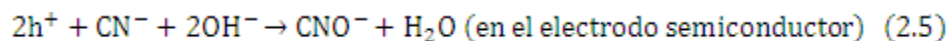


El mecanismo por medio del cual es llevada a cabo esta reacción es complejo y envuelve grandes procesos, que generalmente están acompañados de transferencia de carga [6]. Este proceso de disociación del agua, usando un catalizador, se lleva a cabo en celdas fotoelectroquímicas (ver Anexo A). El componente crítico de las celdas fotoelectroquímicas para la generación de H<sub>2</sub> usando energía solar es el fotoelectrodo. A fin de lograr una alta eficiencia, el material del fotoelectrodo debe cumplir ciertos requerimientos: como una adecuada brecha entre las bandas y un potencial adecuado de las bandas de conducción y valencia, que le permita oxidar el O<sub>2</sub> y reducir el H<sub>2</sub> [6]. Cuando el fotoánodo es iluminado, una corriente de electrones fluye hacia el cátodo. La reacción de oxidación ocurre en el fotoánodo (evolución de oxígeno) y la reacción de reducción ocurre en el cátodo (evolución de hidrógeno).

Las reacciones específicas que ocurren sobre los electrodos son dependientes del pH. En este caso se trabajará en medio básico, así, las reacciones se representan por:



El empleo de agentes reductores de sacrificio (donores de electrones), tales como etanol [12], metanol [13], Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KI [14] y NaCN [15], ha mostrado un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno producido, pues implica una reacción anódica adicional que aumenta el flujo de electrones hacia el cátodo. En el caso del KCN, el cual va a ser utilizado en este trabajo, esta reacción puede escribirse como:



El desarrollo de una tecnología para generar hidrógeno a partir de agua por medio de energía solar, requiere nuevos materiales fotosensibles que puedan ser

utilizados como fotoelectrodos en un proceso electroquímico de conversión de energía solar en energía química. Es deseable que los fotoelectrodos sean fabricados con materiales policristalinos, relativamente más económicos que los monocristales [6]. Con este fin se han desarrollado nuevos materiales semiconductores, entre los cuales se destacan los titanatos, los niobatos y los tantalatos, con estructuras laminares o tuneladas tipo perovskita ( $ABO_3$ :  $SrTiO_3$ ,  $NaTaO_3$ ,  $LaTiO_3$ ) y tipo pirocloro ( $A_2B_2O_7$ :  $Bi_2MNbO_7$  ( $M = Al, Ga, In, Y, Fe, Sm$ )) [16-19]. Estos últimos, han sido recientemente ensayados en la producción de hidrógeno, mostrando una alta actividad, proponiéndolos como materiales apropiados para ser aplicados en celdas fotoelectroquímicas, pues hasta ahora la mayoría de ellos (sino es que todos) solo han sido probados como fotocatalizadores en suspensión [19].

En la Figura 1 puede observarse los potenciales de las bandas de valencia y de conducción, de los materiales  $Bi_2MNbO_7$ , hasta ahora determinados sólo por aproximaciones teóricas [17], comparados con los del  $TiO_2$  Degüssa P-25. La gran diferencia entre el potencial de la banda de conducción y el potencial de reducción de los hidrogeniones, es la adecuada para un material que se quiere emplear como ánodo en una celda fotoelectrolítica. Además, debido a que la banda de valencia tiene un potencial mayor al potencial de oxidación del agua, el material no se oxidará en soluciones acuosas, garantizando su estabilidad en operación, sin la necesidad de agregar un agente aceptor de huecos (donor de electrones).

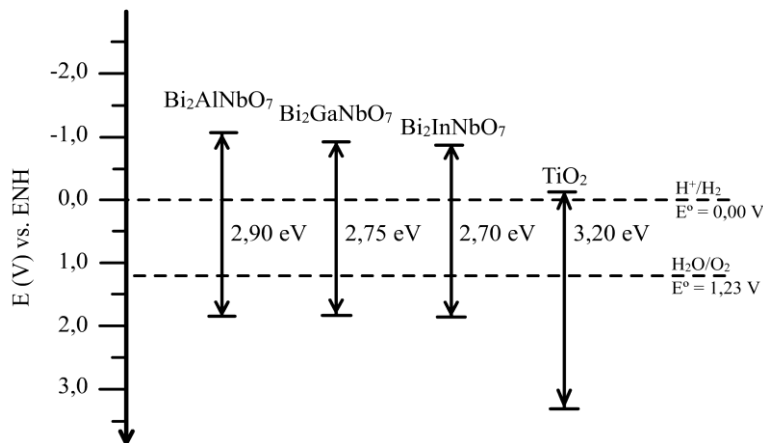


Figura 1. Diagrama de bandas de los materiales  $Bi_2MNbO_7$  ( $M = Al, In, Ga$ ) a pH = 0 [17].

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la evaluación de las películas semiconductoras en la producción fotoasistida de Hidrógeno, se llevó a cabo el procedimiento esquematizado en la Figura 2.

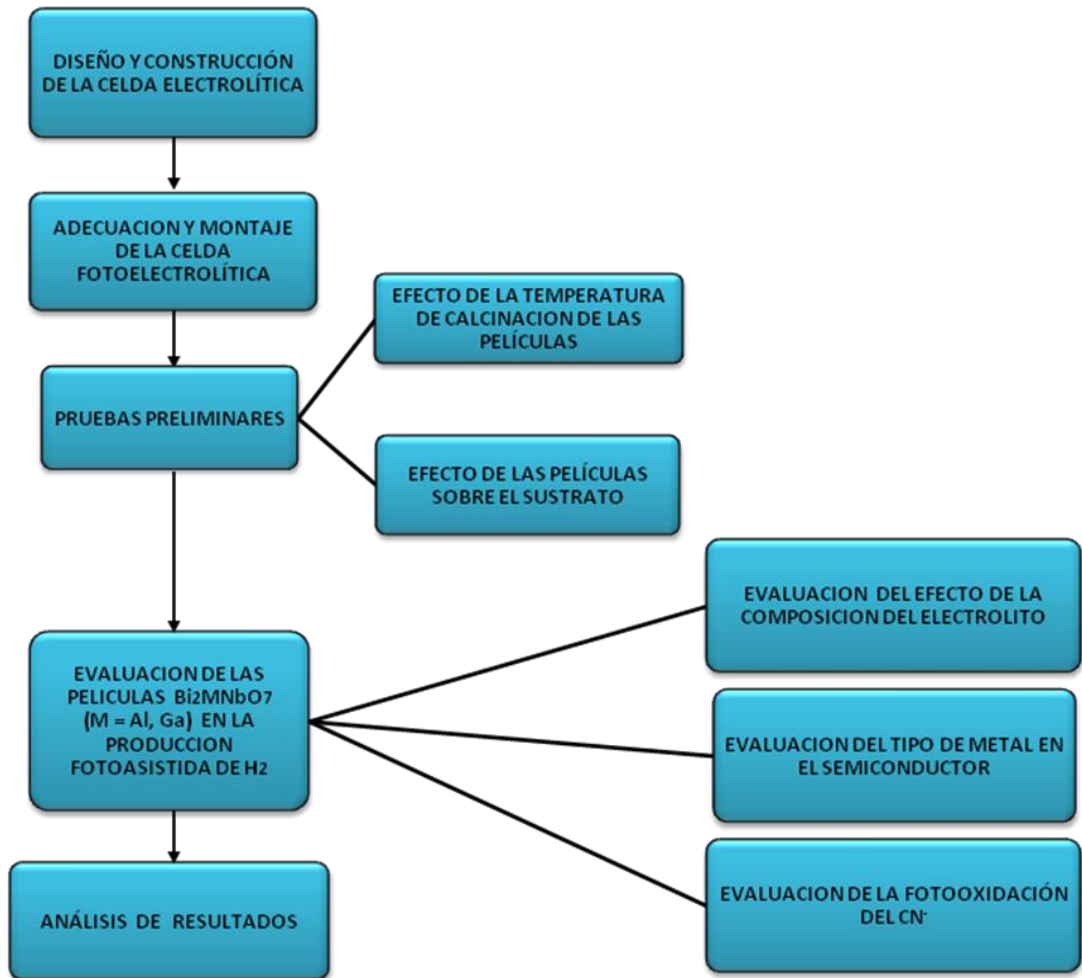


Figura 2. Diagrama de Flujo del Desarrollo Experimental.

Las películas semiconductoras de tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$  (M=Al, Ga), fueron preparadas por el método sol gel y depositadas mediante la técnica de dip-coating sobre acero inoxidable AISI-SAE 304.

### 3.1. Diseño y construcción de la celda electrolítica

Para la experimentación se diseñó y construyó una celda cilíndrica de dimensiones exteriores 11x7.5x7.5 cm, con una capacidad de 100mL, en lámina de acrílico calibre 0,5 cm, constituida de dos compartimientos, cada uno de diámetro 4cm y largo 4cm, como se puede apreciar en las Figura 3 y 4. Los compartimientos fueron separados por una pared intermedia donde se ubicó una membrana de intercambio iónico (NEOSEPTA AMX), tipo fuertemente básico de anión permeable, alta resistencia mecánica, resistencia eléctrica  $2.4 \Omega\text{-cm}^2$ , espesor 0.14 mm; la cual permite el paso selectivo de los iones entre los dos compartimientos de la celda, evitando la mezcla de los productos gaseosos generados. El compartimiento catódico provisto de 3 bocas, una para introducir el conector del cátodo, otra para la entrada del electrolito y la última para la salida del hidrógeno o conexión del detector de gases; el compartimiento anódico, provisto de 2 bocas, una para introducir el conector del fotoánodo y la otra para el ingreso del electrolito y posterior salida del oxígeno generado.

Esta celda se complementó con empaques de caucho tipo O'ring, resistentes a sustancias agresivas; así como también con tornillos y mariposas que aseguraban su cierre, evitando posibles fugas.

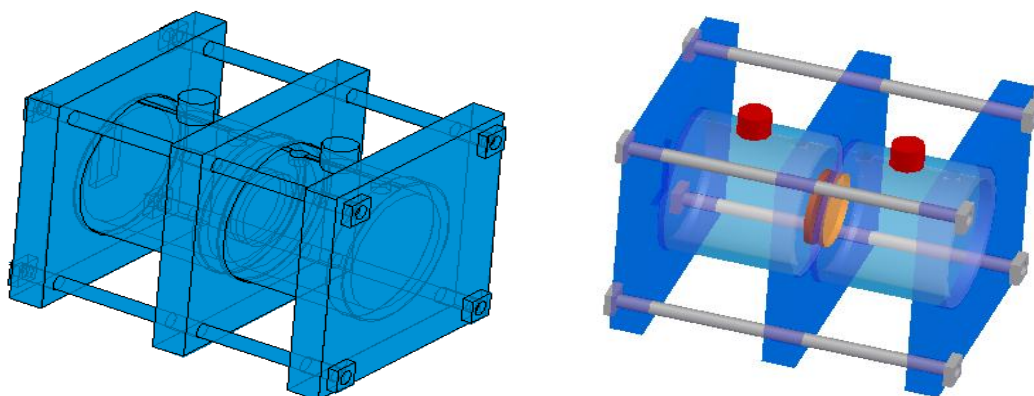


Figura 3. Celda fotoelectrolítica.

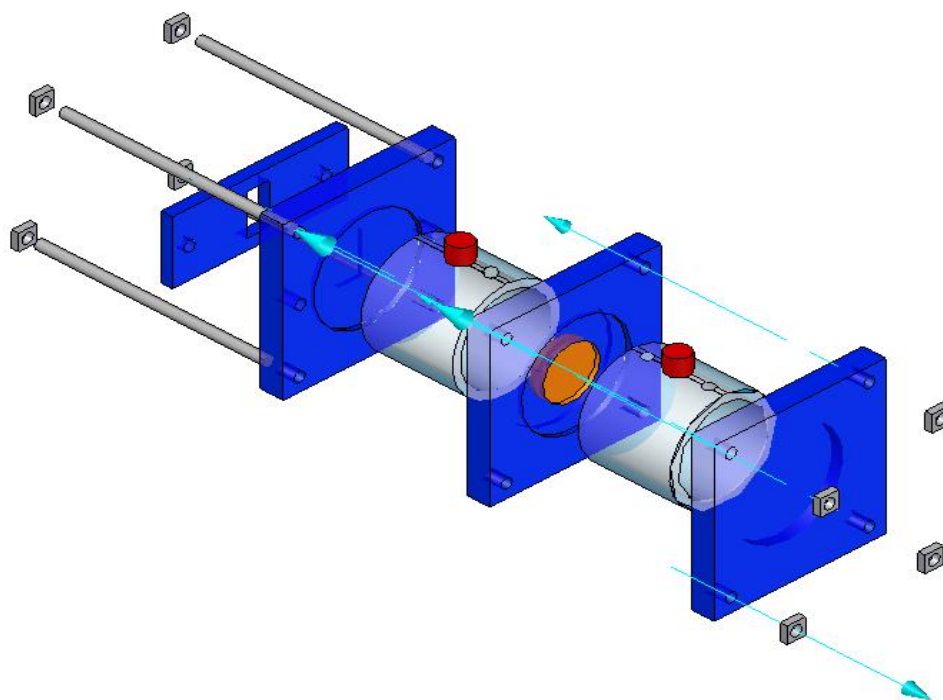


Figura 4. Detalles de la celda fotoelectrolítica.

## 3.2. Adecuación y montaje de la celda fotoelectrolítica

### 3.2.1. Electrodo

Como fotoánodos se emplearon las películas tipo pirocloro y como cátodo un electrodo de plata, cada uno de dimensiones 2.5x1.5 cm. Los electrodos utilizados en las pruebas experimentales se pueden observar en el Anexo B. Con el fin de eliminar posibles oxidaciones y otras impurezas superficiales, antes de cada prueba, el cátodo de plata era lijado y luego lavado con agua destilada y alcohol, para eliminar las trazas de Carburo de Silicio de las lijas.

### 3.2.2. Preparación del electrolito

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos grado analítico y agua destilada. Los reactivos empleados fueron: Hidróxido de Potasio (KOH, 85% pureza); Cianuro de Potasio (KCN, 97% pureza) y Cloruro de Potasio (KCl, 99% pureza).

### 3.2.3. Sistema experimental

En la Figura 5, se presenta el montaje del sistema experimental. Para la activación de los fotocatalizadores se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión, General Electric 125 W, que emite radiación UV-VIS. Para conseguir una iluminación homogénea del fotoánodo y asegurar que la intensidad de la luz incidente fuera constante en todos los experimentos, la lámpara se empotró en un soporte de madera. Adicionalmente, por seguridad industrial se ubicó el montaje de celda/lámpara dentro de una caja de tela negra, con el fin de proteger a los experimentadores de los rayos ultravioleta emitidos por la lámpara. Los electrodos se conectaron a una fuente de voltaje continuo Hewlett Packard modelo 17-15-A de 24 Voltios. Para complementar el sistema experimental, se utilizaron dos multímetros digitales, uno conectado en paralelo y el otro en serie, para medir el voltaje de experimentación y la corriente generada por la reacción fotocatalítica, respectivamente.

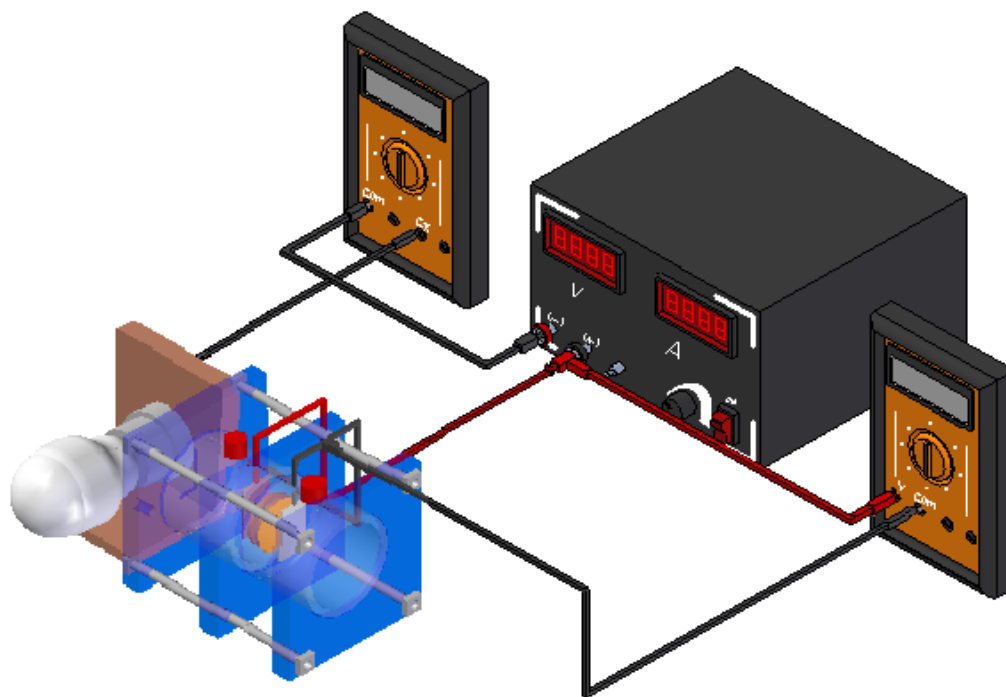


Figura 5. Montaje de la celda fotoelectrolítica.

### **3.3. Pruebas preliminares**

Para el desarrollo de las pruebas preliminares y las de evaluación de las películas se elaboraron los electrodos correspondientes, calcinándolos a 400°C, 500°C y 600°C. Se realizaron pruebas experimentales para verificar las conexiones y el funcionamiento de la celda; igualmente para corroborar parámetros del proceso como: voltaje de 2.5 Voltios, sistema sin agitación, distancia entre los electrodos de 2 cm y tiempo de operación de 1 hora. Las tres últimas condiciones se obtuvieron a partir de una serie de experimentos con una solución de 0.2M KOH + 250ppm CN<sup>-</sup> + 0.02M KCl, empleando como fotoánodo una película de semiconductor y como cátodo un electrodo de plata. El voltaje y electrolito utilizados se establecieron de acuerdo a estudios anteriormente realizados <sup>[20,21]</sup>.

Una vez fijadas estas variables se realizaron las pruebas preliminares de fotoelectrólisis, donde se escogió la temperatura de calcinación más favorable al proceso y adicionalmente se evaluó el efecto de la película sobre el sustrato. En cada caso se registraron los valores de la corriente en el tiempo y al final del experimento se midió la cantidad de H<sub>2</sub> producido.

### **3.4. Evaluación de las películas de Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub> (M=Al, Ga) en la producción fotoasistida de hidrógeno**

Se observó la actividad de las películas con base en las corrientes generadas en pruebas de fotoelectrólisis y electrólisis, bajo las condiciones descritas en 3.3. Durante esta experimentación, además de hacerle un seguimiento de la corriente generada, también se midió al final de cada prueba la cantidad de H<sub>2</sub> producido. Se empleó como cátodo un electrodo de plata y como fotoánodo la película de semiconductor. Estos electrodos fueron sumergidos en 70 mL de solución electrolítica (35 ml de solución en cada compartimiento).

### 3.4.1. Evaluación del efecto de la composición del electrolito

Debido a que en estudios anteriores se determinó que el empleo de compuestos de potasio como material electrolítico asegura una producción más eficiente de H<sub>2</sub> [20], el estudio de la selección del electrolito se efectuó empleando los siguientes reactivos, con sus combinaciones, así: KOH, KOH/KCN, KOH/KCN/KCl.

Se realizó una serie de experimentos alterando el valor de una variable y manteniendo fijo el valor de las demás, para determinar el efecto de cada una de ellas en la producción de hidrógeno. En la Tabla 1, se observa el nivel de concentraciones de las variables estudiadas, de donde se puede inferir que se deben realizar un total de 18 experimentos, al desarrollar las 9 pruebas con luz y sin luz sobre las 2 variables respuesta, que fueron la cantidad de hidrógeno producido y la corriente eléctrica generada.

**Tabla 1.** Niveles de las concentraciones de los reactivos empleados para seleccionar el electrolito.

SET DE PRUEBAS	MATERIAL		ELECTROLITOS	CONCENTRACIÓN
	CÁTODO	ÁNODO		
I	PLATA	Bi <sub>2</sub> MNbO <sub>7</sub> (M=Al, Ga)	KOH	0,1 M
				0,2 M
				0,3 M
II			KOH + CN <sup>-</sup>	100 ppm
				120 ppm
				200 ppm
III			KOH + CN <sup>-</sup> + KCl	0,01 M
				0,02 M
				0,03 M

Puesto que se va a trabajar con aguas cianuradas, se debe trabajar con soluciones básicas. Según la literatura, para producción de hidrógeno en soluciones alcalinas las concentraciones de las bases reportan un valor de pH≥11 [22]. En este caso las soluciones trabajadas presentaron valores de pH≥13.

### **3.4.2. Evaluación del tipo de metal en el material semiconductor**

Una vez seleccionada la mejor composición del electrolito, se evaluó la influencia del tipo de metal,  $M = \text{Al}$  y  $\text{Ga}$ , en el material semiconductor tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ , comparando la corriente eléctrica y el hidrógeno generados, como variables respuesta en el tiempo del proceso fotoelectrocatalítico. Para esto se realizaron pruebas de electrólisis a un tiempo de 1 hora y de fotoelectrólisis con una duración de 1 hora y 3 horas. También, se efectuó una prueba de 3 horas en presencia de luz empleando un sistema de refrigeración, para el control de la temperatura, la cual se midió cada hora con una sonda térmica conectada a una plancha de calentamiento (ver Anexo C). Con el objetivo de hacer un seguimiento del comportamiento de las películas a tiempos prolongados (5-7 horas), se llevaron a cabo algunos ensayos que se denominaron pruebas de estabilidad de las películas. Finalmente, se efectuaron ensayos analíticos para determinar por titulación potenciométrica el cianuro remanente después de las pruebas fotoelectrocatalíticas, con el fin de calcular la oxidación del cianuro. El equipo de titulación potenciométrica (751 GPD Titrino Metrohm) utilizado se ilustra en el Anexo D.

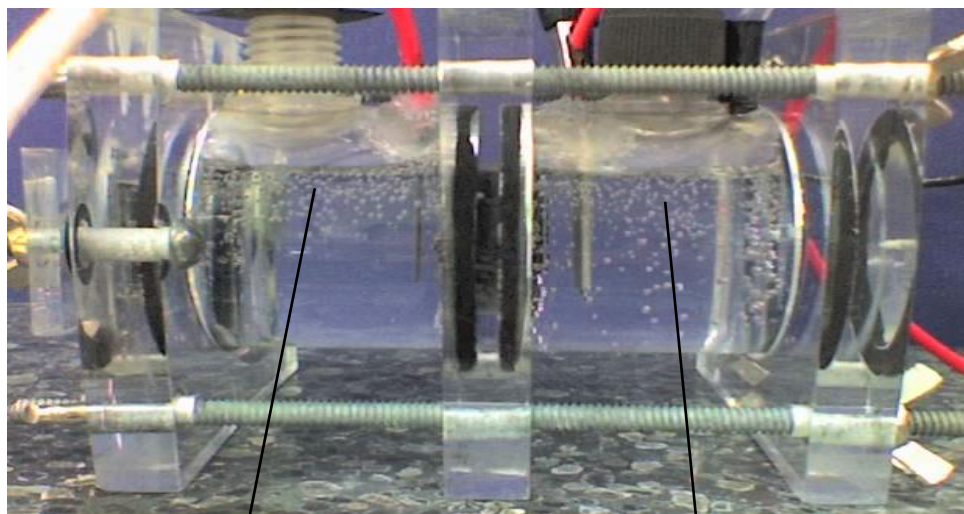
### **3.4.3. Cuantificación del flujo de hidrógeno generado**

La concentración de hidrógeno producido en el compartimiento catódico, se midió con un detector multigas CROWCON, modelo M07237, con rango de detección de 0-1000 ppm de  $\text{H}_2$  (ver Anexo E). Con los resultados de los últimos ensayos de fotoelectrocatalisis (pruebas de estabilidad de las películas), se graficaron los valores acumulativos de la concentración de hidrógeno en el tiempo, con el objeto de determinar la pendiente de esta recta y así calcular el flujo de hidrógeno generado.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1. Diseño, Adecuación y montaje de la celda fotoelectrocatalítica

La celda diseñada y adecuada al montaje de electrólisis y fotoelectrólisis presentó buenos resultados en la puesta en marcha de las pruebas realizadas, por cuanto puede ser empleada para la evaluación de los electrodos en la producción fotoasistida de hidrógeno. En la Figura 6, se presenta la celda en funcionamiento y los distintos productos de reacción obtenidos en cada compartimiento.



Zona Anódica (burbujas O<sub>2</sub>)

Zona Catódica (burbujas H<sub>2</sub>)

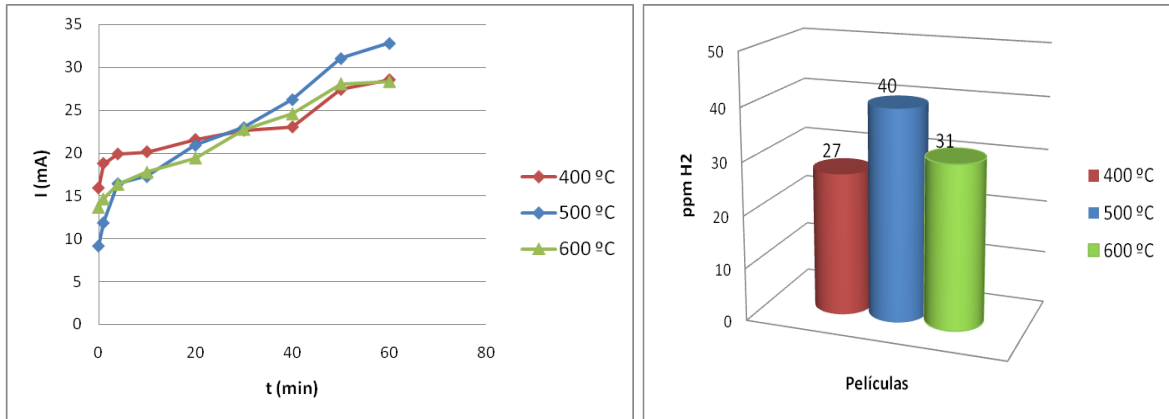
Figura 6. Celda fotoelectrolítica en funcionamiento.

### 4.2. Pruebas preliminares

#### 4.2.1. Efecto de la temperatura de calcinación de la película

En la Gráfica 1, se presentan el comportamiento de la corriente contra el tiempo y la producción de hidrógeno para la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ , calcinada a temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C. Se puede observar que para las tres curvas la corriente tiende a aumentar con el tiempo, presentando la película calcinada a 500°C valores de corriente superiores al final de la prueba con respecto a las otras dos temperaturas de calcinación. De igual forma la producción de hidrógeno está favorecida en mayor proporción al emplear la película calcinada

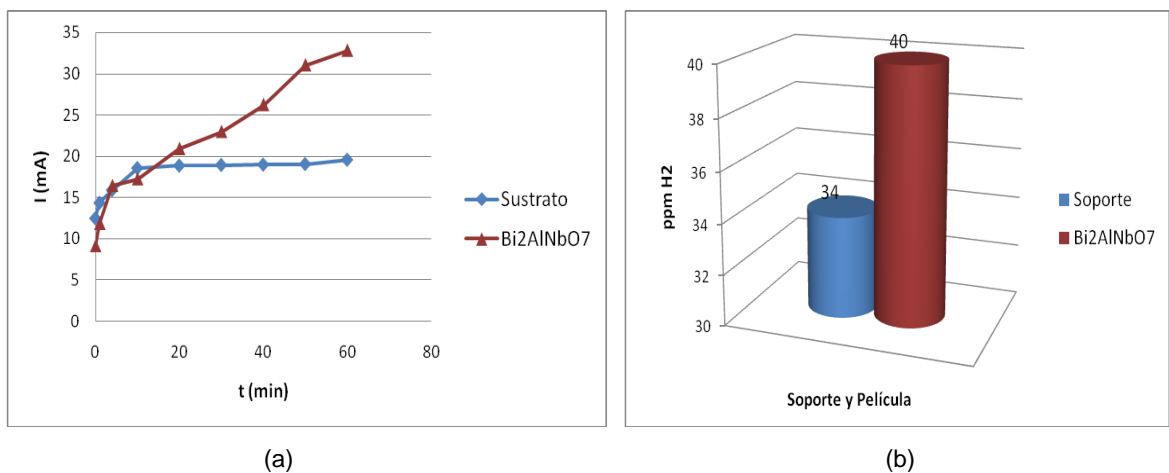
a 500°C, obteniéndose una concentración de 40 ppm H<sub>2</sub>. La temperatura de calcinación es un factor decisivo en la determinación de la estructura del material tipo piroclore, ya que a una temperatura adecuada se favorece la cristalinidad.



**Gráfica 1.** Efecto de la temperatura de calcinación para la película Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub>. (a) I Vs. t y (b) ppm de H<sub>2</sub> producidas a t = 1h.

#### 4.2.2. Efecto de la película sobre el sustrato

Además de las características de la película, es importante considerar la interacción entre el sustrato y la película proveniente de fenómenos como la formación de uniones químicas y la migración de iones desde el sustrato hacia la película, determinantes en la actividad fotocatalítica [23]. El efecto de la película de Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> soportada sobre acero inoxidable 304, se ve reflejado en la Gráfica 2.



**Gráfica 2.** Efecto de la película Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> sobre el sustrato acero inoxidable. (a) I Vs. t y (b) ppm de H<sub>2</sub> producidas a t = 1h.

Como se puede observar en la gráfica anterior, la película del semiconductor depositada sobre el acero tiene buena actividad fotocatalítica, ya que genera corriente superiores y por consiguiente una mayor producción de H<sub>2</sub> en comparación a los resultados con el solo sustrato (acero inoxidable). Para el caso de la película depositada, se observa un aumento progresivo de la corriente en el transcurso de la prueba, a diferencia del sustrato, en la que ésta permanece estable la mayor parte del tiempo.

### **4.3 Evaluación de las películas de Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub> (M=Al, Ga) en la producción fotoasistida de hidrógeno**

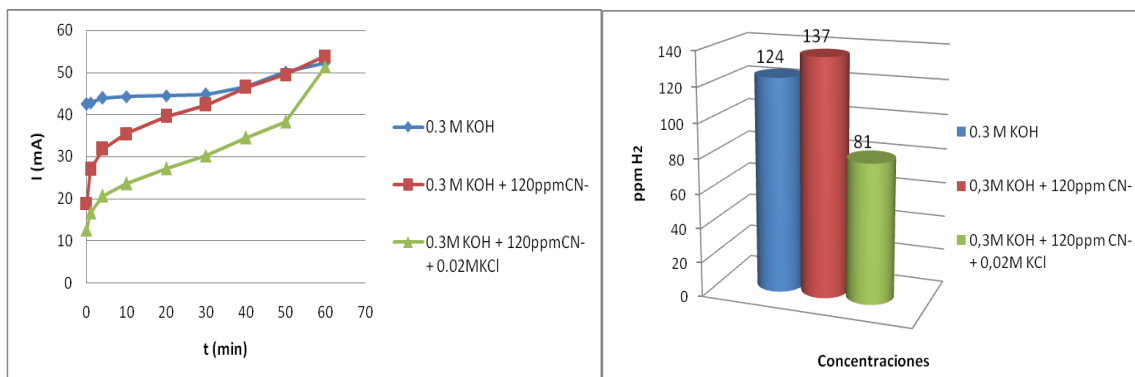
#### ***4.3.1. Evaluación del efecto de la composición del electrolito***

Los resultados obtenidos de la evaluación del electrolito se resumen en el Anexo F, donde se presentan los valores de las corrientes generadas y de las concentraciones de hidrógeno producidas al final de las diferentes pruebas, en ausencia y presencia de luz, para los dos fotocatalizadores estudiados.

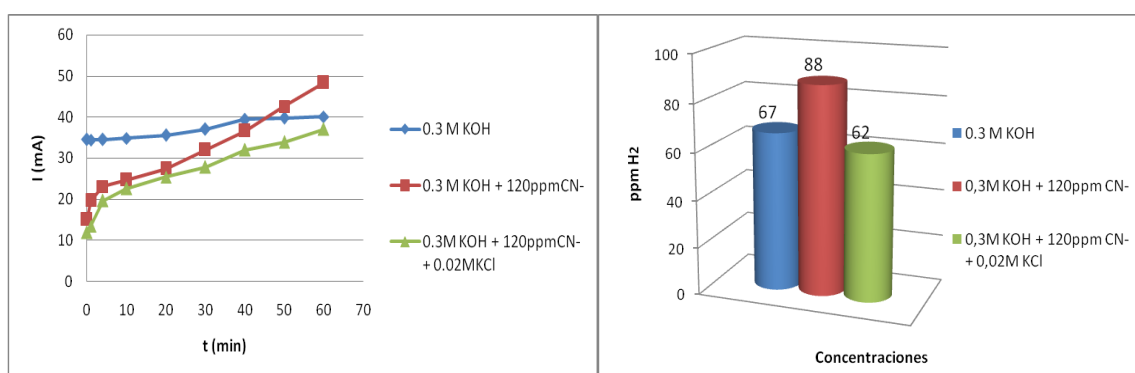
Para ser útil en una celda electroquímica, el electrolito debe ser de resistencia suficientemente baja, es decir, suficientemente conductivo. La adición de un electrolito soporte disminuye la resistencia de la solución <sup>[4]</sup>. De los resultados obtenidos puede decirse que el KOH como electrolito soporte es favorable a concentraciones de 0.3 M, cuyo efecto se ve reflejado en un incremento significativo tanto en la corriente como en la producción de hidrógeno.

Se encontró que la adición de CN<sup>-</sup> es propicia hasta cierto punto, 0.3M KOH + 120 ppm CN<sup>-</sup>. Con respecto al KCl, un efecto positivo se encuentra hasta una concentración de 0.3M KOH + 120 ppm CN<sup>-</sup> + 0.02M KCl.

De acuerdo con la anterior selección, en la Gráfica 3 se presentan los resultados que muestran el efecto de la adición de cada uno de los componentes del electrolito para cada película, bajo la mejor composición del electrolito.



(a)



(b)

**Gráfica 3.** Efecto del electrolito para (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ .

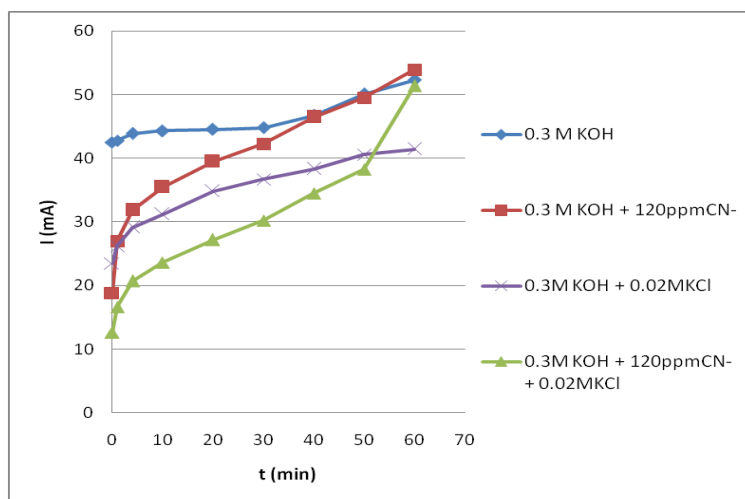
De estos resultados, se pudo determinar que la solución electrolítica que presentó el mejor comportamiento para la producción de hidrógeno fue el electrolito de composición 0.3M KOH + 120ppm  $\text{CN}^-$ , tanto para la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  como para la de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ , como se evidencia en la Gráfica 3.

Como las soluciones de cianuro acuosas deben trabajarse y sólo son estables en medio alcalino, la oxidación de  $\text{OH}^-$  es una reacción que se presenta de forma simultánea con la oxidación de  $\text{CN}^-$  sobre la película <sup>[24,25]</sup> (reacciones 2.3 y 2.5, respectivamente) compitiendo por los huecos fotogenerados.

La mejora en la eficiencia del proceso se presenta con la adición de cianuro al electrolito soporte (0.3M KOH), debido a su oxidación favorecida por la presencia de los iones  $\text{OH}^-$ , mostrando un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno

producido, pues implica una reacción anódica adicional que aumenta el flujo de electrones hacia el cátodo.

En la Gráfica 4, se puede observar el comportamiento de la corriente con la adición de KCl en diferentes composiciones del electrolito.



**Gráfica 4.** Efecto del  $\text{Cl}^-$  en diferentes composiciones del electrolito para la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$

El comportamiento de la adición de KCl al electrolito es diferente al esperado, puesto que no genera mejoras en la corriente y por consiguiente en la producción de hidrógeno, debido al empleo de la plata como material catódico, la cual manifiesta una extraordinaria actividad electrocatalítica para la reducción de haluros ( $\text{Cl}^-/\text{Cl}^0$ ). Este efecto es consistente con la excepcional afinidad de la plata por los iones haluros puesta de manifiesto en la demostrada alta adsorción específica de los haluros sobre plata en disolución acuosa [26], formación superficial de AgCl.

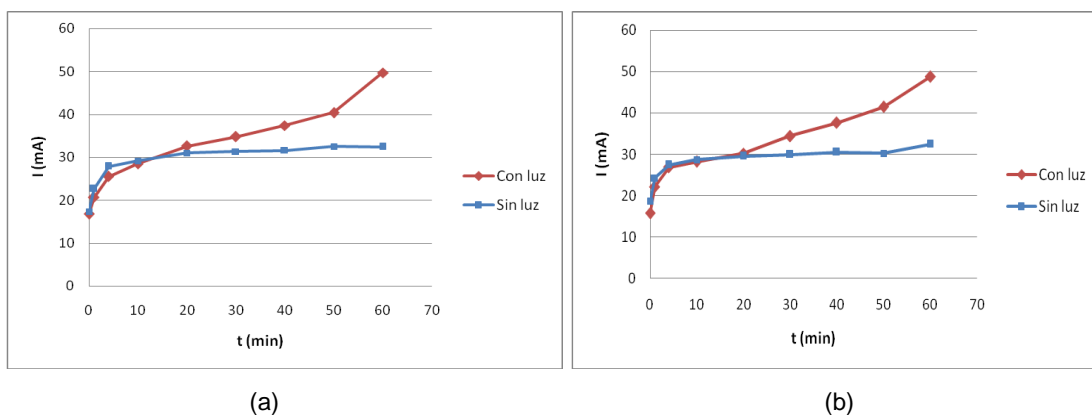
La anterior hipótesis esta soportada en la observación del cambio de color del cátodo de plata después de cada ensayo, el electrodo cambia de un color blanco-grisáceo a un color pardo-negrusco, debido posiblemente a la oxidación de la plata. Este comportamiento no solo fue visto durante esta serie de ensayos sino durante el desarrollo de cada una de las pruebas del presente proyecto. Esto se confirmó al efectuar una prueba fotoelectrolítica cambiando el cátodo de plata por

uno de platino, donde se presentó un efecto positivo en la corriente cuando se agrega KCl al electrolito (Ver Anexo G). Esto explica el comportamiento característico de las curvas de los electrolitos que contienen  $\text{CN}^-$ , en donde posiblemente hay una pequeña disolución inicial de la plata, dando como consecuencia que las corrientes inicien en un punto mas bajo que el resto de las mezclas pero incrementen notoriamente en el tiempo para todos los casos.

### 4.3.2. Evaluación del tipo de metal en el material semiconductor

#### 4.3.2.1. Efecto de la luz

En la Gráfica 5, se aprecia el efecto que produce la luz sobre la corriente para cada película. Cuando la luz es absorbida, el catalizador se hace rico en energía y transfiere el exceso de energía a las moléculas de agua a través de reacciones de oxidación-reducción, generando oxígeno e hidrógeno. Con estos resultados se pudo corroborar las características semiconductoras de las películas de  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ), ya que los materiales muestran una respuesta a la absorción de luz, propiedad que está fuertemente influenciada por el valor de la brecha energética de estos materiales.

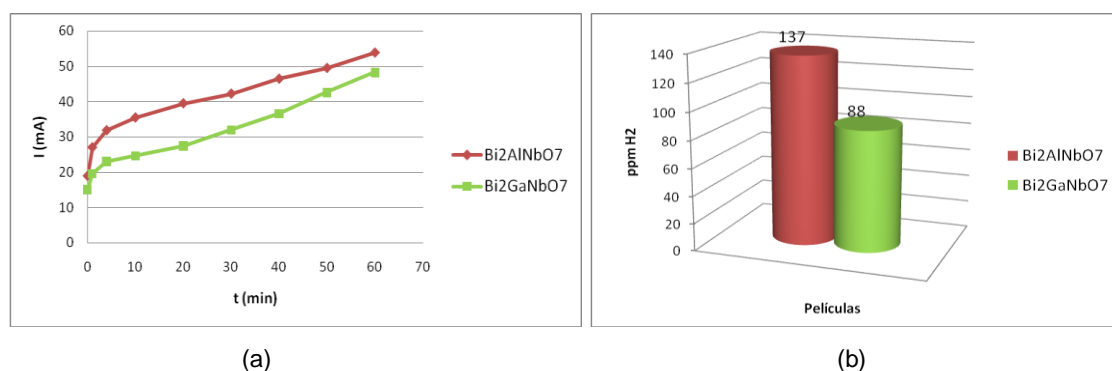


Gráfica 5. Efecto de la luz sobre (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$

Comparando los resultados de las pruebas, en ausencia y presencia de luz, es importante mencionar que mientras en las pruebas con luz se muestra un incremento de la corriente favorecido con el tiempo, las pruebas sin luz, si bien muestran un pequeño aumento al iniciar la prueba, después se estabiliza en un valor aproximadamente constante.

### 4.3.2.2. Evaluación de la producción de hidrógeno

Las películas de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$  presentan un comportamiento similar respecto a la misma composición del electrolito. Como se puede apreciar en la Gráfica 6, con ambos fotocatalizadores se obtiene un aumento en la corriente. Sin embargo, al evaluar las películas en la mejor mezcla electrolítica, la de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  presenta mejores resultados en comparación con la de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ , tanto en valores de corriente en el tiempo como en Hidrógeno generado.



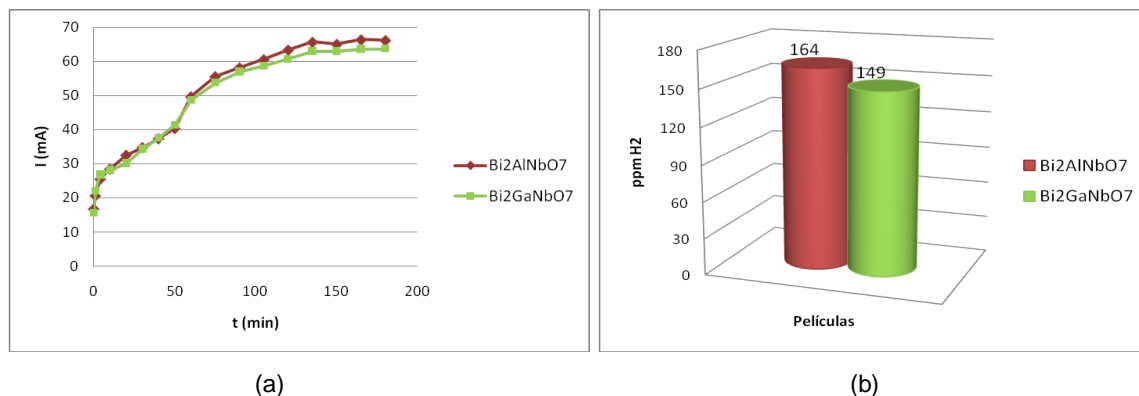
**Gráfica 6.** Evaluación de las películas en la producción de  $\text{H}_2$  con la mejor mezcla electrolítica. (a) I Vs. t y (b) ppm de  $\text{H}_2$  producidas a t = 1h.

La diferencia en el comportamiento de estos dos fotocatalizadores, puede ser debida, aunque los dos metales pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica (III-A), a su diferencia de tamaño y distribución electrónica.

Estos fotocatalizadores cristalizan en la misma estructura de tipo pirocloro. Las bandas prohibidas de  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $\text{M}=\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) son estimaciones teóricas, aprox. 2.9 y 2.75 eV, respectivamente. La distinción en las bandas de los fotocatalizadores se debe a sus diferentes niveles de bandas de conducción, produciendo la desigualdad en la actividad fotocatalítica [17,18].

La mejora en la movilidad de la carga es importante para el fotocatalizador, porque afecta la probabilidad de que los electrones y los huecos alcancen los sitios de reacción en la superficie del material. El comportamiento mostrado en la Gráfica 7, para pruebas de fotoelectrólisis de tres horas, sugiere que a pesar de la estructura

similar de las películas, el movimiento de electrones esta ligeramente favorecido en la de Al que en la de Ga.

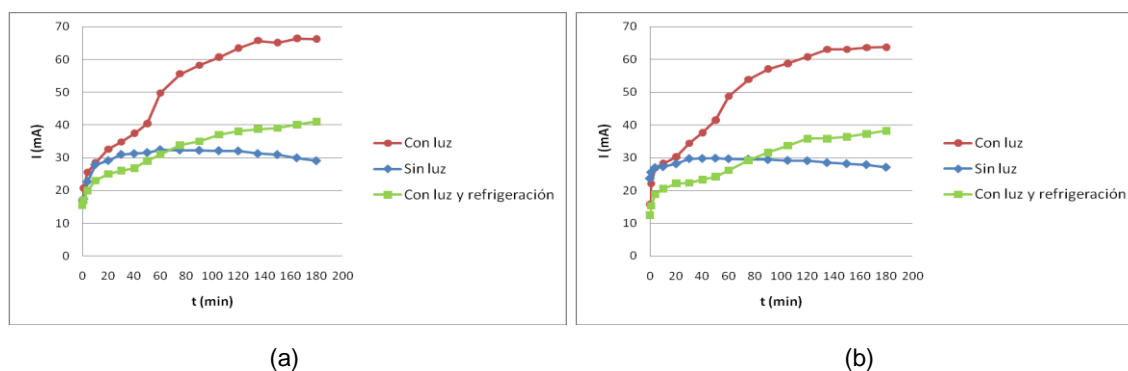


**Gráfica 7.** Evaluación de las películas en la producción de  $\text{H}_2$ . (a)  $I$  Vs.  $t$  y (b) ppm de  $\text{H}_2$  producidas a  $t = 3$  h.

Estos resultados junto con los presentados en el Anexo H, muestran la conveniencia del uso de las películas de tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $M=\text{Al}, \text{Ga}$ ) en la producción de hidrógeno mediante electrólisis fotoasistida de agua, como materiales alternativos para este tipo de procesos, siendo utilizados en lugar de fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.3.2.3. Efecto de la temperatura del electrolito

La iluminación intensa causa un calentamiento de la solución electrolítica. En particular, la temperatura afecta la tasa de reacción, lo cual se manifiesta en las corrientes generadas. En la Gráfica 8 se puede observar este efecto, presentando los resultados de pruebas, en ausencia y presencia de luz, junto con los resultados de una prueba usando un sistema de refrigeración.

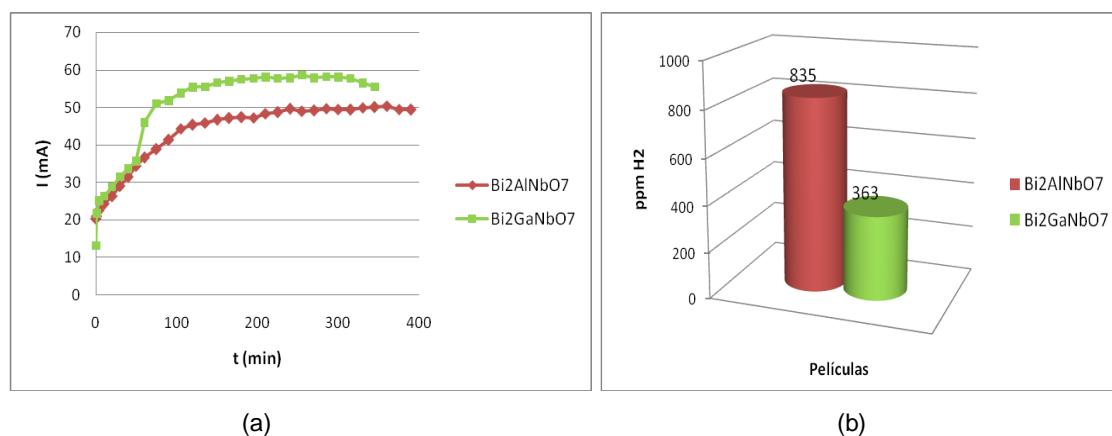


**Gráfica 8.** Efecto de la temperatura del electrolito para (a) la película  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b) la película  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ .

En las gráficas anteriores, se observa de forma clara que la corriente es menor en las pruebas realizadas con el sistema de refrigeración, con respecto a las pruebas con luz sin refrigeración, presentándose un incremento del orden del 70% en la temperatura (~27°C/46°C), lo cual pone de manifiesto el aporte significativo de la temperatura sobre la cinética de los procesos químicos.

#### 4.3.2.4. Estabilidad de las películas y oxidación del cianuro

En la Gráfica 9, se aprecia los resultados de las pruebas de estabilidad de las películas  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M=Al, Ga), a tiempos prolongados.



**Gráfica 9.** Pruebas de estabilidad de las películas. (a) I Vs. t y (b) ppm de  $\text{H}_2$  producidas.

Como se puede apreciar en estas curvas, a tiempos relativamente prolongados (5–7 horas) con ambos fotocatalizadores se obtiene un aumento en la corriente hasta llegar a un valor máximo, seguido de un pequeño descenso. Para la prueba con la película de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ , el tiempo para obtener un máximo valor de la corriente de 58.7 mA fue de 5h 45min. La prueba con la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  tuvo una duración de 6h 30min y una corriente máxima de 50.4 mA. A pesar de que la película con Ga presentó mayores valores de corriente, la película con Al presentó una mayor producción de hidrógeno.

Por otra parte, para este tipo de pruebas, también se determinó la oxidación de cianuro y sus resultados se muestran en la Tabla 2.

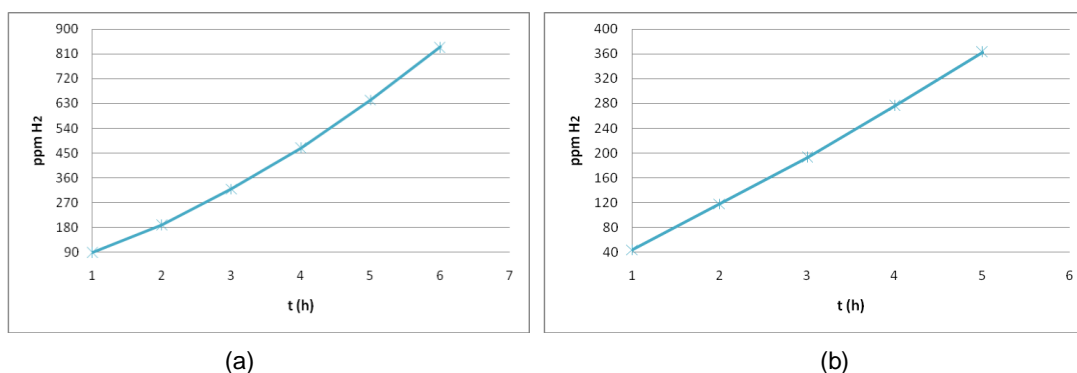
**Tabla 2.** Resultados de la fotooxidación del cianuro a tiempos de estabilidad de las películas.

Tipo de Películas	Tiempo de prueba	CN <sup>-</sup> (ppm) inicial en el electrolito	CN <sup>-</sup> (ppm) final en el electrolito	% de Oxidación
Bi <sub>2</sub> AlNbO <sub>7</sub>	6h 30 min	120	56,29	53
Bi <sub>2</sub> GaNbO <sub>7</sub>	5h 45 min	120	60,4	50

Como se puede observar de esta tabla el uso de la fotoelectrocatalisis, además aplicarse para la producción de hidrógeno, puede contribuir a la destoxificación de aguas cianuradas.

#### 4.3.2.5 Cuantificación del flujo de hidrógeno generado

En la Gráfica 10, se presentan los resultados del aumento de las concentraciones de hidrógeno con el tiempo, correspondientes a las pruebas de estabilidad de las películas, cuyas pendientes de estas rectas representan el flujo de generación de hidrógeno. Los detalles de estos cálculos son especificados en el Anexo I.



**Gráfica 10.** Resultados del aumento de las concentraciones de H<sub>2</sub> con el tiempo para (a) la película Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub> y (b) la película Bi<sub>2</sub>GaNbO<sub>7</sub>.

De los cálculos, se pudo deducir la tasa de formación de hidrógeno de 1,41 μmol/h en 5h de prueba para la película de Bi<sub>2</sub>GaNbO<sub>7</sub> y de 2,64 μmol/h en 6h para la película de Bi<sub>2</sub>AlNbO<sub>7</sub>, lo cual representa un flujo del orden del 87% superior para la película de Al en comparación con la de Ga.

## 5. CONCLUSIONES

La composición del electrolito que conduce a la mayor producción de hidrógeno fue de 0.3M KOH y 120ppm  $\text{CN}^-$ , tanto para la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  como para la de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ , con lo que se concluye que las dos películas tiene un comportamiento similar debido a que sus metales constituyentes pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica.

La incidencia de la luz sobre el fotoánodo proporcionó un efecto favorable en el proceso, manifestado en un aumento en la producción de hidrógeno de 69% para la película de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$  y 81% para la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ .

La evaluación fotoelectrolítica de las películas semiconductoras de tipo pirocloro  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M= Al, Ga), reveló que éstas presentan actividad fotocatalítica conveniente para la conversión de energía solar a energía química ( $\text{H}_2$ ), destacándose un mejor comportamiento en la producción de hidrógeno de la película con Al, la cual genera un flujo del orden del 87% superior al generado por la película de Ga; que bajo las mejores condiciones experimentales estudiadas en este trabajo se obtuvieron valores de 2,64  $\mu\text{mol/h}$  y 1,41 $\mu\text{mol/h}$ , respectivamente.

Adicionalmente a la producción de hidrógeno que está directamente relacionada con la oxidación del cianuro, como contribución ambiental del proceso estudiado, con la película de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  se logró una oxidación del cianuro del 53%, mientras que con la película de  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$  se logró una oxidación del 50%, al cabo de 6 horas.

## 6. RECOMENDACIONES

Ya que este nuevo tipo de materiales semiconductores presentan buena eficiencia en el proceso fotoelectrolítico de generación de hidrogeno, se propone la ampliación del rango de sus aplicaciones a través del empleo de éstos en otro tipo de procesos fotocatalíticos.

Puesto que la sal KCl, presenta inconvenientes, como medida para lograr mejoras en el proceso cuando en éste se trabaja con el cátodo de plata, sería conveniente el uso de una sal afín, como puede ser el nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ .

Se recomienda explorar alternativas de implementación del sistema de iluminación, con el fin de lograr la incidencia de la luz sobre la película de manera más eficiente, controlando la temperatura y suministrando la energía con un máximo aprovechamiento de ésta.

Teniendo en cuenta que un proceso fotoelectrolítico involucra muchos parámetros que van desde la preparación del material y su deposición sobre el sustrato, para ser empleado en la celda fotoelectrolítica, hasta factores como el diseño de la celda y condiciones de operación del proceso que incluyen la concentración, el pH, el tipo de material donante de electrones y su concentración y el tiempo de fotoelectrólisis; es importante el estudio del efecto de éstos y otros factores en búsqueda de establecer condiciones que optimicen el proceso. De igual manera las interacciones entre el material de las películas y el material del sustrato.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Hu. Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 25, No. 2, (2000) p. 111–118.
- [2] UDAGAWA J., AGUIAR P. Hydrogen production through steam electrolysis: model-based steady state performance of a cathodesupported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(2006) p. 2435-2438.
- [3] Masaya Mtsuoka, Masaaaki Kitano, et al; “Photocatalysis for new energy production recent advances in photocatalysis water splitting reaction for hydrogen production”; *Catalysis Today* 122 (2007) 51- 61
- [4] BARD, Allen., FAULKNER, Larry. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Second edition. United States of America. (2001) p. 2; 226-260.
- [5] BILMES, Sara A., CANDAL, Roberto J. *Fotocatálisis asistida por potencial*. Ed. Miguel A. Blesa. (2001) Cap. 8.
- [6] J. Nowotny, C.C. Sorrell, L.R. Sheppard, T. Bak, Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future, *Int. J. Hydrogen Energy* 30(2005)521-544.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [8] M. Grätzel, Artificial Photosynthesis: Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 376.
- [9] A.J. Bard, M.A. Fox, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 141.

- [10] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production, *Renew. Sust. Energy Rev.* (in press).
- [11] A. Mills, M.A. Valenzuela, *Semiconductores y fotocatalisis*, *Materiales Avanzados 2* (2004) 19-22 (Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM, México, ISSN 1665-7071).
- [12] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 177-189.
- [13] N.-L. Wu, M.-S. Lee, Z.-J. Pon, J.-Z. Hsu, Effect of calcination atmosphere on TiO<sub>2</sub> photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 277-280.
- [14] T. Ohmori, H. Mametsuka, E. Suzuki, Photocatalytic hydrogen evolution on InP suspension with inorganic sacrificial reducing agent, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 953-955.
- [15] S.G. Lee, S. Lee, H.-I. Lee, Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN<sup>-</sup> as a hole scavenger, *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 173-181.
- [16] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Synthesis, magnetic and electrical transport properties of the Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> compound, *Solid State Commun.* 116 (2000) 259-263.
- [17] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, Bi<sub>2</sub>MNbO<sub>7</sub> (M = Al<sup>3+</sup>; Ga<sup>3+</sup> and In<sup>3+</sup>), *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 57-62.
- [18] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Substitution effects of In<sup>3+</sup> by Fe<sup>3+</sup> on photocatalytic and structural properties of Bi<sub>2</sub>InNbO<sub>7</sub> photocatalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 168 (2001) 289-297.

**[19]** Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Photocatalytic water splitting into H<sub>2</sub> and/or O<sub>2</sub> under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst, Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 663-669.

**[20]** Jacome Contreras Lizbeth Carolina, Pardo Cardenas Yeniffer. Evaluación e implementación de un sistema catódico en una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno a partir de aguas contaminadas con cianuro. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2008.

**[21]** Gómez Cobos Nathalia Mercedes, Hernandez Parra Jose Luis. Diseño, construcción y evaluación de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2008.

**[22]** LEE. Koo, SEOK N. Woo. Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1: Parameter study. Int. J. Hydrogen Energy, 29. (2004) p.1343-1347.

**[23]** CANDAL, Roberto J., RODRÍGUEZ, Juan, COLÓN, Gerardo, GELOVER, Silvia, VIGIL, Elena, JIMENEZ, Antonio, BLESA, Miguel A. Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. Cap. 7.

**[24]** Pedraza Avella J. A., Acevedo Peña P., Pedraza Rosas J.E. Photocatalytic Oxidation of Cyanide on TiO<sub>2</sub>: An Electrochemical Approach, Catalysis Today 133–135 (2008) 611–618, Colombia, Santander, 2008.

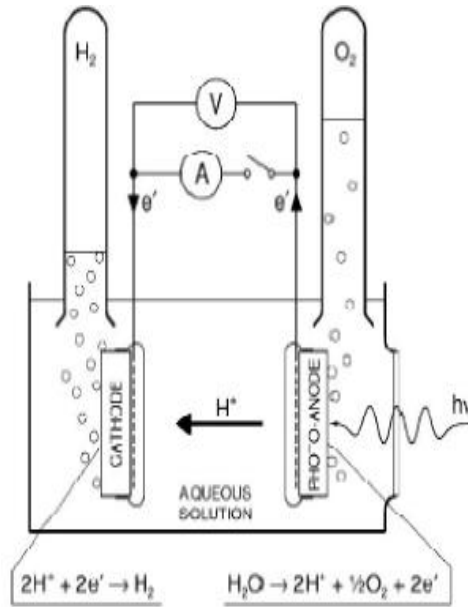
**[25]** Acevedo Peña P. Evaluación electroquímica de la oxidación fotocatalítica de cianuro sobre materiales basados en TiO<sub>2</sub>. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2006.

**[26]** Olloqui Sariego J.L., Molina V.M., González Arjona D., Roldán E., Domínguez M. Efecto electrocatalítico de la plata en la carboxilación electroquímica del tetracloruro de carbono. Departamento de Química Física. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

### Celda electroquímica



Celda electroquímica, diseñada para la generación de H<sub>2</sub> a través de la fotólisis del agua usando energía solar [6].

Estos sistemas, la mayoría generalmente se definen como dos electrodos separados por al menos una fase del electrolito. Una diferencia en el potencial eléctrico puede medirse entre los electrodos en una celda electroquímica. Típicamente esto se hace con un voltímetro de impedancia alta. Este potencial de celda, medido en voltios (V), donde  $1 \text{ V} = 1 \text{ joule/coulomb (J/C)}$ , es una medida de la energía disponible para conducir la carga externamente entre los electrodos [4].

## ANEXO B

### Electrodos utilizados en las pruebas fotoelectrolíticas

#### ➤ Cátodos:

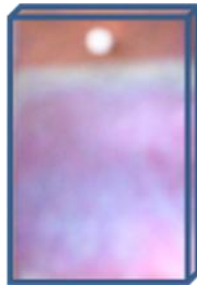


PLATA



PLATINO

#### ➤ Ánodos:



PELÍCULA DE PIROCLORO ( $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ )



PELÍCULA DE PIROCLORO ( $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ )



SOPORTE: ACERO INOXIDABLE 304

## ANEXO C

### Equipo utilizado para el control de la temperatura



Sonda térmica W 5791 NN HT



Plancha de calentamiento con agitación magnética SLR SCHOTT

Con la sonda térmica Pt 1000, conectada a la plancha de calentamiento, es posible regular la temperatura entre 25 °C y 200 °C con variaciones de  $\pm 2$  °C hasta  $\pm 5$  °C, dependiendo de la cantidad del líquido, la capacidad térmica y la temperatura del entorno.

## ANEXO D

### Potenciometría



Equipo de titulación potenciométrica (751 GPD Titrino Metrohm)

Esta técnica electroanalítica es la encargada de determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución, siempre empleando dos elementos fundamentales. Por un lado, utiliza un electrodo de referencia. Con este nombre se indica al electrodo que posee de manera inherente un potencial que siempre va a mantenerse constante en relación con el tiempo, además de que es un potencial conocido. Por otro lado, la potenciometría también necesita de la presencia de un electrodo de trabajo. Este tipo de electrodo se caracteriza por contar con una gran sensibilidad, pero en relación con la especie de índole electroactiva.

## ANEXO E

### Detector de gases CROWCON



## ANEXO F

### Evaluación del efecto de la composición del electrolito

En la tabla se aprecian los resultados de la evaluación del electrolito en las pruebas de electrolisis y fotoelectrólisis, donde se presentan los valores de corriente y concentración de hidrógeno medidos al final de las pruebas para los dos fotocatalizadores estudiados.

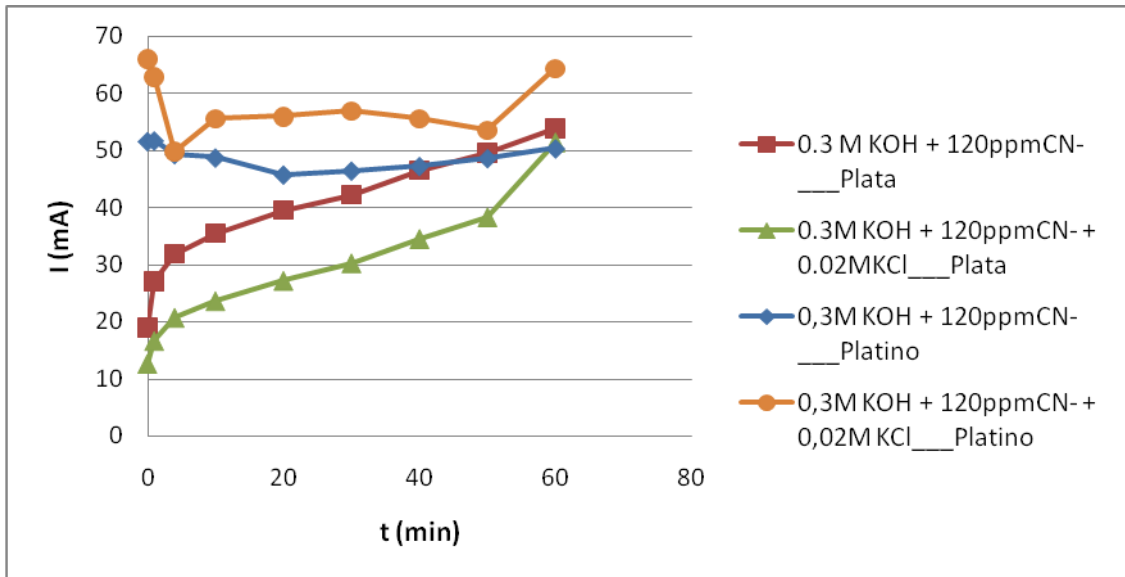
SET DE PRUEBAS	ELECTROLITO	I(mA)			
		Bi <sub>2</sub> AlNbO <sub>7</sub>		Bi <sub>2</sub> GaNbO <sub>7</sub>	
		I(mA)	ppm H <sub>2</sub>	I(mA)	ppm H <sub>2</sub>
<b>Fotoelectrólisis</b>					
I	0,1 M KOH	16,02	44	17,11	38
	0,2 M KOH	35	93	37,9	43
	0,3 M KOH	52,3	124	40,1	67
II	0,3M KOH + 100ppm CN <sup>-</sup>	37,6	56	24,01	36
	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup>	53,9	137	48,3	88
	0,3M KOH + 200ppm CN <sup>-</sup>	37,34	124	32,01	45
III	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup> + 0,01M KCl	33,1	73	27,81	46
	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup> + 0,02M KCl	51,36	81	37	62
	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup> + 0,03M KCl	39,72	62	35,4	60
<b>Electrólisis</b>					
I	0,1 M KOH	13,5	44	14,18	41
	0,2 M KOH	27,68	88	31,9	42
	0,3 M KOH	41,4	117	36,5	63
II	0,3M KOH + 100ppm CN <sup>-</sup>	15,08	43	16,44	34
	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup>	29,33	50	29,71	66
	0,3M KOH + 200ppm CN <sup>-</sup>	17,43	46	17,50	55
III	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup> + 0,01M KCl	21,29	40	17,10	40
	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup> + 0,02M KCl	30,23	50	26,62	52
	0,3M KOH + 120ppm CN <sup>-</sup> + 0,03M KCl	22,44	33	24,06	41

Valores de corriente y concentración de H<sub>2</sub> medidos al final de las pruebas de electrolisis y fotoelectrólisis para la selección del electrolito.

## ANEXO G

### Efecto del $\text{Cl}^-$

- En la siguiente gráfica se puede observar el efecto del cloro en el electrolito para  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  según el cátodo utilizado.



Efecto del  $\text{Cl}^-$  en el electrolito para  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  con diferentes materiales catódicos.

- En la siguiente imagen se puede observar la apariencia del cátodo de plata al final de las pruebas.



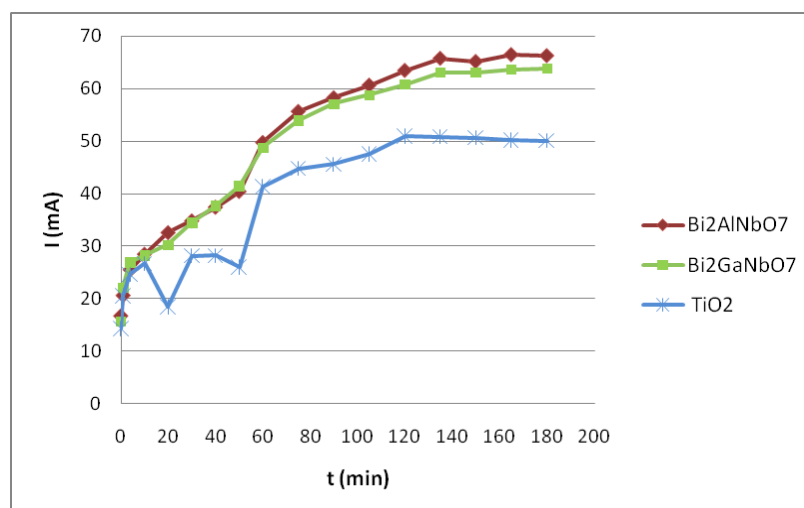
Cátodo de Plata

## ANEXO H

### Comparación de películas de $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ (M = Al, Ga) con la película de $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es el material que se ha empleado con mayor frecuencia en celdas fotoelectrolíticas, gracias a sus propiedades únicas, como alta estabilidad, alta actividad como fotocatalizador y su relativo bajo costo. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas, como el no poder absorber luz visible debido a su amplia brecha entre las bandas, y la necesidad de la aplicación de un potencial externo para producir hidrógeno.

En la gráfica se observa que las películas de tipo pirocloro producen mejores resultados que la película de  $\text{TiO}_2$ , ésta última presenta una alta variabilidad en la corriente durante la primera hora de la prueba, resultando finalmente en incremento con el tiempo hasta su permanencia, sin superar las producidas por las películas de  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = Al, Ga), que son más estables en su aumento durante un mayor tiempo. Esto se ve reflejado de igual forma en la generación de hidrógeno, obteniéndose 88 ppm con  $\text{TiO}_2$  en comparación a 164 ppm y 149 ppm con las películas de  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$  respectivamente.



Comparación de películas de  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (M = Al, Ga) con la película de  $\text{TiO}_2$ .

## ANEXO I

### Cuantificación del flujo de hidrógeno generado

El flujo de hidrógeno generado en cada prueba se determina mediante la siguiente ecuación:

$$F_{H_2} = m * V_{libre} * \rho_{Aire}$$

Donde:

$$F_{H_2} = \text{Flujo de Hidrógeno}$$

$$V_{libre} = 0.03l$$

$$\rho_{Aire} = 0.00118 \frac{Kg}{l}$$

$$m = \text{pendiente de la curva [=]} \frac{mg H_2}{Kg_{Aire} * h}$$

Con base en las pendientes de las curvas presentadas en la Gráfica 10, se emplea la ecuación anteriormente mencionada.

- Cálculo del flujo de hidrógeno producido con la película de  $Bi_2AlNbO_7$ :

$$m = 149 \frac{mg H_2}{Kg_{Aire} * h}$$
$$F_{H_2} = 5.27 * 10^{-3} \frac{mg H_2}{h} * \frac{1mmolH_2}{2mgH_2} * \frac{1000\mu molH_2}{1mmolH_2}$$
$$F_{H_2} = 2.64 \frac{\mu molH_2}{h}$$

- Cálculo del flujo de hidrógeno producido con la película de  $Bi_2GaNbO_7$ :

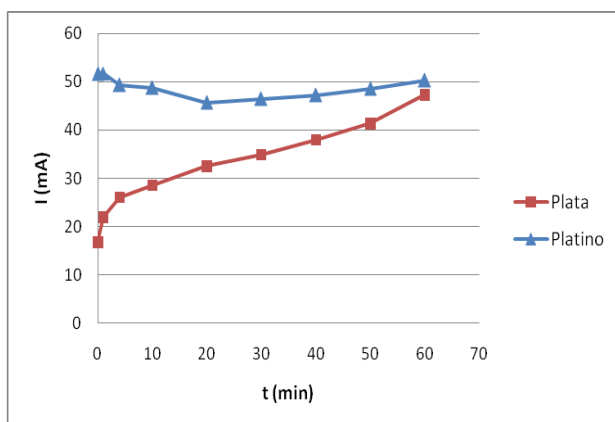
$$m = 79.75 \frac{mg H_2}{Kg_{Aire} * h}$$
$$F_{H_2} = 2.82 * 10^{-3} \frac{mg H_2}{h} * \frac{1mmolH_2}{2mgH_2} * \frac{1000\mu molH_2}{1mmolH_2}$$
$$F_{H_2} = 1.41 \frac{\mu molH_2}{h}$$

## ANEXO J

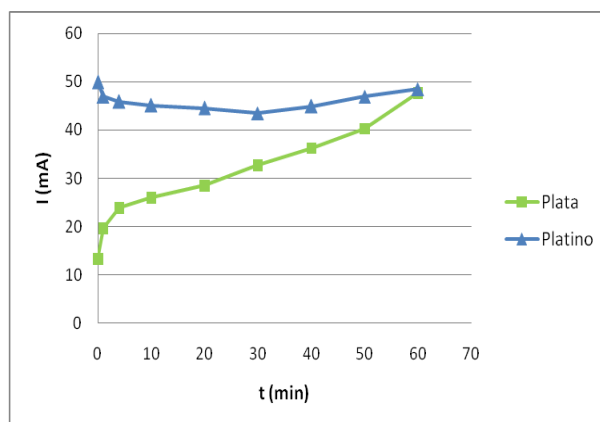
### Comparación del material catódico

A un potencial constante la densidad de corriente y la producción de hidrógeno varían según el tipo de cátodo usado. Aunque el platino es un metal caro, debido al hecho que tiene un efecto electrocatalítico en la formación de hidrógeno, es el mejor material catódico para llevar a cabo esta producción en medio alcalino; como segundo material, la plata sería una opción viable económicamente, ya que posee una alta conductividad eléctrica y es el metal más noble después del platino [20].

Es notorio en las gráficas, que para ambos fotoánodos estudiados, las corrientes obtenidas en la celda de fotoelectrólisis que usa cátodo de platino son superiores que aquellas obtenidas con el de plata. Sin embargo, la mayor producción de hidrógeno, se logra cuando se usa el cátodo de plata.



(a)



(b)

Pruebas fotoelectrolíticas variando el material catódico para (a)  $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$  y (b)  $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$  en el electrolito  $0.3\text{M KOH} + 120\text{ppm CN}^-$ .