

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTO-ELECTRÓLISIS DE
AGUA, USANDO PELÍCULAS DE TIPO PIROCLORO Bi_2MnBO_7 (M= In, Fe)
SOPORTADAS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 304.**

MÓNICA JULIANA CARDEÑO FERNÁNDEZ

JUDITH CAROLINA JAIMES VELANDIA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTO-ELECTRÓLISIS DE
AGUA, USANDO PELÍCULAS DE TIPO PIROCLORO $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= In, Fe)
SOPORTADAS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 304.**

MÓNICA JULIANA CARDEÑO FERNÁNDEZ

JUDITH CAROLINA JAIMES VELANDIA

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA, Mg.

Codirector

JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS, Mg.



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

*A Dios, Por darme la oportunidad de cumplir este sueño;
A mis padres Miryam y Orlando, por su amor, ejemplo y apoyo incondicional;
A mi Hermano Andrés y todos mis demás familiares por su amor y compañía;
A Johnny por brindarme su amor y comprensión en todo momento.*

Mónica Juliana.

*A Dios, por todas las bendiciones y oportunidades que me ha brindado.
A mis padres Carlos y Luz Marina, por su confianza y dedicación, por ser mis guías y mi ejemplo a seguir.
A mis hermanos Andrea y Carlos Andrés, por su amor, compañía y apoyo incondicional.
A mi familia, por su apoyo y cariño.*

Judith Carolina.

AGRADECIMIENTOS

A todos los integrantes del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgia y Ambiente (GIMBA); de manera muy especial a nuestro director el profesor Julio Andrés Pedraza y a nuestro codirector el profesor Julio Elías Pedraza por su orientación y apoyo.

A los estudiantes de maestría especialmente a Kevin Leandro Rosas Barrera por sus aportes realizados durante el desarrollo del proyecto y su apoyo.

A todos aquellos que contribuyeron a la realización de este proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	3
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	6
2.1. Diseño de la celda.....	6
2.2. Montaje y adecuación de la celda.	8
2.3. Preparación de las películas tipo pirocloro Bi_2MNbO_7 (M= In, Fe).	8
2.4. Pruebas preliminares	9
2.4.1. Efecto de la temperatura de calcinación	9
2.4.2. Efecto del voltaje de electrólisis	9
2.4.3. Efecto de la distancia entre el ánodo y el cátodo.....	10
2.4.4. Efecto de la luz UV-VIS.	10
2.4.5. Efecto de la agitación magnética	10
2.5. Pruebas finales	10
2.5.1. Evaluación de la mejor concentración KOH, KCN y KCl.....	11
2.5.2. Evaluación de la producción de hidrógeno.	12
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
3.1. Efecto del voltaje de electrólisis	13
3.2. Distancia entre el ánodo y el cátodo	14
3.3. Aplicación de la luz UV-VIS.....	14
3.4. Influencia de la agitación magnética	15
3.5. Selección del mejor electrolito.....	16
3.6. Efecto de la oxidación del cianuro.....	19
3.7. Efecto de los cloruros en la solución	20
3.8. Efecto de la temperatura	22

3.9. Efecto de la luz UV-VIS en las pruebas finales	23
3.10. Cuantificación del hidrógeno	23
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	27
REFERENCIAS	29
ANEXOS.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una foto-celda. Cuando el foto-ánodo es iluminado se generan pares electrón- hueco y ocurre la reacción de oxidación del agua dando origen al oxígeno; la corriente de electrones fluye hacia el cátodo generando la reacción de reducción produciendo el hidrógeno.	3
Figura 2. Potenciales de las bandas de valencia y de conducción y brecha de energía entre las bandas (E_g) para diferentes semiconductores típicos.	4
Figura 3. Celda modelo para la producción foto-asistida de hidrógeno [12].	5
Figura 4. Desarrollo experimental del proceso de electrólisis foto-asistida de agua	6
Figura 5. Esquema detallado de la celda electrolítica utilizada.	7

LISTA DE GRAFICAS

Gráfica 1. Influencia del voltaje aplicado en las pruebas de electrólisis	13
Gráfica 2. Efecto de la distancia entre el ánodo (películas de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= In, Fe)) y el cátodo (Ag).....	14
Gráfica 3. Influencia de la luz UV-VIS en la corriente sensada.....	15
Gráfica 4. Efecto de la agitación en la celda electroquímica.....	15
Gráfica 5. Selección de la concentración de KOH usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	16
Gráfica 6. Selección de la concentración de KCN usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	17
Gráfica 7. Selección detallada para la selección de CN^- usando $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$..	17
Gráfica 8. Selección de la concentración de KCl usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	18
Gráfica 9. Selección de las mejores condiciones del electrolito usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	19
Gráfica 10. Efecto de la corriente sobre soluciones con cloro para la películas $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ con concentración 0.2 M KOH y 0.02 M KCl. En un tiempo de: a) 60 min b) 180 min.	20
Gráfica 11. Efecto de la temperatura sobre la solución en la prueba final para la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	22
Gráfica 12. Efecto de la luz sobre las prueba finales 3h para: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	23
Gráfica 13. Pruebas finales para la cuantificación del H_2 producido usando la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$. a) Corriente sensada b) Hidrógeno producido.	24
Gráfica 14. Pruebas finales para la cuantificación del H_2 producido usando la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. a) Corriente sensada b) Hidrógeno producido.	24
Gráfica 15. Producción de hidrógeno para: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	25
Gráfica 16. Efecto en la corriente sensada al emplear un cátodo de platino usando una solución de 0.3 M de KOH y 200 ppm de CN^- para: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Modelo de experimental para el desarrollo de las pruebas.	11
--	----

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Montaje de la celda foto-electrolítica.	33
Anexo B. Efecto de la temperatura de calcinación de la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ en la electrolisis foto-asistida de agua.	35
Anexo C. Efecto de la distancia entre el cátodo y el ánodo en la electrolisis foto-asistida de agua.	36
Anexo D. Efecto de la luz UV-VIS con la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ en la electrolisis foto-asistida de agua.	37
Anexo E. Efecto de la agitación en el proceso de electrolisis de agua.	38
Anexo F. Resultados del incremento de la corriente en la selección de la solución de final para las películas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	39
Anexo G. Determinación potenciométrica de la concentración de cianuro en las pruebas finales para la evaluación de su oxidación.	42
Anexo H. Determinación del efecto de los cloruros en las pruebas finales con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	45
Anexo I. Determinación del flujo másico de hidrógeno para las películas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	46
Anexo J. Especificaciones del equipo de detección de hidrógeno CROWCON M07237.	49
Anexo K. Especificación del sistema de refrigeración.	50
Anexo L. Resultados de las pruebas finales usando un cátodo de platino con una solución de KOH y KCN.	51

RESUMEN

TITULO¹: PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTO-ELECTRÓLISIS DE AGUA, USANDO PELÍCULAS DE TIPO PIROCLORO $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= In, Fe) SOPORTADAS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI-SAE 304*.

AUTORES:

CARDEÑO FERNÁNDEZ MÓNICA JULIANA y JUDITH CAROLINA JAIMES VELANDIA**

PALABRAS CLAVES:

Foto-electrolisis, foto-ánodos, producción de hidrógeno, semiconductores, películas delgadas.

Los problemas ambientales que implican la utilización de combustibles fósiles, han impulsado la exploración de alternativas energéticas limpias y renovables, por esta razón hoy en día se ve el hidrógeno como el combustible del futuro; éste se puede generar utilizando diferentes tecnologías, tales como procesos foto-electroquímicos, en los cuales se aprovecha la energía solar para promover reacciones de oxidación-reducción en la superficie de un material. En el presente trabajo se evaluó la posibilidad de emplear una película de óxido semiconductor de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= In, Fe) soportada sobre acero inoxidable AISI-SAE 304 como un material alternativo en la producción de hidrógeno mediante electrólisis foto-asistida de agua, a fin de que este material foto-sensible, pueda ser usado como foto-electrodo en celdas foto-electroquímicas, capaces de aprovechar la energía solar.

El material semiconductor fue preparado por el método sol-gel ya que ha mostrado gran actividad foto-catalítica en investigaciones anteriores. A partir del sol preparado, las películas de este nuevo material, se depositaron por la técnica de inmersión (*dip-coating*) sobre el sustrato de acero inoxidable AISI-SAE 304. Ya calcinados los foto-ánodos a 500°C se llevó a cabo la evaluación del efecto de las variables significativas del proceso como son: la concentración y la conductividad del electrolito (KOH, KCl), así como el efecto de la presencia de agente de sacrificio, en este caso el ión cianuro (CN^-). En las pruebas foto-electroquímicas se obtuvo un efecto considerable en el aumento de la corriente (corriente foto-generada) cercano al 75% al usar luz UV-VIS comparada con la electrólisis convencional; además de un aumento en la producción de hidrógeno como consecuencia del aumento en la corriente. El ión cianuro (CN^-) se monitoreó potenciométricamente obteniéndose un 25% de oxidación del cianuro.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director, Julio Andrés Pedraza. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE²: HYDROGEN PRODUCTION BY PHOTO-ELECTROLYSIS WATER USING FILM TYPE PYROCLORO Bi_2MnBO_7 (M = IN, FE) SUPPORT ON STAINLESS STEEL AISI-SAE 304*.

AUTHORS:

CARDEÑO FERNÁNDEZ MÓNICA JULIANA y JUDITH CAROLINA JAIMES VELANDIA**

KEYWORDS:

Photo-electrolysis, photo-anodes, Hydrogen Production, semiconductor, thin films.

Environmental Issues that implies fossil fuels utilization have driven the exploration of alternative and renewable clean energies which is why nowadays Hydrogen is the fuel of the future. Hydrogen can be generated using different technologies such photo-electrochemical processes which uses solar energy to promote oxidation-reduction reactions on the surface of a material. The present study evaluated the possibility of using a film of oxide semiconductor type Bi_2MnBO_7 (M = In, Fe) supported on stainless steel AISI-SAE 304 as an alternative material in the production of hydrogen by water photo-assisted electrolysis so this photo-sensitive material can be used as photo-electrode on photo-electrochemical cells, able to harness solar energy.

The semiconductor material was prepared by the sol-gel method because it has shown great photo-catalytic activity in previous investigations. As of sol preparation, the films of this new material were deposited by the immersion technique (dip-coating) on the substrate of stainless steel AISI-SAE 304. Now that the photo-anodes were calcined at 500°C , was carried out an evaluation of the effect of the significant variables of the process such as: the concentration and the electrolyte (KOH, KCL) conductivity just like the effect of the presence of the sacrificial agent, in this case, the cyanide ion (CN^-). In the photo-electrochemical tests, a considerable effect on the increased flow (photo-generated flow) near 70% was obtained when using UV-VIS light, compared to conventional electrolysis; as well as an increase in the production of hydrogen as a consequence of the increase of the flow. The cyanide ion (CN^-) was monitored potentiometrically obtaining a 25% of cyanide oxidation.

* Degree Work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director, Julio Andrés Pedraza A. Santander Industrial University.

INTRODUCCIÓN

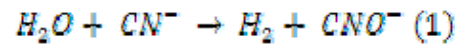
Hoy en día el hidrógeno es considerado una fuente de energía muy importante a nivel mundial, debido a sus capacidades energéticas y al bajo impacto que genera al medio ambiente [1,2].

Es por esto que el hidrógeno como combustible alternativo tiene componentes para hacer frente a las preocupaciones de energía para el siglo XXI; razón por la cual se han buscado diferentes fuentes de producción que van desde combustibles fósiles (gas natural o carbón) hasta fuentes renovables (biomasa, solar, eólica, hidroeléctrica y mareomotriz), así que existen nuevas opciones con gran variedad de procesos tecnológicos que se pueden utilizar en la producción de hidrógeno tales como procesos químicos, biológicos, electrolíticos, foto-electroquímicos, termoquímicos, entre otros.

Los procesos foto-electroquímicos para la producción de hidrógeno en los cuales se aprovecha la energía solar marcan una diferencia significativa, y es por esta razón, que en el presente trabajo de grado se evaluó la posibilidad de emplear una película de óxido semiconductor Bi_2MNbO_7 ($M = \text{In}, \text{Fe}$) [3,4] soportada sobre acero inoxidable AISI-SAE 304, como un material alternativo en la producción de hidrógeno, mediante foto-electrólisis de agua. Es de resaltar que se cambió el soporte de las películas de vidrio conductor ITO a acero inoxidable AISI-SAE 304 con miras a ser usado a nivel industrial.

El presente trabajo se desarrolló con el propósito de estudiar la influencia de la luz sobre la electrólisis del agua usando como foto-ánodo películas de Bi_2MNbO_7 ($M = \text{In}, \text{Fe}$), depositadas mediante la técnica de inmersión (*dip coating*). De igual manera valorar las concentraciones de KOH, KCl y KCN (reactivo de sacrificio); mediante la generación de hidrógeno en el sistema, y posteriormente seleccionar las condiciones más adecuadas.

Durante el proceso se pudo observar que en soluciones alcalinas con adición de KCN como agente de sacrificio existe una oxidación de cianuro que favorece la producción de hidrógeno, y está representada según la ecuación:

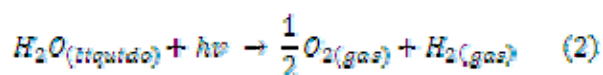


Este estudio indicó que es conveniente usar soluciones con concentraciones apropiadas de CN^- (200 ppm) y sin adición de cloruros, para garantizar una mayor producción de hidrógeno durante el proceso foto-electroquímico.

Además, este estudio reveló, que el uso de aguas contaminadas con cianuro para la producción de hidrógeno puede ser favorable cuando se aprovecha la foto-electrólisis de agua y se usan materiales de Bi_2MnNbO_7 (M= In, Fe); también es importante mencionar que se hace una contribución significativa a la preservación del medio ambiente.

1. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Los primeros hallazgos del rompimiento foto-inducido del agua se realizaron por Fujishima y Honda en 1972, quienes demostraron que la energía solar podría ser utilizada para la foto-electrólisis del agua usando un electrodo de Pt como cátodo [5] y un electrodo de TiO₂ como foto-ánodo, el cual era iluminado a una longitud de onda adecuada, produciendo la disociación del agua en O₂ y H₂. Desde entonces esta reacción termodinámicamente factible bajo iluminación ($\Delta H^\circ = 285.8 \text{ KJ/mol}$) ha sido estudiada con gran interés en los campos de la electroquímica, la foto-catálisis y la química de los materiales [6, 7, 8].



El mecanismo de esta reacción es complejo ya que implica diversos procesos, la mayor parte de estos se llevan a cabo por la transferencia de la carga [9]. En la Figura 1 se muestra una celda foto-electroquímica [10].

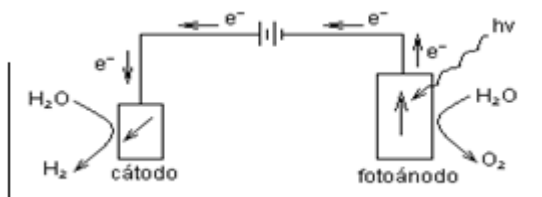


Figura 1. Representación esquemática de una foto-celda. Cuando el foto-ánodo es iluminado se generan pares electrón- hueco y ocurre la reacción de oxidación del agua dando origen al oxígeno; la corriente de electrones fluye hacia el cátodo generando la reacción de reducción produciendo el hidrógeno.

Cuando un catalizador del tipo semiconductor, es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha entre sus bandas, se produce la absorción de estos fotones y la consecuente generación de pares electrón-hueco, electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. Simultáneamente, si éste está en contacto con el agua, ésta se puede disociar en sus componentes, generando así la producción de hidrógeno. Según J. Rodríguez et al., aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H⁺/H₂ son capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea H₂O /O₂ pueden oxidarla [10].

Por otro lado la mayoría de los foto-catalizadores simples utilizados convencionalmente en aplicaciones ambientales no poseen una banda de conducción lo suficientemente negativa para que se produzca hidrógeno. En la Figura 2 se encuentran los valores de la banda de valencia y de conducción de algunos semiconductores [11].

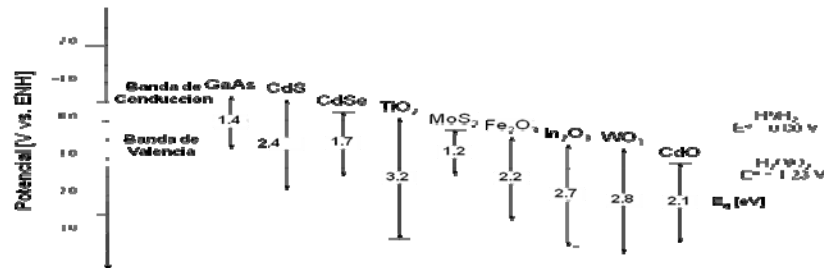
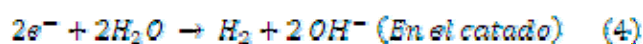
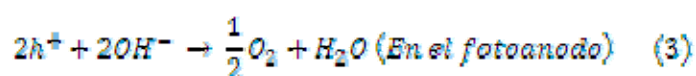


Figura 2. Potenciales de las bandas de valencia y de conducción y brecha de energía entre las bandas (E_g) para diferentes semiconductores típicos.

La brecha entre la banda es una de las propiedades más importantes de los materiales semiconductores, ya que determina la cantidad de energía solar que puede ser absorbida y la necesaria para la excitación de los electrones. Si la brecha entre las bandas es muy amplia estos materiales no son muy útiles como foto-catalizadores pues requieren fotones de alta energía para su activación. Por lo tanto es clave la búsqueda de nuevos materiales para hacer económicamente viable la foto-descomposición del agua. En la actualidad para la utilización de los materiales semiconductores es necesario el uso de películas elaboradas por el método sol-gel desarrollado por L. L. Garza-Tovar et al., el que permite la preparación de materiales sintetizados por reacciones en estado sólido con diferentes estructuras cristalinas con formula general $A_2B_2O_7$, como el compuesto Bi_2MnNbO_7 ($M = In, Fe$), bajo condiciones suaves, con lo cual pueden controlarse sus propiedades estructurales y texturales.

Las reacciones que ocurren sobre los electrodos son dependientes del pH. En medio básico las reacciones que se presentan son las siguientes:



Para el soporte de los materiales se emplean láminas de vidrios conductores y de metales como por ejemplo acero inoxidable, aluminio o titanio. Para la posterior evaluación de las películas, es necesario el uso de una celda electroquímica de dos compartimientos, como la que se muestra en la Figura 3.

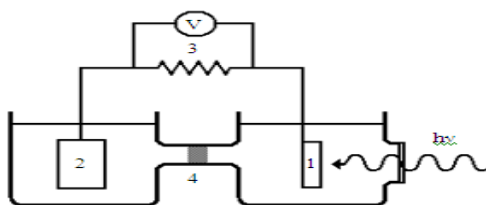
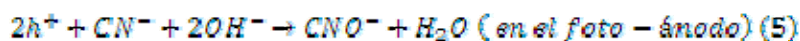


Figura 3. Celda modelo para la producción foto-asistida de hidrógeno [12].

Cuando el fotoánodo (1) es iluminado, una corriente de electrones fluye hacia el cátodo (2). La reacción de oxidación ocurre en el fotoánodo (producción de oxígeno) y la reacción de reducción ocurre en el cátodo (producción de hidrógeno). La diferencia de potencial entre los dos electrodos es censada con un voltímetro (3). Una membrana semipermeable permite el paso de los iones entre los dos compartimientos de la celda (4) [13].

El empleo de agentes reductores de sacrificio (donores de electrones), tales como etanol [14], metanol [15], Na_2SO_3 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KI [16, 17] y KCN [18], han 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:



En este tipo de procesos las principales variables de operación son la concentración del electrolito, el aumento de la conductividad de la solución y la presencia de un agente reductor de sacrificio. Así como la influencia del área del cátodo empleado en la celda electroquímica. La oxidación de cianuro se monitorea por la técnica de potenciometría utilizando un electrodo de cianuro Ag/AgCl y AgNO_3 como solución de estandarización.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 4 se muestra el diagrama de bloques del desarrollo experimental utilizado para este estudio, teniendo en cuenta desde el diseño de la celda hasta la cuantificación del hidrógeno.

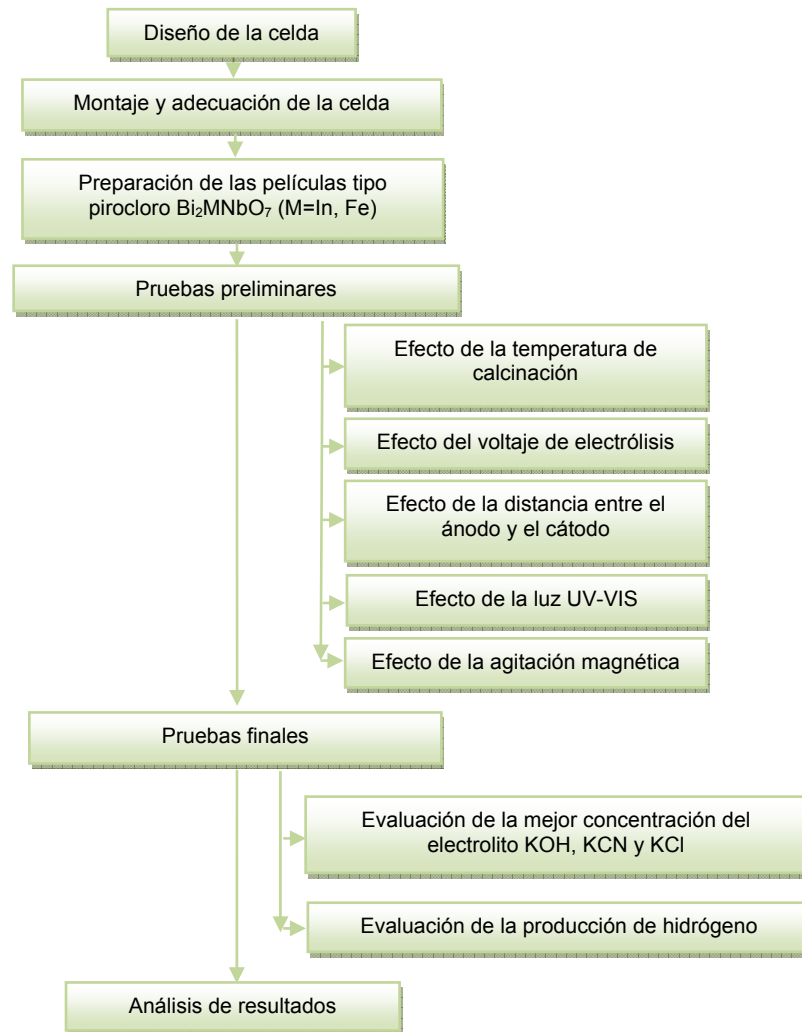


Figura 4. Desarrollo experimental del proceso de electrólisis foto-asistida de agua

2.1. Diseño de la celda

Se fabricó una celda cilíndrica en acrílico de dos compartimientos para los ensayos de foto-electrólisis (En la Figura 5 se muestra el diseño detallado de la celda foto-electrolítica que se trabajó). Cada compartimento con dimensiones de 4.5 cm de diámetro, un espesor de 0.5 cm, una altura de 4 cm, y un volumen total de 50 mL para cada compartimento. Los dos compartimentos se encontraban separados por una pared de acrílico, que permitía su fácil

desmonte. En esta pared que separaba los dos compartimientos se encontraba ubicada una membrana de intercambio aniónico AMERIDIA NEOSEPTA AMX (diámetro 2.8 cm; resistencia eléctrica: 2.0 - 3.5; grosor 0.12 - 1.18; resistencia mecánica alta; resistencia al rompimiento ≥ 0.3). En el primer compartimiento se encontraba la ubicación del ánodo, además dos bocas, la primera para introducir el conector del ánodo y la segunda para introducir la solución, asimismo de permitir la salida del oxígeno. En el segundo compartimiento se encontraba la ubicación del cátodo, con 3 bocas: una para la salida del hidrógeno y conectar el detector de gases (CROWCON M07237), otra para introducir el conector del cátodo y la última para introducir la solución.

En la parte frontal de la celda se acondicionó una ventana con dimensiones de 2x1 cm con el fin de soportar el vidrio que permite el paso de la luz UV-VIS, ajustado mediante una lámina de acrílico más pequeña, sobre la cual se daba la iluminación del ánodo. Adicionalmente la celda se ajustaba con tornillos y se aseguraba con mariposas.

La celda se diseñó con espacio suficiente en su parte superior para verificar la cantidad de hidrógeno que se desprende.

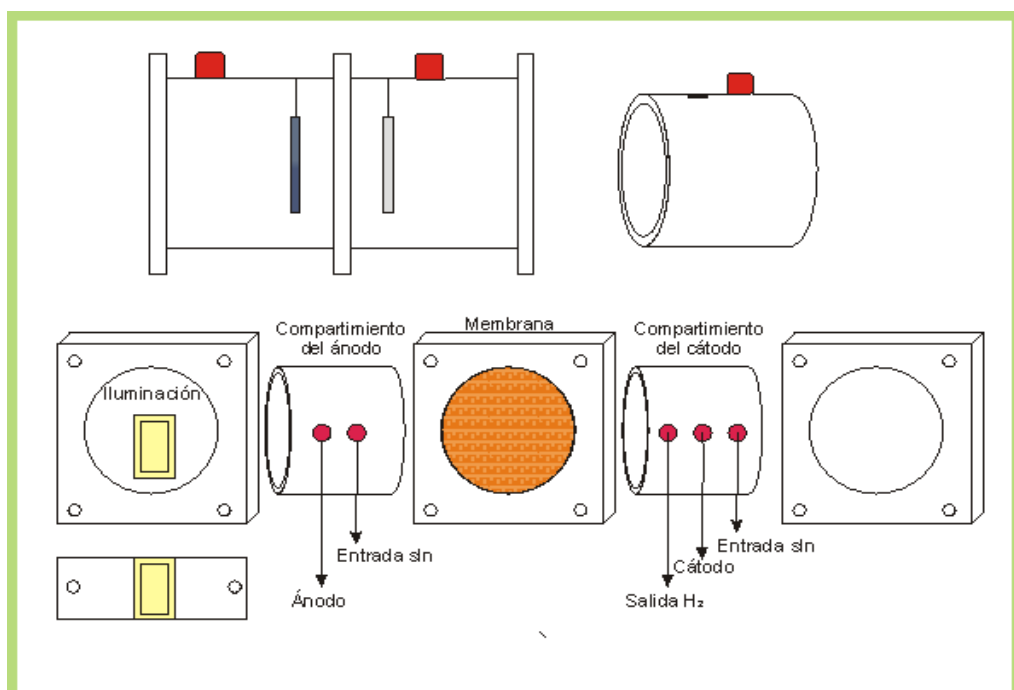


Figura 5. Esquema detallado de la celda electrolítica utilizada.

2.2. Montaje y adecuación de la celda.

Para la adecuación de la celda con el fin garantizar que no existieran fugas ni de la solución ni de los gases que se producen a causa de la electrólisis, la celda fue ajustada con sellos tipo O'ring lo más herméticamente posible, fabricados en caucho. Además de usar tornillos, arandelas y mariposas para ajustar los dos compartimientos.

Para el montaje de la celda se usó un soporte y para la iluminación del ánodo se empleó un bombillo GE Kololux de luz UV-VIS con una potencia de 125W, soportado sobre una estructura de madera y adaptado con un sistema eléctrico a 220V. Los electrodos de la celda fueron conectados a una fuente externa de voltaje continuo (Hewlett Packard 17-15-A, 24 V); y los voltajes y amperajes del proceso fueron medidos con multímetros tipo Auto - range DMM TM-107 (Ver anexo A).

2.3. Preparación de las películas tipo pirocloro Bi_2MNbO_7 (M= In, Fe).

Para la electrólisis foto-asistida del agua, se prepararon películas del semiconductor sobre acero inoxidable AISI-SAE 304 para ser usadas como foto-ánodos; un material alternativo en la producción de hidrógeno. Las películas fueron preparadas por el método sol-gel ya que han mostrada gran actividad foto-catalítica en investigaciones anteriores [19].

A partir del sol preparado, las películas de este nuevo material, se depositaron por la técnica de inmersión (*dip-coating*) con una velocidad de 5 cm/s, obteniéndose una textura homogénea. El siguiente fue el procedimiento que se llevó a cabo para la preparación de las películas. Se introdujo la lámina de dimensiones 2.5x1.5 cm de acero inoxidable AISI-SAE 304 en el sol preparado, delimitando el área de 2.25 cm² en el cual se depositó la suspensión, posteriormente se dejó secar la película a temperatura ambiente durante 1 hora y finalmente se llevó a una mufla (Terrigeno Horno 08), en la cual se calcinó a una velocidad de 5°C/min hasta alcanzar una temperatura de 500°C, por un tiempo de 6 horas, después de calcinadas las películas se retiraron y se guardaron a temperatura ambiente en una caja de vidrio.

2.4. Pruebas preliminares

Para el desarrollo de las pruebas preliminares, se partió de tomar unos parámetros bases tales como: una solución de 0.2 M KOH, 0.02 M KCl y 250 ppm de CN^- , garantizando un pH básico, un volumen de 35 mL de solución en cada compartimento de la celda; por ultimo un cátodo de plata, tomado como referencia de estudios anteriores [20, 21] y como ánodo películas semiconductoras de tipo pirocloro Bi_2MNbO_7 (M=In, Fe) soportadas sobre acero inoxidable AISI-SAE 304, además de este mismo acero sin película de semiconductor (blanco). De esta manera se procedió a evaluar las variables más importantes que intervienen en el funcionamiento de la celda como se muestra a continuación.

Inicialmente se planteó el uso de vidrio conductor como soporte de las películas de Bi_2MNbO_7 (M=In, Fe), descartándose porque las corrientes sensadas eran bajas y dificultaban la producción de hidrógeno.

Para el desarrollo de las pruebas preliminares, sólo se ensayó con las películas de hierro, con el objeto de definir unas condiciones estándares iniciales que rigieran para los dos metales (In, Fe), puesto que teóricamente se esperaba similitud en su comportamiento.

2.4.1. Efecto de la temperatura de calcinación

Se calcinaron películas semiconductoras de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ a temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C (Ver Anexo B), con el fin de verificar con cuál temperatura la película presentaba mayor actividad al ser iluminada en la celda diseñada en un tiempo de 30 minutos. Se observó un aumento de la corriente en las películas calcinadas a una temperatura de 500°C del 37% y del 9.3% con relación a las temperaturas de 400° y 600°C, respectivamente.

2.4.2. Efecto del voltaje de electrólisis

Se realizó un barrido de potenciales para las películas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ calcinadas a 500°C y para el acero inoxidable AISI-SAE 304 (Blanco), con el fin de determinar la influencia del material de soporte en la variación de la

corriente. Esta prueba se realizó en un tiempo de dos horas, aumentando el voltaje cada 15 minutos empezando desde 2 voltios hasta llegar a 4.5 voltios (2.0, 2.5, 2.7, 3.0, 3.5, 3.7, 4.0, 4.5).

Se determinó que el mejor potencial fue el de 2.5 V, con el cual se desarrollaron las pruebas finales.

2.4.3. Efecto de la distancia entre el ánodo y el cátodo

Los valores que se tuvieron en cuenta para evaluar la influencia de la distancia entre los electrodos fue de 2, 4.5 y 7 cm, con un potencial de 2.5 V. En concordancia con la menor resistencia eléctrica del electrolito y la ley de Faraday aplicada a la electrólisis, a menor distancia entre los electrodos mayor es la corriente.

2.4.4. Efecto de la luz UV-VIS.

Para alcanzar una iluminación homogénea en el foto-ánodo, es indispensable una buena localización de los electrodos, considerando el campo eléctrico y la posición de la fuente que está irradiando [22], por lo que se utilizó una ventana sobre la cual se daba la iluminación del ánodo, evitando una pérdida de la potencia de la luz. Los electrodos se ubicaron de forma paralela a 2 cm separados por la membrana de intercambio aniónica (AMERIDA NEOSEPTA AMX); la lámpara se ubicó de frente con la cara frontal de la celda a 4 cm de distancia y cuando se usaron dos lámparas la segunda se ubicó a un lado de la celda, conservando la misma distancia (4 cm). Los experimentos se realizaron con y sin iluminación.

2.4.5. Efecto de la agitación magnética

Para verificar la influencia de la agitación se comparó el comportamiento de la corriente con agitación y sin agitación. Las pruebas tuvieron una duración de 30 minutos y se empleó el acero inoxidable AISI-SAE 304 sin película depositada (blanco) como ánodo y plata como cátodo.

2.5. Pruebas finales

Para las pruebas finales se usó el modelo experimental mostrado en la Tabla 1, donde se tuvieron en cuenta variables del proceso como concentraciones de

soluciones alcalinas de KOH que garantizaran un $\text{pH} \geq 11$, concentraciones de soluciones cianuradas, como agente de sacrificio, y concentraciones de cloruros como electrolítico soporte, electrolito que aumenta la conductividad en la solución.

SET DE PRUEBAS	VARIABLE	UNIDAD	NIVELES		
			1	2	3
Set I	KOH	M	0.1	0.2	0.3
Set II	CN ⁻	ppm	100	200	300
Set III	KCl	M	0.01	0.02	0.03

Tabla 1. Modelo de experimental para el desarrollo de las pruebas.

En el desarrollo de las pruebas finales primero se evaluó el efecto del KOH en la solución para los tres niveles del modelo, se determinó la solución de KOH con mejores resultados, luego se evaluó el efecto del agente de sacrificio (CN⁻) también en los tres niveles, se escogió la solución que mostró mayor aumento en la corriente y asimismo se procedió a evaluar los efectos del electrolito de soporte (KCl) en los tres niveles con el fin de determinar la influencia en la corriente y por ende en la producción de hidrógeno.

2.5.1. Evaluación de la mejor concentración KOH, KCN y KCl

La evaluación de la concentración de la solución alcalina, que aseguró un medio básico en la solución electrolítica con $\text{pH} \geq 11$ se determinó con el Set I de pruebas, en el cual se estableció la concentración de la solución de KOH que garantizó una corriente lo suficientemente alta para producir hidrógeno en un menor tiempo. Luego se usó el Set II de pruebas con la solución escogida en el Set I para la evaluación del ión CN⁻, de la misma manera se llevó a cabo el Set III de pruebas para evaluar el efecto de los cloruros (KCl) teniendo en cuenta la solución escogida del Set II, como se puede ver en la Tabla 1.

Para la utilización de las películas en cada uno de los sets, las pruebas se realizaron con y sin iluminación, cada película se usó en un total de 6 pruebas y en primer lugar se usaron las películas con iluminación para determinar el efecto real que ésta tenía sobre la película. Cada una de las pruebas tuvo una duración de 1 hora para la selección de los electrolitos.

2.5.2. Evaluación de la producción de hidrógeno.

Para la evaluación de la producción de hidrógeno se usó un detector de gases (CROWCON gas detection multigas modelo M07237 con un rango de 0-1000 ppm de H₂) al finalizar cada una de las pruebas, éste se instaló en la parte catódica de la celda electrolítica y se conectó por medio de una manguera de 0,4 cm de diámetro, además el detector también se instaló en la parte anódica para garantizar que el hidrógeno producido no se escapara a este compartimiento.

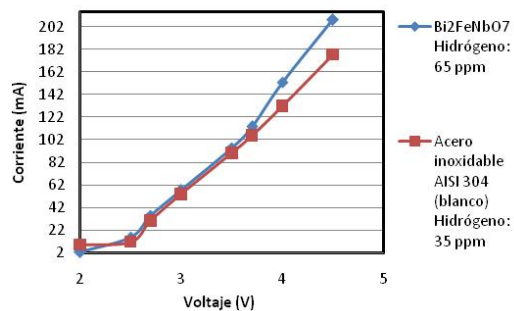
El detector de gases muestra la concentración (ppm) de hidrógeno que se encuentra en la parte libre de solución del compartimiento catódico de la celda, ésta concentración es usada para determinar el flujo másico de hidrógeno que se produce en el proceso.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. Efecto del voltaje de electrólisis

Esta prueba se realizó sin iluminación, en un tiempo de dos horas, utilizando como ánodo acero inoxidable AISI-SAE 304, sólo y con una película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ depositada. En la Gráfica 1 se presentan los resultados del aumento de la corriente al aumentar el potencial de electrólisis. De estos resultados se puede deducir que la película de semiconductor sobre el acero no ofrece resistencia al paso de la corriente, por el contrario, después de 3.5 voltios el ánodo acero/película se hace mas conductor que el solo acero, puesto que se obtienen mayores valores de corriente. Por otra parte, a pesar de no haberse iluminado la película con luz artificial, sino solo con la luz del día, la producción de hidrógeno fue superior al utilizar el ánodo de acero/película, detectándose concentraciones dentro del compartimento catódico de 65 ppm en comparación a 35 ppm cuando se utilizó ánodo de solo acero, concentraciones obtenidas a los 60 minutos de iniciadas las pruebas.

Gráfica 1. Influencia del voltaje aplicado en las pruebas de electrólisis

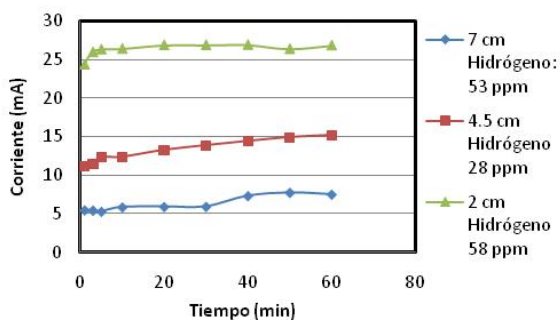


Con voltajes mayores a 3 voltios, las películas no presentan buen rendimiento cuando se les usa para varias pruebas, pues éstas se desgastan rápidamente, y solo se pueden usar de 2 a 3 veces. Por esta razón, el voltaje que se determinó como el más recomendable para el desarrollo de las pruebas posteriores fue de 2.5 V, ya que a este potencial las películas mostraron buena estabilidad, permitiendo usar las películas por 6 veces sin deterioro alguno, además de ahorrar energía.

3.2. Distancia entre el ánodo y el cátodo

Según los resultados obtenidos la corriente aumenta en un 43% cuando se acercan los electrodos de 4.5 a 2 cm y un 72% al acercarse de 7 a 2 cm (Ver Anexo C), indicando que al disminuir la distancia entre el ánodo y el cátodo se favorece la producción de hidrógeno. La disminución de la corriente se explica porque existe una resistencia adicional que retarda el tiempo en el que las especies se difunden (iones) a través del electrolito (Ver Gráfica 2). La medida de hidrógeno fue tomada a los 60 min.

Gráfica 2. Efecto de la distancia entre el ánodo (películas de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= In, Fe)) y el cátodo (Ag).



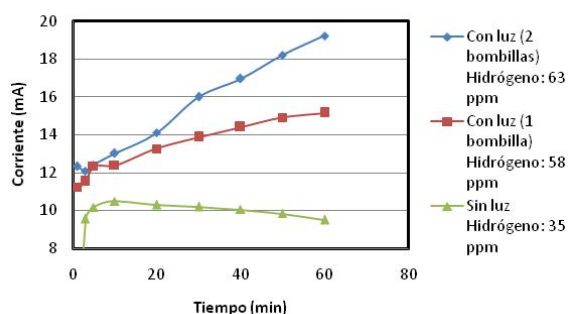
3.3. Aplicación de la luz UV-VIS

Según la Gráfica 3, el aumento de la potencia de la luz conseguido usando un mayor número de lámparas tiene una incidencia directa en el ligero aumento de la corriente y del hidrógeno (medido a los 60 min), sin embargo también se presenta un aumento en la temperatura de la solución de 13°C a los 15 minutos y de 26°C a los 60 minutos haciendo que se evapore la solución. Por lo tanto el aumento de la corriente dado por un aumento en el número de lámparas no contrarresta el efecto negativo de la evaporación de la solución.

El procedimiento sin luz presentó un nivel de corriente menor (Ver Anexo D), por lo que las películas mostraron mayor actividad foto-catalítica en el procedimiento con luz, esto es consecuencia del efecto del potencial externo al cual se ve sometida la prueba de electrolisis, ya que cuando el semiconductor es iluminado con luz visible, la absorción de fotones de energía mayor que la

energía necesaria promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón que se promueve se genera un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón hueco generados por la iluminación son portadores de cargas causantes de las reacciones de oxido-reducción que se generan en la superficie de los electrodos.

Gráfica 3. Influencia de la luz UV-VIS en la corriente sensada.

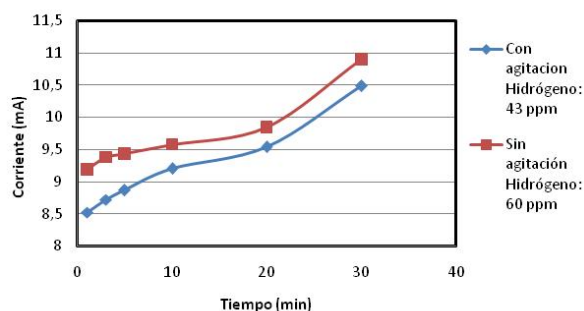


3.4. Influencia de la agitación magnética

La agitación en la celda electroquímica mostró una disminución de la corriente (Ver Gráfica 4); esto se debe posiblemente a las interferencias electromagnéticas generadas por el equipo de agitación afectando la lectura de las microcorrientes sensadas.

En este caso sin agitación de la solución favorecen el aumento de la corriente (Ver Anexo E) y por lo tanto la producción de hidrógeno, medida a los 30 min de la prueba.

Gráfica 4. Efecto de la agitación en la celda electroquímica.

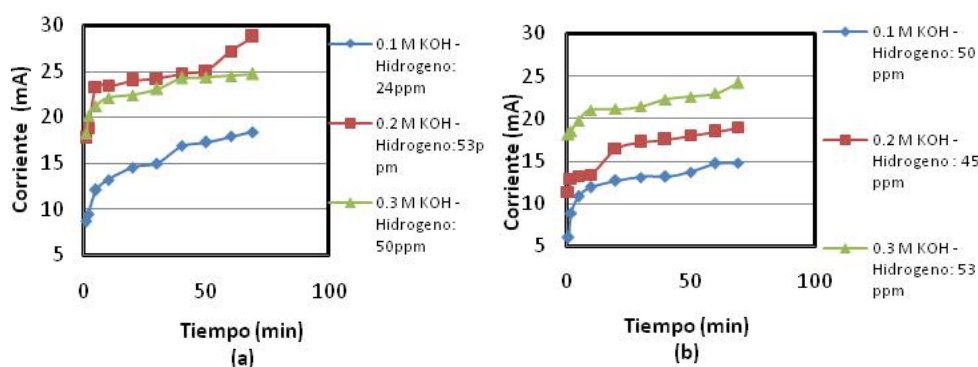


3.5. Selección del mejor electrolito

En la selección del mejor electrolito se tuvieron en cuenta los incrementos de corriente que se presentaron tanto en la evaluación de la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ como en la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ (Ver Anexo F), debido a que los aumentos de corriente indican una mayor producción de hidrógeno [23,5].

Para la elección óptima de la solución alcalina de KOH y según el modelo experimental propuesto (Ver Tabla 1), el caso de la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ mostró mayores incrementos de corriente cuando se usó la solución de KOH 0.2 M (Ver Grafica 5a), además de registrar la mayor concentración de hidrógeno (medido a los 60 min), y en el caso de la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ se determinó que la concentración de dicha solución de KOH debía ser 0.3 M (Ver Gráfica 5b), por la mismas razones expuestas en el caso de la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$. Si bien a las mismas condiciones de 0.2 M de KOH el hierro resulta mejor que el indio cuando se aumenta esta concentración a 0.3 M el indio presenta mayor actividad.

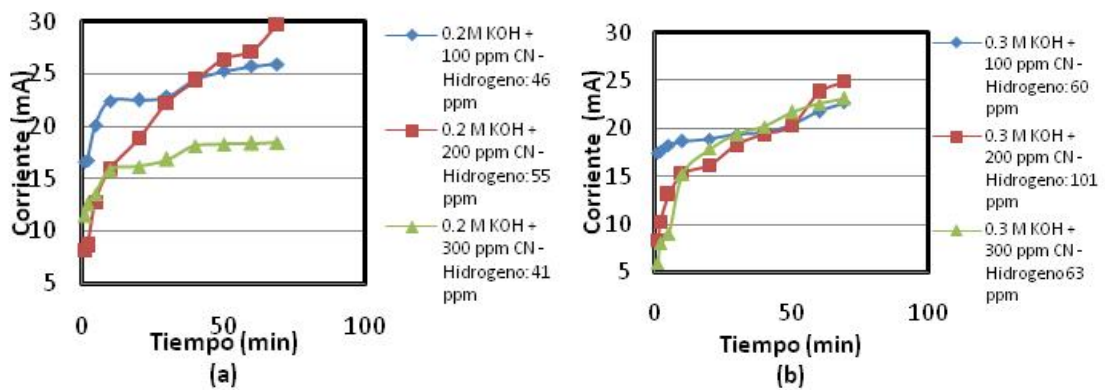
Gráfica 5. Selección de la concentración de KOH usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



Después de seleccionar la solución alcalina se procedió a realizar el mismo método con el agente de sacrificio (CN^-), y en ambos casos se determinó que la concentración adecuada del ion CN^- era de 200 ppm, ya que esta concentración mostró mayores rangos en el incremento de la corriente y en ambos casos esta concentración hizo que se aumentara la producción de hidrógeno, medido a los 60 min. (Ver Gráfica 6).

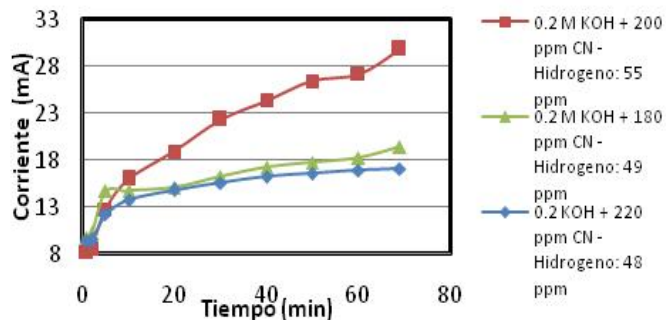
Para la evaluación de ambas películas fue escogida esta concentración también debido a que se observó que a un mayor tiempo la corriente seguiría aumentando, algo que no ocurrió con las concentraciones de 100 ppm y 300 ppm que mostraron una estabilización de la corriente al cumplirse el tiempo de 1 h de la prueba.

Gráfica 6. Selección de la concentración de KCN usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



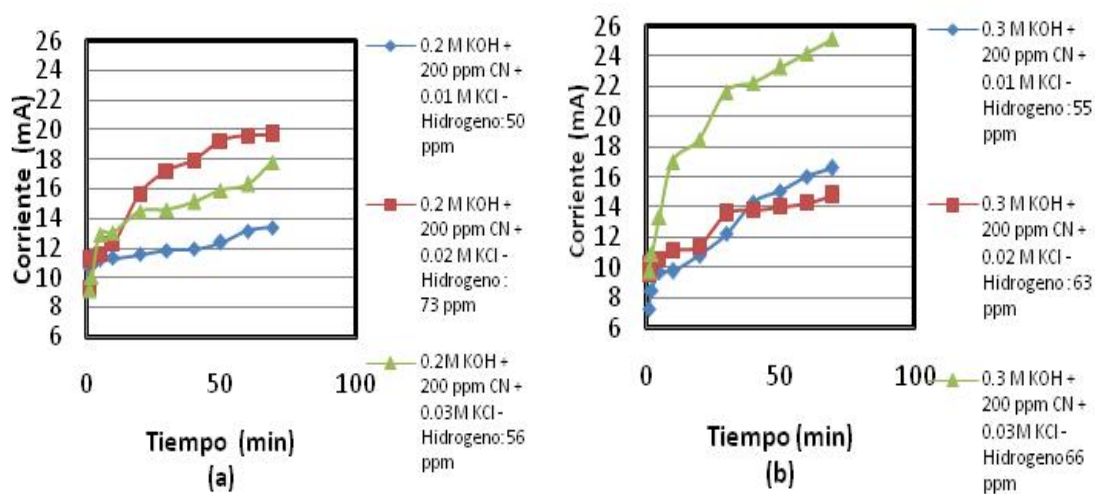
Además de analizar los efectos de corriente que se produjeron al usar una solución con una concentración de 200 ppm de CN^- , como agente de sacrificio, se quiso determinar si existía una mejor condición de concentración (CN^-) por lo que también se evaluó la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ a una concentración de 180 ppm y 220 ppm de CN^- , dando como resultado que la concentración con mejores resultados era 200 ppm, tanto en niveles de corriente como en producción de hidrógeno, medido a los 60 min. (Ver Gráfica 7)

Gráfica 7. Selección detallada para la selección de CN^- usando $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$



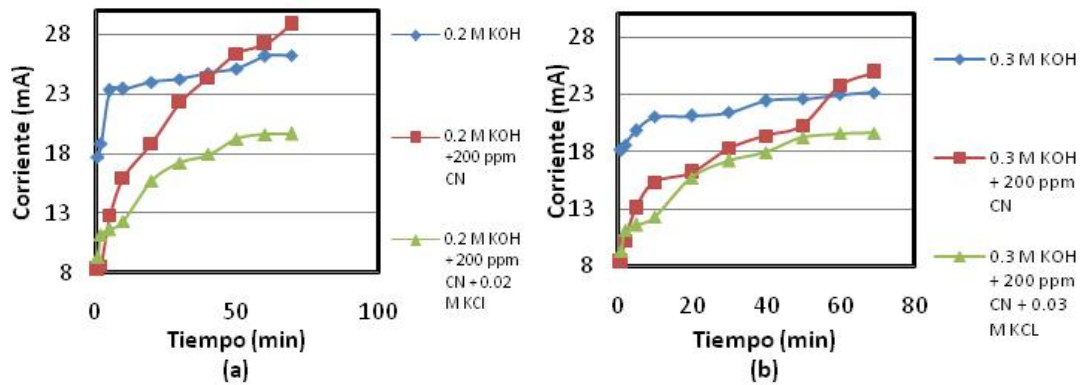
En la selección de la concentración del electrolito fuerte (KCl) se usó la solución escogida anteriormente en cada una de las películas y se evaluó en los niveles propuestos del modelo experimental (Ver Tabla 1); para la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ se eligió una concentración de 0.02 M KCl y para la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ la concentración de KCl elegida fue de 0.03 M (Ver Gráfica 8). El hidrógeno fue medido a los 60 min.

Gráfica 8. Selección de la concentración de KCl usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$



Después de seleccionar las mejores concentraciones de la solución alcalina, del agente de sacrificio y del electrolito de soporte fue necesario determinar la solución con mayores rangos de incremento de corrientes de tal manera que se garantizara una mayor producción de hidrógeno, medido a los 60 min. La solución elegida fue de 0.2 M de KOH y 200 ppm de CN^- para la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$, y, 0.3 M de KOH y 200 ppm de CN^- para la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ (Ver Gráfica 9).

Gráfica 9. Selección de las mejores condiciones del electrolito usando: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

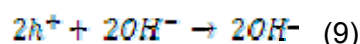
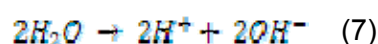
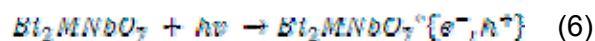


En la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ el aumento de corriente durante la prueba fue de un 10% en la solución de KOH y KCN con respecto a la solución de KOH y de un 45% comparado con la solución que contenía cloruros; en el caso de la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ el incremento de corriente fue de un 8% en la solución de KOH y KCN con respecto a la solución de KOH y de un 30% con la solución que tenía KCl.

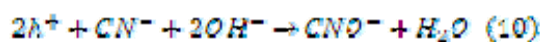
3.6. Efecto de la oxidación del cianuro.

Según los resultados mostrados en la Gráfica 9, se presentaron saltos de corriente cuando se evaluaron las películas con la solución de KOH y KCN, saltos que se pueden analizar de acuerdo a la reacción de oxidación del cianuro en el proceso de foto-electrólisis.

De acuerdo al proceso de oxidación del cianuro, al adicionar agentes de sacrificio (CN^-) se puede ver 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 general, la producción de hidrógeno en soluciones alcalinas por foto-descomposición del agua se representa por las siguientes ecuaciones:



Cuando está presente el ion CN^- como un agente de sacrificio existe la oxidación del CN^- :



Por lo que la ecuación general que representa la oxidación del cianuro en solución acuosa es:



Entonces la cantidad de hidrógeno producido es directamente proporcional a la cantidad de CN^- en la solución [24, 25, 26].

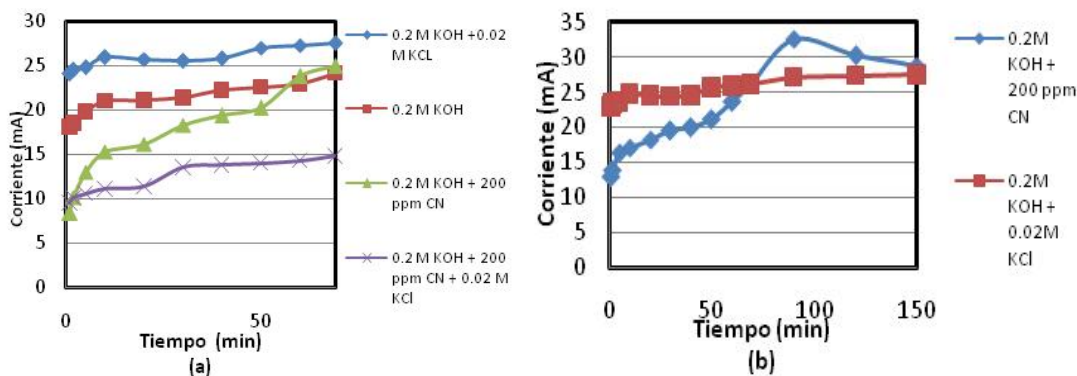
Debido a lo anterior en la evaluación de las películas $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ se pudo observar un incremento de corriente de 30% y 45% respectivamente. Además después de realizar pruebas potenciométricas se pudo observar una oxidación del 25% de CN^- para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ y de un 20% para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ (Ver Anexo G).

No hay que desconocer que posiblemente hay una contribución al aumento de la corriente, por la formación de algunos óxidos de los componentes del acero inoxidable ASI-SAE 304 (C% 0.08 - Cr% 19 - Ni% 10) susceptibles de ser corroídos [27, 28].

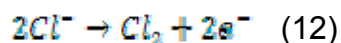
3.7. Efecto de los cloruros en la solución

Al evaluar las películas se presentó una disminución de la corriente como se muestra en la Gráfica 10, al tener una solución de KOH, KCN y KCl, en comparación a la solución de KOH y KCN en un tiempo de una hora, por lo que fue necesario determinar qué efecto tenían los cloruros que al adicionarlos la densidad de corriente disminuía. Por consiguiente se realizó una prueba con KOH y KCl para establecer si la disminución de la corriente era una consecuencia de la presencia de algún tipo de reacción entre los iones CN^- y Cl^- .

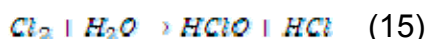
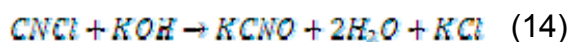
Gráfica 10. Efecto de la corriente sobre soluciones con cloro para la películas $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ con concentración 0.2 M KOH y 0.02 M KCl. En un tiempo de: a) 60 min b) 180 min.



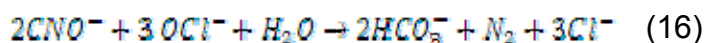
Cuando se tienen CN^- y Cl^- en solución acuosa posiblemente se disminuye la corriente sensada debido a que los iones de Cl^- se electro-oxidan a Cl_2 , evitando la oxidación del cianuro, ocasionando que este cloro formado reaccione con los iones CN^- y se genere la siguiente ecuación química exotérmica:



Posteriormente el cloruro cianógeno (CNCl) reacciona fácilmente con pH alcalino, por lo tanto reacciona con KOH transformándose en CNO^- como se puede apreciar en la ecuación química:



Finalmente el cianato se oxida a nitrógeno y bicarbonato:



Según las pruebas potenciométricas realizadas a las soluciones que contenían KCl , se puede observar un atraso en la oxidación del cianuro más o menos en un 20% (Ver Anexo H).

Además, se puede considerar la pasivación del electrodo de plata por la formación de AgCl en la superficie que impide la reacción de reducción, lo que ocasiona una disminución en la producción de hidrógeno.

Finalmente, también se puede considerar que los iones Cl^- forman una capa sobre la película que imposibilita la reacción de oxidación, debido a que no se genera el par electrón-hueco.

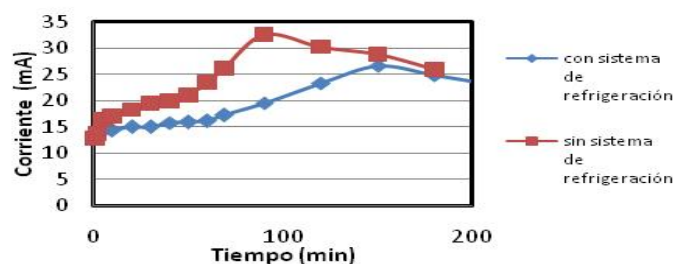
Estas deducciones permitieron establecer que no es conveniente el uso del electrolito de soporte, KCl , para la foto-electrólisis de agua, aunque muestra un aumento del 7.8% en la corriente de la solución de KOH y KCl con respecto a la solución de KOH y KCN ; además es importante mencionar que la producción de hidrógeno está fuertemente relacionada con la oxidación del cianuro en la solución.

3.8. Efecto de la temperatura

En las pruebas con una duración de 1 h el incremento de la temperatura es despreciable ya que solo aumenta de 27°C a 30°C y debido al aumento de solo 3°C se puede inferir que la temperatura no afecta en el incremento de la corriente.

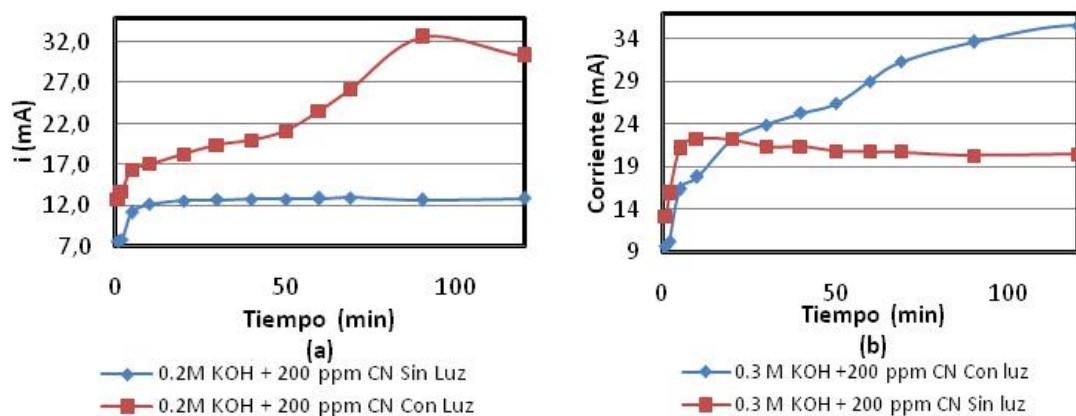
Cuando se realizaron las pruebas de 3 h se pudo apreciar un aumento de 8°C en el proceso, por esta razón se hizo una prueba con la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ usando un sistema de refrigeración que no permitió que aumentara la corriente más de 3°C , en la cual se observó que la temperatura tiene una influencia en la corriente, ya que esta hace que haya un aumento cercano al 15%, este aumento se puede apreciar en la Gráfica 11.

Gráfica 11. Efecto de la temperatura sobre la solución en la prueba final para la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$



3.9. Efecto de la luz UV-VIS en las pruebas finales

Gráfica 12. Efecto de la luz sobre las prueba finales 3h para: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

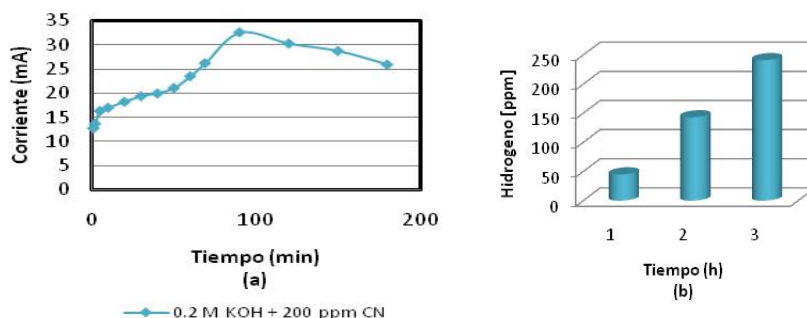


El efecto de la luz UV-VIS en las pruebas finales, con una duración de 3 h, muestra un incremento de la corriente del 62% en la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y del 41% en la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. Además muestra un incremento del 25% en la producción de hidrógeno para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y del 10% en la producción de hidrógeno para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. La Gráfica 12 muestra el aumento de la corriente en las películas de Bi_2MNbO_7 ($M=\text{In}, \text{Fe}$); estas pruebas se realizaron con películas sin usar para evitar la activación de estas al ser empleadas primero con luz.

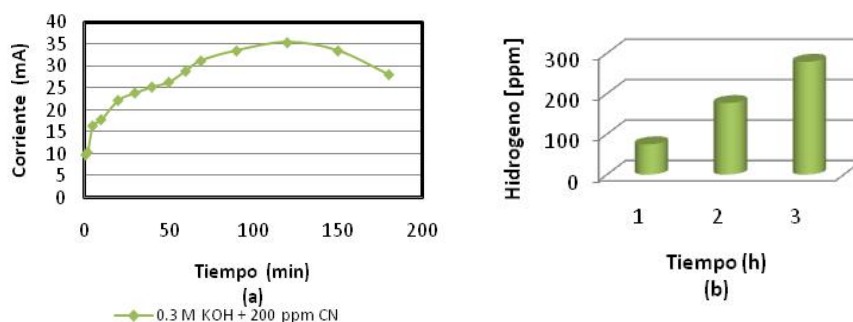
3.10. Cuantificación del hidrógeno

Para la cuantificación del hidrógeno se realizaron pruebas de 3 h de electrolisis foto-asistida de agua, midiendo la corriente generada. Las gráficas 13-14 muestran en la parte a) el incremento de la corriente a través del tiempo y en la parte b) el avance en la producción de hidrógeno. Nótese que ambas variables medidas guardan una proporción directa.

Gráfica 13. Pruebas finales para la cuantificación del H₂ producido usando la película Bi₂FeNbO₇. a) Corriente sensada b) Hidrógeno producido.



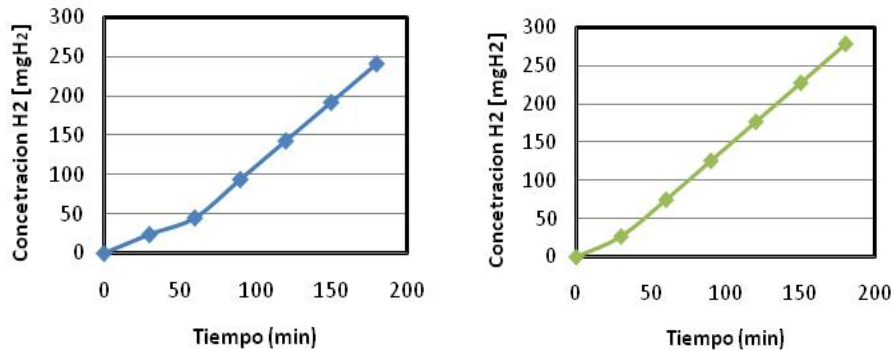
Gráfica 14. Pruebas finales para la cuantificación del H₂ producido usando la película Bi₂InNbO₇. a) Corriente sensada b) Hidrógeno producido.



De las gráficas anteriores se puede concluir que la producción de hidrógeno con la película de Bi₂InNbO₇ es mayor un 20% con respecto a la película de Bi₂FeNbO₇ a las condiciones que se establecieron como las mejores en cada uno de los casos.

Para la determinación del flujo másico de hidrógeno se tomó la medida realizada con el detector cada 30 minutos, teniendo en cuenta la succión completa del gas en cada medición, el flujo de succión constante (0,5-1 litro/min) al igual que el volumen del espacio de cabeza en la celda (15 mL) y la altura de Bucaramanga (960 msnm). De esta manera es correcto considerar una masa aditiva de hidrógeno para hallar el flujo másico que se está generando en el proceso. La pendiente de la Gráfica 15 representa el flujo másico de hidrógeno producido.

Gráfica 15. Producción de hidrógeno para: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

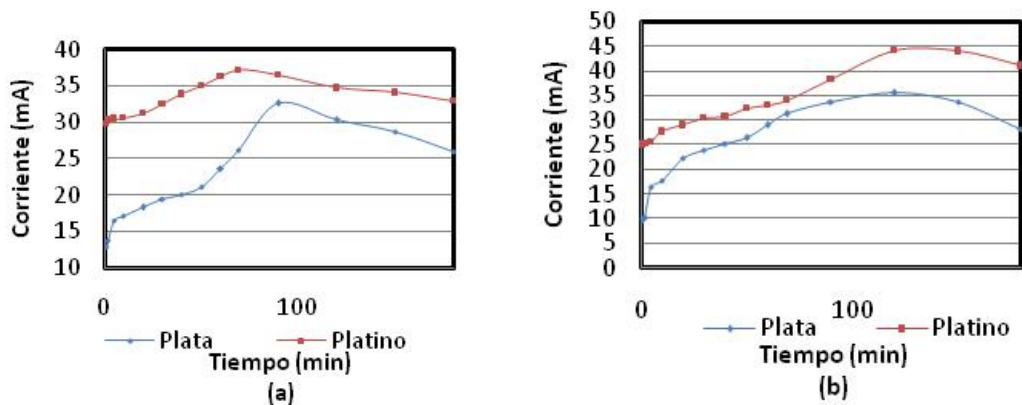


El flujo másico de hidrógeno para la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ es $2,77 \times 10^{-5} \text{ mgH}_2/\text{min}$ ($0.01385 \text{ } \mu\text{moles}/\text{min}$) y para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ es $2,89 \times 10^{-5} \text{ mgH}_2/\text{min}$ ($0.01448 \text{ } \mu\text{moles}/\text{min}$). (Ver Anexo I)

De lo anterior se puede concluir que el flujo másico de hidrógeno generado con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ es mayor en un 5% con respecto al flujo másico de hidrógeno generado con la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$.

Para comprobar las conclusiones del presente trabajo y con miras a una aplicación industrial se realizaron pruebas adicionales con la solución final (KOH y KCN) usando un cátodo de platino de dimensiones $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ (Ver Gráfica 16).

Gráfica 16. Efecto en la corriente sensada al emplear un cátodo de platino usando una solución de 0.3 M de KOH y 200 ppm de CN^- para: a) $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ b) $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



De las gráficas anteriores se puede concluir que las corrientes sensadas utilizando el cátodo platino muestran un comportamiento similar y presentan un aumento del 25% con respecto al cátodo de plata. El flujo másico de hidrógeno calculado indica un aumento del 12% para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ y del 10% para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$. (Ver Anexo L).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

El diseño final de la celda permitió producir y cuantificar de manera adecuada el hidrógeno generado en el proceso electrolítico. Además se confirmó que la incidencia de la luz sobre el fotoánodo empleado, mejora el proceso.

Las condiciones del electrolito que conducen a la mayor producción de hidrógeno depende estrechamente del material usado en el foto-ánodo y fueron de 0.3 M KOH y 200 ppm CN^- para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ y de 0.2 M KOH y 200 ppm CN^- para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$.

La iluminación del foto-ánodo de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ condujo a un incremento del 41% de la corriente sensada y de 10% en la producción de hidrógeno, mientras que para el foto-ánodo de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ condujo a un incremento del 62% de la corriente sensada y de 25% en la producción de hidrógeno.

El flujo másico de hidrógeno producido con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ fue superior en un 5% con respecto al flujo másico de hidrógeno producido con la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$.

Para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ se logró una oxidación del 25% del cianuro libre al cabo de 3 horas, mientras que para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ se logró una oxidación del 20% del cianuro libre en el mismo tiempo.

RECOMENDACIONES

Calcinar el soporte de acero inoxidable AISI-SAE 304 previamente a la deposición de la película $\text{Bi}_2\text{IMNbO}_7$ (M = In, Fe), para minimizar efectos

colaterales por la oxidación del soporte y mejorar la homogeneidad y la textura de la película depositada.

Evaluar otros tipos de soporte de acero inoxidable, como por ejemplo AISI-SAE 316, para evitar posible oxidaciones.

Aumentar el área de los electrodos (aumentar la relación área electrodo/volumen electrolito) para obtener una mayor producción de hidrógeno.

Evaluar el efecto de otros tipos de agitación para mejorar la producción de hidrógeno.

Adecuar un sistema de refrigeración a la celda para evitar el incremento de la temperatura y garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Evaluar el efecto de la utilización de otras sales como electrolito de soporte, por ejemplo KNO_3 , ó el uso de KCl con el cátodo de platino.

Utilizar cromatografía de gases (GC, *Gas Chromatography*), con el fin de lograr una cuantificación más precisa del hidrógeno generado.

REFERENCIAS

1. B. Johnston, M.C. Mayo, A. Khare, Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation* 25 (2005) 569-585.
2. A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M.A. Rosen, On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs, *Renew. Sust. Energy Rev.* 9 (2005) 255-271.
3. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Synthesis, magnetic and electrical transport properties of the Bi₂InNbO₇ compound, *Solid State Commun.* 116 (2000) 259-263.
4. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, Photocatalytic water splitting into H₂ and/or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 663-669.
5. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
6. M. Grätzel, Artificial Photosynthesis: Water Cleavage into Hydrogen and Oxygen by Visible Light, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 376.
7. A.J. Bard, M.A. Fox, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 141.
8. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2009, (in press).
9. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrel (2002) *Int. J. Hydrogen Energy* 27:991.

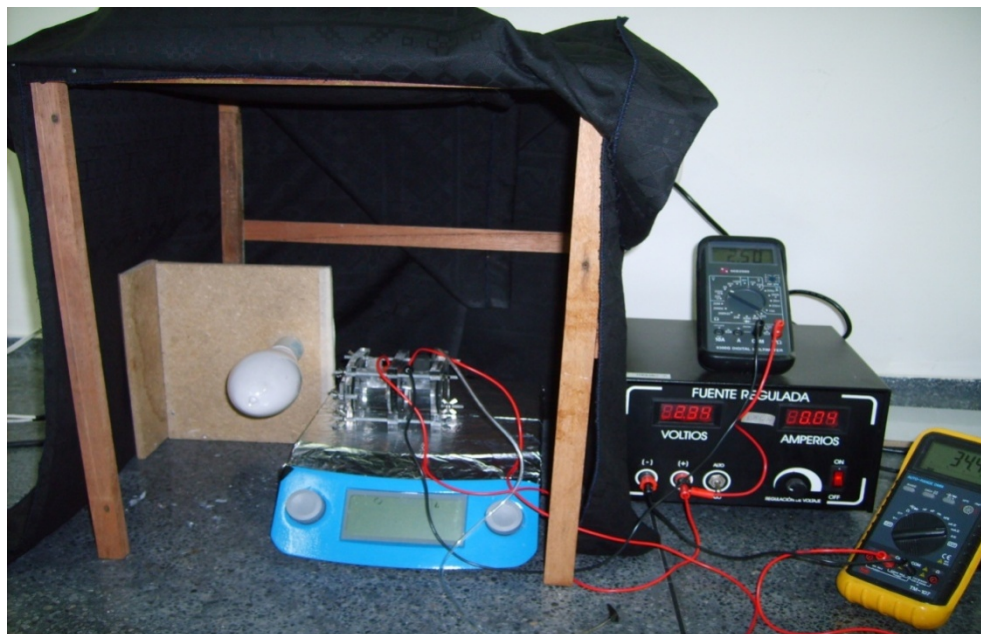
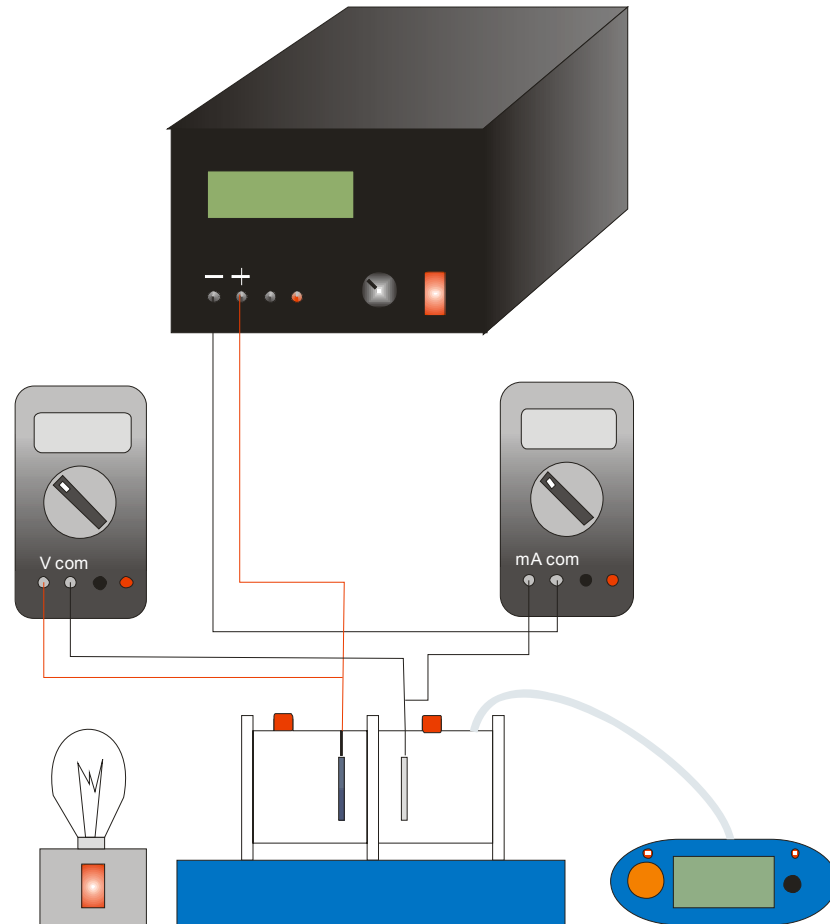
10. J. Rodríguez, R.J. Candal, J. Solís, W. Estrada, M.A. Blesa, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, en: M.A. Blesa, J. Blanco (Eds.), *Solar Safe Water: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, ByToner, La Plata (Argentina), 2005. Cap. 9, p. 129-146
11. P.V. Kamat, Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces, *Chem. Rev.* 93 (1993) 267-300.
12. G. Milczarek, A. Kasuya, S. Mamykin, T. Arai, K. Shinoda, K. Tohji, Optimization of a two-compartment photoelectrochemical cell for solar hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 919-926.
13. B. Yazici, G. Tatli, H. Galip, M. Erbil, Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 20 (1995) 957-965.
14. G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 89 (1995) 177-189.
15. N.-L. Wu, M.-S. Lee, Z.-J. Pon, J.-Z. Hsu, Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 277-280.
16. 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.

17. K. Lee, W.S. Nam, G.Y. Han, Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1: Parameter study, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 1343-1347.
18. S.G. Lee, S. Lee, H.-I. Lee, Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN^- as a hole scavenger, *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 173-181.
19. L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, D. Bernal Rodríguez, R. Gómez, G. del Angel, Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 247 (2006) 283-290.
20. J.L. Hernandez, N. M. Gómez, Diseño, construcción y evaluación de la una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrogeno, (2008).
21. L. C. Jácome, Y. Pardo, Evaluación e implementación de un sistema catódico en una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno a partir de aguas contaminadas con cianuro, (2008).
22. Sara A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia, Bárbara Loeb y Juan Rodríguez, FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.
23. Masaya Mitsuoka, 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
24. San Gi Lee, Sangwha Lee, Ho-In Lee, "photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN^- as o hole scavenger", *applied catalysis A: general* 207 (2001) 173-181.

- 25.**T. Ohmori. H. Mametsuka, E. Suzuki; “Photocatalytic Hydrogen evolution on InP suspension with inorganic sacrificial reducing agent” International Journal of Hydrogen Energy, 25 (2000) 953-955.
- 26.**J.A. Pedraza-Avella, P. Acevedo-Peña, J.E. Pedraza-Rosas, “Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO₂: An electrochemical approach”, Catalysis Today 133–135 (2008) 611–618.
- 27.**V. Reyes-Cruz I. Gonzalez M. T. Oropeza “Voltammetric evaluation of the electrode material on the oxidation of cyanide catalyzed by copper ions”, J Solid State Electrochem (2005) 9: 566–573
- 28.**Tissot P, Fragnie´re M (1994) J Appl Electrochem 24:509

ANEXOS

Anexo A. Montaje de la celda foto-electrolítica.



- **Ánodos**



Película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



Película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

- **Cátodo**



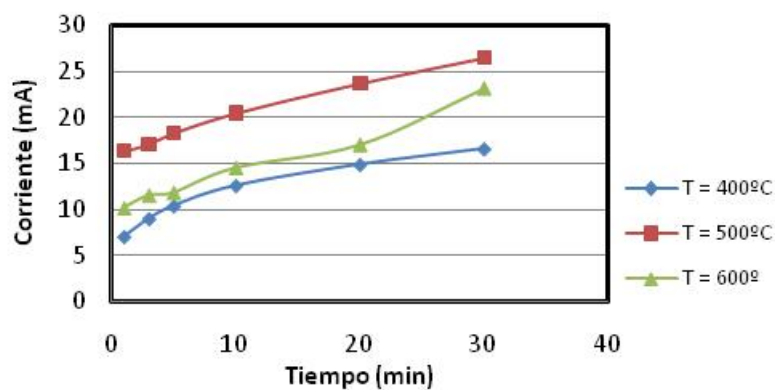
Plata

Anexo B. Efecto de la temperatura de calcinación de la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ en la electrolisis foto-asistida de agua.

ÁNODO	$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$		
CÁTODO	PLATA		
TEMPERATURA (°C)	400	500	600
CORRIENTE (mA)	7,042	16,31	10,12
	8,988	17,02	11,5
	10,39	18,22	11,78
	12,59	20,37	14,49
	14,88	23,6	16,98
	16,58	26,35	23,09

Tabla B. Efecto de la temperatura de calcinación para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

Grafica B. Actividad de la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ al variar la temperatura de calcinación.



Anexo C. Efecto de la distancia entre el cátodo y el ánodo en la electrolisis foto-asistida de agua.

	Ánodo	Cátodo		Ánodo	Cátodo		Ánodo	Cátodo
	7 cm			4,5 cm			2 cm	
Tiempo (min)	Corriente (mA)		Tiempo (min)	Corriente (mA)		Tiempo (min)	Corriente (mA)	
1	5,5		1	11,22		1	24,38	
3	5,462		3	11,52		3	25,95	
5	5,32		5	12,34		5	26,29	
10	5,87		10	12,39		10	26,37	
20	5,926		20	13,26		20	26,83	
30	5,945		30	13,86		30	26,84	
40	7,306		40	14,4		40	26,88	
50	7,718		50	14,9		50	26,34	
60	7,49		60	15,15		60	26,79	

Tabla C. Datos detallados de la influencia de la distancia entre el ánodo y el cátodo.

Anexo D. Efecto de la luz UV-VIS con la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ en la electrolisis foto-asistida de agua.

ÁNODO	$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$		
CÁTODO	Plata		
LUZ	1 bombilla	2 bombillas	Sin luz
Corriente	11,22	12,32	8, 2,72
	11,52	12,1	9,559
	12,34	12,41	10,18
	12,39	13,02	10,5
	13,26	14,09	10,3
	13,86	16	10,2
	14,4	16,95	10,05
	14,9	18,21	9,83
	15,15	19,21	9,5

Tabla D. Efecto de la luz al aumentar el número de bombillas en la electrolisis foto-asistida de agua.

Anexo E. Efecto de la agitación en el proceso de electrolisis de agua.

ÁNODO	ACERO INOXIDABLE AISI 304	
CÁTODO	PLATA	
CORRIENTE (mA)	CON AGITACIÓN (400 rpm)	SIN AGITACIÓN
	8,52	9,185
	8,72	9,379
	8,87	9,431
	9,2	9,58
	9,54	9,85
	10,49	10,9
	10,6	11,82

Tabla E. Comportamiento de la corriente cuando con y sin agitación.

Anexo F. Resultados del incremento de la corriente en la selección de la solución de final para las películas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$.

Ánodo: $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$			
Tiempo (min)	Concentración KOH (M)		
	0,1	0,2	0,3
	Corriente i (mA)		
1	8,646	17,75	18,216
2	9,499	18,81	20,151
5	12,08	23,29	21,222
10	13,21	23,41	22,104
20	14,58	23,97	22,428
30	14,99	24,22	23,058
40	16,88	24,75	24,246
50	17,28	25,11	24,345
60	17,92	27,17	24,471
69	18,41	28,71	24,732

Tabla F.1. Corrientes en la prueba de selección de KOH en la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

Ánodo: $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$			
Tiempo (min)	Concentración KOH (M)		
	0,1	0,2	0,3
	Corriente i (mA)		
1	6,03	11,34	18,14
2	8,94	12,97	18,57
5	10,82	13,28	19,81
10	11,91	13,36	21,03
20	12,69	16,46	21,11
30	13,14	17,22	21,42
40	13,18	17,53	22,24
50	13,69	18,01	22,59
60	14,72	18,43	22,98
69	14,83	18,95	24,17

Tabla F.2. Corrientes en la prueba de selección de KOH en la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

Ánodo: Bi₂FeNbO₇			
Tiempo (min)	Concentración 0.2 M KOH + CN⁻ (ppm)		
	100	200	300
	Corriente i (mA)		
1	16,65	8,23	11,48
2	16,8	8,56	12,54
5	20,16	12,78	13,57
10	22,45	15,96	15,89
20	22,53	18,87	16,18
30	22,84	22,31	16,83
40	24,44	24,34	18,15
50	25,31	26,39	18,33
60	25,76	27,19	18,36
69	25,97	29,8	18,44

Tabla F.3. Corrientes de la prueba para la selección de CN⁻ en la película de Bi₂FeNbO₇

Ánodo: Bi₂InNbO₇			
Tiempo (min)	Concentración 0.3 M KOH + CN⁻ (ppm)		
	100	200	300
	Corriente i (mA)		
1	17,48	8,35	5,97
2	17,56	10,2	8,05
5	18,23	13,02	8,97
10	18,66	15,32	15,24
20	18,89	16,18	17,9
30	19,37	18,3	19,4
40	19,58	19,4	20,18
50	20,37	20,28	21,68
60	21,82	23,78	22,57
69	22,69	24,93	23,15

Tabla F.4. Corrientes de la prueba para la selección de CN⁻ en la película Bi₂InNbO₇

Ánodo: Bi₂FeNbO₇			
Tiempo (min)	Concentración 0.2 M KOH + 200 ppm CN⁻ + KCl (M)		
	0.01	0.02	0.03
	Corriente i (mA)		
1	10,67	9,35	9,18
2	11,2	11,19	10,03
5	11,23	11,62	12,96
10	11,34	12,3	13,08
20	11,58	15,7	14,46
30	11,83	17,23	14,58
40	11,93	17,92	15,12
50	12,38	19,24	15,92
60	13,16	19,6	16,31
69	13,41	19,66	17,84

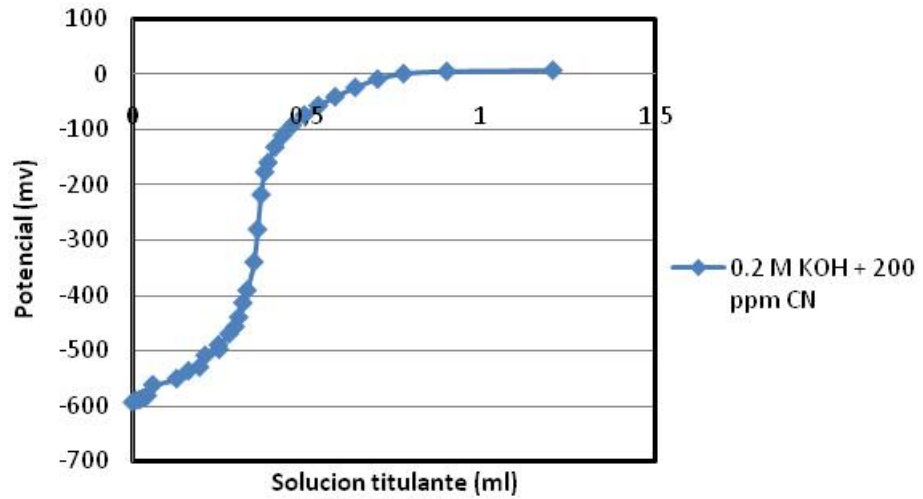
Tabla F.5. Corrientes de la prueba de selección de KCl para la película de Bi₂FeNbO₇

Ánodo: Bi₂InNbO₇			
Tiempo (min)	Concentración 0.2 M KOH + 200 ppm CN⁻ + KCl (M)		
	0.01	0.02	0.03
	Corriente i (mA)		
1	7,22	9,57	9,76
2	8,5	10,12	10,88
5	9,7	10,59	13,34
10	9,76	11,15	17,03
20	10,82	11,4	18,49
30	12,22	13,56	21,69
40	14,37	13,81	22,3
50	15,1	14,05	23,3
60	16,06	14,31	24,23
69	16,58	14,78	25,17

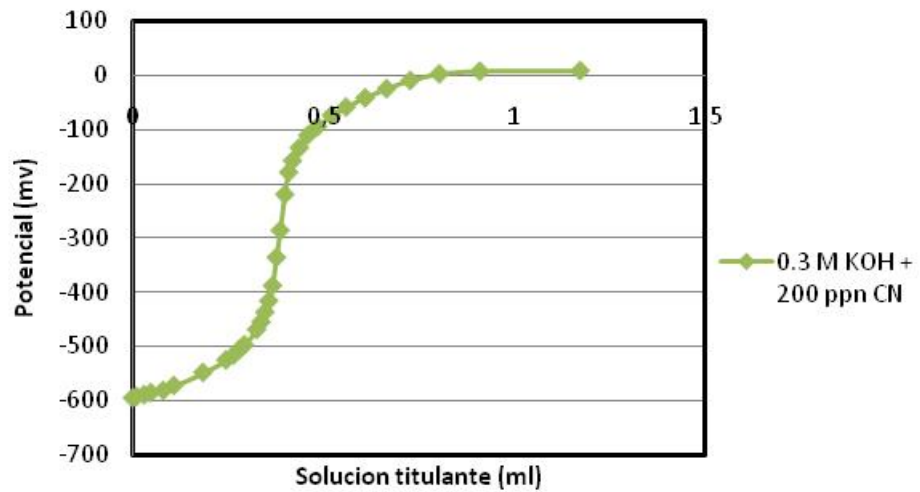
Tabla F.6. Corrientes de la prueba de selección de KCl para la película de Bi₂InNbO₇

Anexo G. Determinación potenciométrica de la concentración de cianuro en las pruebas finales para la evaluación de su oxidación.

Gráfica G.1. Prueba potenciométrica para la película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$



Gráfica G.2. Prueba potenciométrica para la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



En las tablas se reporta la concentración de cada uno de los experimentos de potenciometría realizados para determinar el promedio de la oxidación del cianuro en la solución.

1. 0,2 M KOH + 200 ppm CN (sin usar)			
# de exp	ppm	ml	mv
1	183,78	0,348	-341
2	203,35	0,326	-281
3	196,14	0,378	-287
Promedios	194,423333	0,35066667	-303
1. 0,2 M KOH + 200 ppm CN (con luz) 1. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	158,56	0,306	-274
2	154,95	0,294	-305
3	157,01	0,302	-299
Promedios	156,84	0,30066667	-292,666667
1. 0,2 M KOH + 200 ppm CN (con luz) 2. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	164,22	0,316	-288
2	169,88	0,444	-281
3	164,22	0,314	-298
Promedios	166,106667	0,358	-289
1. 0,2 M KOH + 200 ppm CN (sin luz) 1. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	183,78	0,354	-291
2	178,64	0,342	-305
3	179,67	0,34	-339
Promedios	180,696667	0,34533333	-311,666667

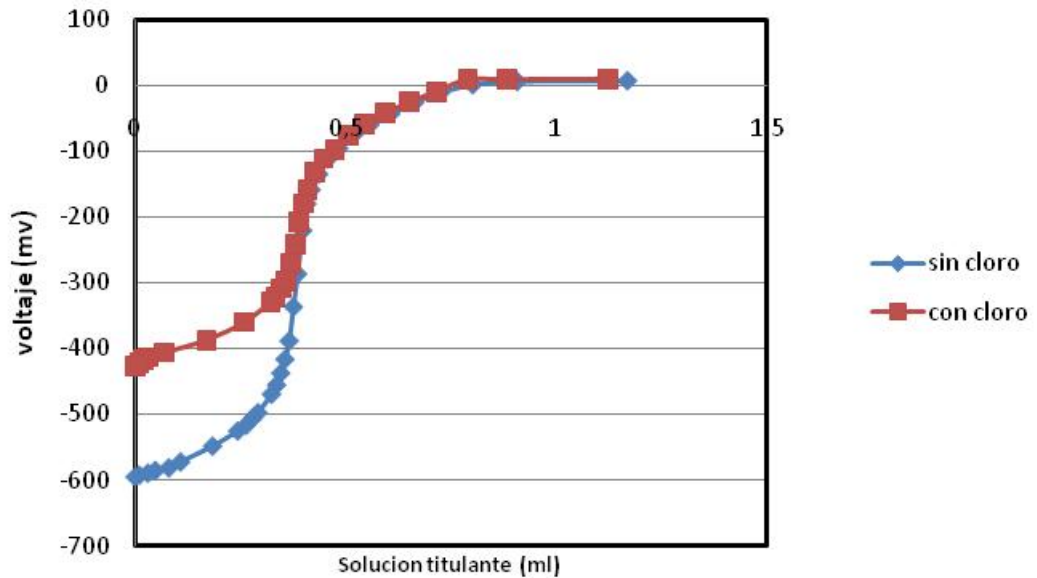
Tabla G.1. Resultados pruebas potenciométricas película $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN (sin usar) 1. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	198,71	0,376	-337
2	199,23	0,384	-308
3	199,74	0,382	-314
Promedios	199,226667	0,38066667	-319,666667
1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN (con luz) 1. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	150,91	0,33	-277
2	148,34	0,322	-237
3	149,88	0,32	-331
Promedios	149,71	0,324	-281,666667
1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN (con luz) 2. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	181,21	0,342	-391
2	181,18	0,34	-361
3	181,72	0,35	-297
Promedios	181,37	0,344	-349,666667
1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN (sin usar) 2. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	197,68	0,376	-336
2	198,2	0,382	-300
3	198,2	0,382	-292
Promedios	198,026667	0,38	-309,333333
1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN (sin luz) 2. 3h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	187,9	0,356	-340
2	185,84	0,354	-325
3	187,39	0,36	-303
Promedios	187,043333	0,35666667	-322,666667

Tabla G.2. Resultados pruebas potenciométricas película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

Anexo H. Determinación del efecto de los cloruros en las pruebas finales con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$.

Gráfica H.1. Prueba potenciométrica efecto de los cloruros para la película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN + 0,02 M KCl (sin usar) 1h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	205,41	0,398	-248
2	205,92	0,398	-245
3	205,16	0,398	-243
Promedios	205,496667	0,398	-245,333333
1. 0,3 M KOH + 200 ppm CN + 0,02 M KCl (con luz) 1h			
# de exp	ppm	ml	mv
1	195,11	0,374	-256
2	197,68	0,3	-242
3	198,77	0,362	-251
Promedios	197,186667	0,34533333	-249,666667

Tabla H.1. Resultados pruebas potenciométricas efecto de cloruros película $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

Anexo I. Determinación del flujo másico de hidrógeno para las películas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$.

$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

t (min)	Hidrógeno (ppm)
0	0
30	24
60	45
90	94
120	143
150	192
180	241

Tabla I.1. Concentración de hidrógeno producido usando la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

Para la cuantificación de hidrógeno fue necesario el cálculo de la pendiente de la recta que indica el incremento de la masa de hidrógeno a través del tiempo (3 horas), teniendo en cuenta que el volumen del gas es constante (15 ml).

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$m = \frac{\Delta \left[\left(\frac{\text{mgH}_2}{\text{Kg gas}} \right) \right]}{\Delta t \text{ (min)}}$$

$$m = \frac{192 \frac{\text{mgH}_2}{\text{Kg gas}} - 143 \frac{\text{mgH}_2}{\text{Kg gas}}}{150 \text{ min} - 120 \text{ min}}$$

$$m = 1.63 \frac{\frac{\text{mgH}_2}{\text{Kg gas}}}{\text{min}}$$

Teniendo en cuenta que la masa de hidrógeno en la solución gaseosa es mínima, es indispensable tener en cuenta la densidad del aire para el cálculo de flujo másico de hidrógeno.

$$\rho_{\text{aire}} = 1.1359 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{aire}} = 1.1359 \times 10^{-6} \frac{\text{Kg gas}}{\text{ml}}$$

$$\text{Flujo} = 1.63 \frac{\text{mgH}_2}{\text{min}} \times 1.1359 \times 10^{-6} \frac{\text{Kg gas}}{\text{ml}} \times 15\text{ml}$$

$$\text{Flujo} = 2.77 \times 10^{-5} \frac{\text{mgH}_2}{\text{min}}$$

Dado que generalmente estos datos son reportados en micromoles/ min, el flujo de molar de hidrógeno fue:

$$\text{Flujo} = 0.01385 \frac{\mu\text{mol H}_2}{\text{min}}$$

Bi₂InNbO₇

t (min)	Hidrogeno (ppm)
0	0
30	27
60	75
90	126
120	177
150	228
180	279

Tabla I.2. Concentración de hidrógeno producido usando la película de Bi₂InNbO₇

Nuevamente se realizó el cálculo de la pendiente de la recta que indica el incremento de la masa de hidrógeno a través del tiempo (3 horas), teniendo en cuenta que el volumen del gas es constante (15 ml).

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$m = \frac{\Delta[] \left(\frac{mgH_2}{Kg \text{ gas}} \right)}{\Delta t \text{ (min)}}$$

$$m = \frac{228 \frac{mgH_2}{Kg \text{ gas}} - 177 \frac{mgH_2}{Kg \text{ gas}}}{150 \text{ min} - 120 \text{ min}}$$

$$m = 1.7 \frac{\frac{mgH_2}{Kg \text{ gas}}}{\text{min}}$$

$$\rho_{\text{aire}} = 1.1359 \frac{Kg}{m^3}$$

$$\rho_{\text{aire}} = 1.1359 \times 10^{-6} \frac{Kg \text{ gas}}{ml}$$

$$\text{Flujo} = 1.7 \frac{\frac{mgH_2}{Kg \text{ gas}}}{\text{min}} \times 1.1359 \times 10^{-6} \frac{Kg \text{ gas}}{ml} \times 15ml$$

$$\text{Flujo} = 2.89 \times 10^{-5} \frac{mgH_2}{\text{min}}$$

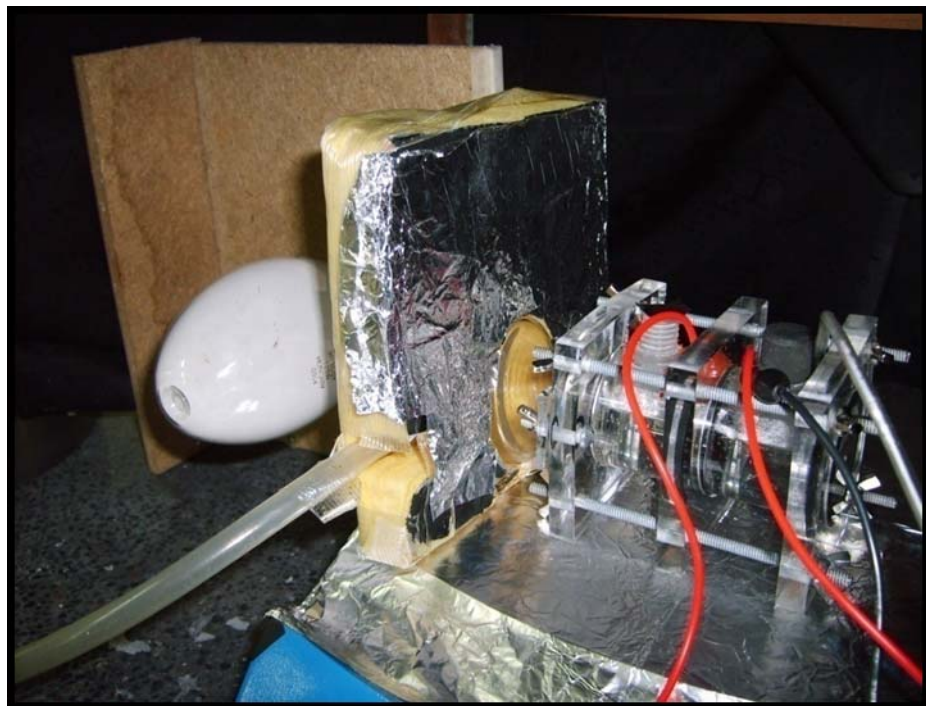
$$\text{Flujo} = 0.01448 \frac{\mu\text{mol } H_2}{\text{min}}$$

Anexo J. Especificaciones del equipo de detección de hidrógeno CROWCON M07237.

Detector CROWCON gas detection multigas modelo M07237 con un rango de 0-1000 ppm de H₂. Flujo de succión de 0.5-1 L/min.



Anexo K. Especificación del sistema de refrigeración



Anexo L. Resultados de las pruebas finales usando un cátodo de platino con una solución de KOH y KCN.

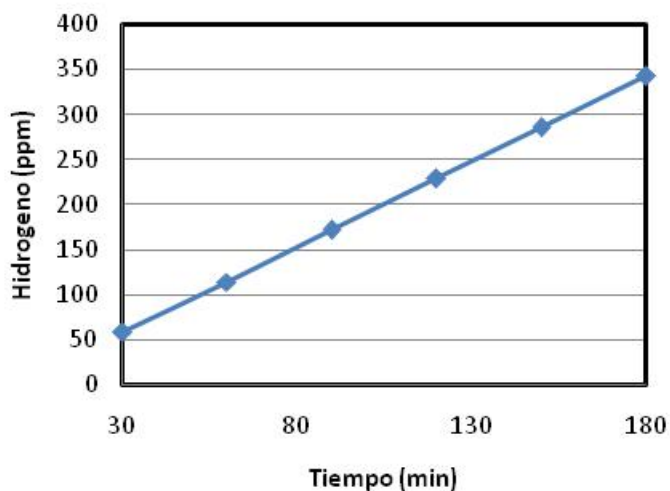
T (min)	i(mA)
1	25,08
3	25,19
5	25,63
10	27,68
20	28,97
30	30,38
40	30,83
50	32,48
60	33,11
70	34,12
80	36,29
90	38,35
100	41,56
110	43,59
120	44,03
130	44,56
140	44,04
150	43,93
160	43,09
170	42,1
180	41,03

Tabla L.1. Corrientes sensadas para la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

T (min)	H_2 (ppm)
30	58
60	114
90	172
120	229
150	286
180	343

Tabla L.2. Hidrógeno producido con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$

Gráfica L.1. Producción de hidrógeno con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



$$\text{Flujo} = 0.01618 \frac{\mu\text{mol H}_2}{\text{min}}$$

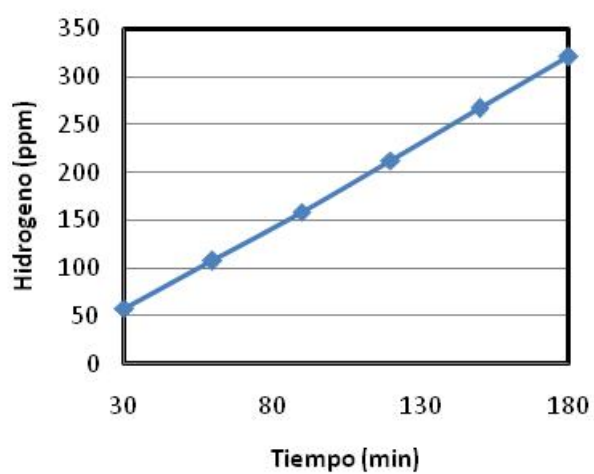
T (min)	i(mA)
1	29,8
3	30,3
5	30,5
10	30,6
20	31,3
30	32,5
40	33,9
50	35
60	36,3
70	37,2
80	37,4
90	36,5
100	35,6
110	34,8
120	34,7
130	34,7
140	34,5
150	34,1
160	33,8
170	33,5
180	32,9

Tabla L.3. Corrientes sensadas para la película de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$

T(min)	H ₂ (ppm)
30	58
60	108
90	159
120	213
150	267
180	321

Tabla L.4. Hidrógeno producido con la película de Bi₂FeNbO₇

Gráfica L.2. Producción de hidrógeno con la película de Bi₂FeNbO₇



$$Flujo = 0.01533 \frac{\mu mol H_2}{min}$$