

03073

1
29



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS
PROFESIONAL Y DE POSGRADO**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

***PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
FOTOELECTRODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOELECTRÓLISIS***

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR
(OPCIÓN FOTOTÉRMICA)**

PRESENTA

ING. LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO

**DIRECTOR DE TESIS: DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL
JUNIO DE 1998.**

266307

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTRODUCCIÓN	i
NOMENCLATURA	v
Capítulo 1 GENERALIDADES	

1.1 Descripción del Hidrógeno	1
1.2 Importancia del hidrógeno como combustible	2
1.2.1 Aplicaciones fijas	2
1.2.2 Aplicaciones móviles	3
1.2.3 Almacenamiento del hidrógeno	4
1.3 Producción de Hidrógeno	5
1.3.1 Basados en Hidrocarburos	5
1.3.2 Basados en fuentes renovables	5
1.3.2.1 Electrólisis	6
1.3.2.2 Hidrógeno de la biomasa	6

Capítulo 2 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO UTILIZANDO ENERGÍA SOLAR

2.1 Método Indirecto	8
2.1.1 Concentración solar	9
2.1.2 Conversión fotovoltaica	9
2.1.3 Conversión termoeléctrica y termiónica	10
2.2 Método Directo	10
2.2.1 Termólisis	10
2.2.2 Termoquímica	11
2.2.3 Fotobiológica	11
2.2.4 Foelectrólisis	12

Capítulo 3 FOTOELECTRÓLISIS MEDIANTE ELECTRODOS DE SEMICONDUCTOR

3.1 Principios de celdas fotoelectroquímicas	15
3.2 Interfase Semiconductor-Electrolito	17
3.2.1 Semiconductor	17

3.2.1	Semiconductor-Electrolito	19
3.2.3	Reacción de transferencia de carga bajo iluminación	22
3.3	Celda fotoelectrolítica	22
3.1.1	Requerimientos de operación eficiente de una CFE	23

Capitulo 4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1	Preparación de películas para elaborar fotoelectrodos	28
4.1.1	Preparación de polvos de CdS y ZnS	28
4.1.2	Preparación de películas por serigrafía	29
4.2	Medición de espesor de películas	31
4.3	Determinación de Resistividad, fotorrespuesta y fotocorriente	32
4.3.1	Resistividad y fotorrespuesta	32
4.3.2	Fotocorriente	33
4.4	Estructura y Morfología	34
4.4.1	Difracción de Rayos x	34
4.4.2	Microscopía de barrido electrónico	34
4.4.3	Microscopía de fuerza atómica	35
4.5	Propiedades ópticas	35
4.6	Potencial de banda plana	35
4.7	Determinación de Hidrógeno mediante Cromatografía de gases	36

Capitulo 5 RESULTADOS

5.1	Características eléctricas y de fotocorriente	42
5.1.1	Evaluación de Resistividad	42
5.1.2	Evaluación de Fotorrespuesta	43
5.1.3	Evaluación de Fotocorriente	45
5.2	Estructura y Morfología	49
5.2.1	Difracción de Rayos x	49
5.2.2	Microscopía de barrido electrónico	50
5.2.3	Microscopía de fuerza atómica	52

INDICE

5.3	Propiedades ópticas	53
5.4	Potencial de banda plana	55
5.5	Detección de Hidrógeno	56
5.6	Cronoamperometría	62
5.7	Cálculo de la eficiencia de la celda fotoelectrolítica	64

CONCLUSIONES	66
---------------------	----

APÉNDICES

A. Cálculo de la distribución espectral con AM1	68
--	----

B. Cálculo de la eficiencia teórica máxima	70
--	----

C. Cálculo de la brecha de banda	72
----------------------------------	----

D. Cálculo del potencial de banda plana	75
---	----

E. Obtención de la brecha de banda mediante reflectancia total	78
---	----

F. Calibración del fotodetector	80
---------------------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	81
---------------------	----

INTRODUCCIÓN

Las actuales fuentes de energía constituyen un grave riesgo para el entorno ecológico de nuestro planeta, ya que estas generan grandes cantidades de contaminantes, los cuales han causado graves problemas de contaminación. Con ello se han generado diversos problemas de tipo ecológico y climático, entre ellos podemos contar el calentamiento global de nuestro planeta por efecto invernadero en los polos, causado principalmente por las altas concentraciones del dióxido de carbono, el cuál es un producto de la operación de dichas fuentes de generación de energía.

Para la solución a estos problemas es necesario contar con fuentes de generación de energía que disminuyan la emisión de dichos contaminantes, y entre las más viables actualmente se encuentran las denominadas *Fuentes Alternas de Energía*. De ellas, la que actualmente ha alcanzado un desarrollo adecuado para su aplicación es la *Energía Solar*. Para el aprovechamiento de dicha energía es conveniente establecer tres principales formas de conversión, la primera denominada *conversión fototérmica*, la cuál se refiere a la transformación de la radiación solar a energía térmica, mediante el uso de un fluido de trabajo, empleando diversos tipos de dispositivos tales como colectores solares, concentradores solares etc.. La segunda forma de conversión se refiere a la *conversión fotovoltaica*, para lo cuál se emplean dispositivos denominados celdas solares, los que consisten en la unión de dos semiconductores, uno del tipo n y el otro tipo p. Dicha unión al ser iluminada con la radiación solar provoca el fenómeno denominado conversión fotovoltaica, el cuál consiste en generar un flujo de electrones mediante la incidencia de fotones en estos dos materiales. Un tercer tipo esta constituido por la conversión de la radiación solar en energía química. Dicha transformación se denomina *conversión fotoquímica* y esta consiste en realizar una reacción química promovida por la incidencia de radiación solar. Durante la década de los ochentas diversos grupos de investigación desarrollaron diversos dispositivos que realizan este tipo de conversión, los cuales se denominan celdas fotoelectroquímicas. En estos dispositivos la reacción de transformación se realiza en la interfase de un semiconductor y un electrolito, la cuál se ilumina con un flujo de radiación solar.

Una fuente alternativa de energía de nula contaminación ambiental lo constituye las denominadas *celdas de combustible*. Para su operación se emplea al hidrógeno y una mezcla de aire/oxígeno, para que de esta manera se promueva la formación del agua y la liberación de energía eléctrica de esta reacción. La eficiencia de conversión en este tipo de dispositivos es muy alto, cerca del 60-70%, permitiéndose una conversión mayor que las fuentes de energía tradicionales. Además de que este proceso se realiza de manera limpia, es decir sin emitir productos contaminantes al medio ambiente.

El primer científico en identificar el hidrógeno que es un gas invisible, inoloro e insípido fue el inglés Henry Cavendish quien en 1776, descubrió que los vapores que se desprendían al hacer reaccionar un ácido con un metal eran mucho más ligeros que el aire. Después de un concienzudo análisis del fenómeno, pudo explicar en 1781 lo que también habían observado otros investigadores, aunque sin estudiarlo más de cerca: al quemar el gas en presencia de oxígeno aparece agua. Muy justamente el químico Antoin de Lavoisier lo bautizó con el nombre de hidrogene, generador de agua. Su primera aplicación práctica vino poco después, cuando en 1783 el también francés Jaques-Alexandre-Cesar Charles

INTRODUCCIÓN

llenó de hidrógeno un globo de 5 metros de diámetro, que desde el campo Marte parisino partió rumbo a la campiña, en la que se internó 25 Kilómetros.

Hoy en día, la industria consume 350,000 millones de metros cúbicos anuales de hidrógeno, principalmente en la síntesis de amoniaco para fertilizantes (2000m³ por tonelada de NH₃), para producción de metanol (210 m³ por tonelada de CH₃OH), para hidrotratamientos de nafta, como materia prima en la fabricación de sustancias orgánicas para el sector alimentario, como agente reductor en la metalurgia y la petroquímica, como aislante térmico en generadores, como combustible para los sopletes oxídricos y para muchos otros procesos químicos y metalúrgicos.

La demanda de hidrógeno creció entre 1970 y 1987 a una razón aproximada de 5.5%*. Existe un gran aumento en la demanda de hidrógeno en programas de desarrollo de diferentes naciones como en Estados Unidos (Padro Gregoire C.E. (1996)) y Japón (Mitsugi C. *et al* (1998)), debido a cambios regulatorios ambientales. Sin embargo, los costos de fabricación todavía son elevados. Al igual que la electricidad, se trata de un portador de energía secundario, que ha de ser producido a costa de un gasto energético equivalente.

Los combustibles de origen fósil constituyen una fuente de generación de energía imprescindible en estos tiempos, ya que la mayoría de la industria a nivel mundial emplea procesos fuertemente dependientes de estos. El uso de ellos ha provocado diversos problemas del tipo ecológico a nuestro planeta. Basta decir que los productos generados por la combustión de ellos en los diversos tipos de máquinas esta formado por el CO₂, como el principal. Las altas concentraciones de este gas en la atmósfera han provocado el fenómeno denominado calentamiento global del planeta, y el cuál consiste en la alteración climatológica de nuestro planeta por el efecto invernadero, provocado en los polos norte y sur de la tierra. Dichos cambios han causado que la temperatura de nuestro planeta se incremente, algunos grados, lo que incide en cambios climatológicos importantes en diversas regiones del mundo.

Para revertir los problemas anteriores es necesario utilizar métodos económicos y de nula contaminación. Para ello será necesario la sustitución de los combustibles fósiles por hidrógeno empleando métodos de producción en masa, baratos y adaptados a las fuentes renovables. La manipulación en el futuro de millones de metros cúbicos de éste gas altamente inflamable, tanto en su transporte como en su aplicación, no debería plantear mayores problemas de seguridad que los involucrados en el gas natural. De hecho las industrias que utilizan hidrógeno como materia prima, han desarrollado los sistemas precisos para minimizar los riesgos, evitándose con ello tragedias como la sucedida en el Hindenburg. El hidrógeno no es más peligroso o explosivo que la gasolina o el queroseno, aunque a diferencia de estos combustibles cuando hay una fuga ni se ve ni se huele. En cambio, su volatilidad hace que se disipe en el aire enseguida, excepto que el escape tenga lugar repentinamente, en cuyo caso el hidrógeno explota por sí solo. La razón es que su expansión brusca, al contrario de lo que sucede con otros gases, produce calor lo que

* Asociación Americana de Hidrógeno

INTRODUCCIÓN

provoca la autoignición. En cualquier caso, tomando las precauciones necesarias sobre todo en locales cerrados, tales accidentes no deberían ser más frecuentes que los que ocurren con las garrafas de butano.

En perfecta simbiosis con las energías renovables, el hidrógeno reúne las condiciones óptimas para tomar el relevo a los combustibles fósiles, y además en un corto plazo. Ya era afirmado por Julio Verne en 1870, cuando el petróleo apenas se conocía y la electricidad sólo fluía en los laboratorios, explicando así su particular visión del futuro energético en la humanidad, poniéndola en boca del ingeniero americano Cyrius Harding, personaje suyo en la novela *La Isla Misteriosa*: "Llegará el día en que el agua sirva de combustible. El hidrógeno y el oxígeno, serán una fuente inagotable de luz y calor; y desplegarán una fuerza mucho mayor de la que posee el carbón. Las bodegas de los buques y los tender de las locomotoras llevarán en vez de carbón, estos dos gases condensados, que arderán en las calderas produciendo un calor enorme, y en nuestras casas también calentaremos con agua cuando se agoten las minas de carbón del futuro."

Así mismo el hidrógeno puede ser generado a través de energías renovables mediante el proceso de la *fotoelectrólisis* usando como fuente de energía la luz solar. La fotoelectrólisis utiliza la acción de absorción de un fotoelectrodo, inmerso en un electrolito, el cual se va a disociar en forma de hidrógeno y oxígeno debido a la corriente producida por dicho fotoelectrodo, generalmente los fotoelectrodos son materiales semiconductores con características ópticas eficientes para la utilización del espectro solar.

Para llevar a cabo este proceso es necesario contar con diversos tipos de materiales semiconductores, con los cuales es posible la construcción de fotoelectrodos.

El objetivo del trabajo de tesis es la preparación y caracterización de fotoelectrodos modificados en su superficie, los cuales son utilizados para llevar a cabo la *fotoelectrólisis* del agua. Para llevar a cabo dicho objetivo es necesario cumplir con los siguientes objetivos particulares:

- La preparación de polvos de semiconductor será llevada a cabo por precipitación, empleando como técnica de elaboración de las películas semiconductoras, la serigrafía y sinterizado. Así mismo la preparación de los fotoelectrodos se llevara a cabo en substratos de acero inoxidable y vidrio, con el fin e determinar las propiedades del fotoelectrodo.
- La caracterización de los fotoelectrodos sobre substrato de vidrio, será realizada por diferentes métodos, con el fin de obtener, su espesor, resistividad, fotorrespuesta, estructura y morfología así como su brecha de banda.
- La caracterización de los fotoelectrodos sobre substrato de acero inoxidable, será llevada a cabo por métodos fotoelectroquímicos, para obtener su fotocorriente, potencial de banda plana y estabilidad.
- Se determinará si los fotoelectrodos son capaces de producir hidrógeno, utilizando un cromatógrafo de gases para su detección, se calculara cualitativamente la cantidad de hidrógeno producido así como la eficiencia de la celda.

INTRODUCCIÓN

El trabajo realizado con este propósito será descrito a continuación; en el capítulo 1, se hace una descripción de las características y propiedades del hidrógeno, así como de sus aplicaciones como combustible, las maneras de almacenarlo y las formas de producirlo. En el capítulo 2, se discuten las diferentes formas de producción de hidrógeno, utilizando a la energía solar, así mismo se describe el objetivo central de este trabajo, la *fotoelectrólisis* del agua. En el capítulo 3 se aborda de una manera teórica el tema de la fotoelectrólisis utilizando semiconductores. En el se discute la conveniencia del estudio de la interfase semiconductor-electrolito, así como los requerimientos teóricos para que dicho proceso ocurra. Se realiza una descripción de algunos dispositivos que emplean estos procesos, tales como las celdas fotoelectroquímicas, etc. En el capítulo 4, se describe la parte experimental del presente trabajo de tesis, que consiste en una descripción de la preparación de películas y fotoelectrodos, así como la explicación de los equipos y métodos utilizados para la caracterización de los materiales empleados. En el capítulo 5, se muestran los resultados más importantes obtenidas durante la realización de este trabajo. Por último se discuten las conclusiones de este trabajo de tesis.

Referencias

Mitsugi C., A. Harumi, and F. Kenzo, WE-NET: Japanese Hydrogen Program, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, 159 (1998),

Padro Gregoire C.E., The Hydrogen Program of the United States, *U.S. Department of Energy*, January (1996).

La siguiente lista muestra la nomenclatura utilizada en los cinco capítulos de este trabajo de tesis

A	Peso de la substancia real o reducida (gr/grmol)
C	Capacitancia (uF/cm ²)
C _H	Capacitancia en el electrolito cerca de la superficie (uF/cm ²)
C _{sc}	Capacitancia en la región de agotamiento (uF/cm ²)
CFE	Celda fotoelectroquímica
D	Cámara de ionización
e	Carga del elemento (coulombs)
E	Energía del fotón (eV)
E _c	Banda de conducción (eV)
ECS	Electrodo de calomel saturado
E _F	Nivel de Fermi (eV)
_n E* _F	Nivel de Fermi portadores mayoritarios (eV)
_p E* _F	Nivel de Fermi portadores minoritarios (eV)
E _g	Banda prohibida (eV)
E _F Redox I	Nivel de Fermi en el electrolito I
E _F Redox II	Nivel de Fermi en el electrolito II
$E_{\frac{ox}{Red}}$	Potencial de óxido-reducción (V)
E _v	Banda de valencia (eV)
F	Constante de Faraday igual a 9.65 e 4 coulombs/mol e ⁻
FV	Panel fotovoltaico
I	Corriente producida en la celda fotoelectrolítica (Amp)
k	Constante de Boltzmann = 1.3806 x 10 ⁻²³ (j/K)
kT/e	Voltaje térmico igual a 0.0259V a 300 K
L	Separación entre contactos (cm)
m	Pendiente de la curva C ² vs V
M	Masa de hidrógeno producido (µg/cm ²)
n	# de moles de e ⁻ requeridos para reducir un mol e ⁻
nEd	Potencial de descomposición anódica (V)
Ni	Concentración de iones aceptores o donadores (cm ⁻³)
N.H.E.	Potencial Redox normal estándar de hidrógeno H ⁺ /H ² (V)
Ox	Reacción de oxidación
Pe	Potencia de entrada de la celda (mW/cm ²)
pEd	Potencial de descomposición catódica (V)
Ps	Potencia de salida de la celda (mW/cm ²)
RCE	Región de Carga Espacial (nm)
R	Reflectancia total (%)
Re	Resistencia (Ohms)
R _□	Resistencia de cuadro (Ohms)
Red	Reacción de reducción
Redox	Reacción de óxido reducción (V)
S	Fotosensibilizador
t	Espesor de la película (cm)

NOMENCLATURA

T	Temperatura (K)
U _e	Potencial del electrodo (eV)
U _{fb}	Potencial de banda plana (V)
V	Potencial aplicado (V)
V _B	Doblamiento de banda (eV)
V _H	Caída de potencial en la capa de Helmholtz (V)
W	Longitud de los contactos (cm)
z	Paso de carga a través de la celda (coulombs)
ϵ	Constante dieléctrica del semiconductor (F/cm)
ϵ_0	Permitividad del vacío = 8.85×10^{-14} F/cm
η	Eficiencia de la celda (%)
θ	Angulo (grados)
λ	Longitud de onda (nm)
ρ	Resistividad (kohms-cm)
σ	Conductividad eléctrica (1/kohms-cm)
Φ_{El}	Función de trabajo del electrolito (V)
Φ_{SC}	Función de trabajo (eV)
χ	Afinidad electrónica (eV)
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔE_F	Diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de corte de los portadores mayoritarios del semiconductor (eV)
dR/ d λ	Derivada de R con respecto a λ



GENERALIDADES

1.1 Descripción del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más ligero de la naturaleza, así como el más abundante en el universo, totalizando más del 70%. Se halla en las estrellas jóvenes, en polvo interestelar y en las enormes nubes de gas suspendidas en el espacio, pero la mayor parte de él, se encuentra formando diversos compuestos químicos. Presenta muy baja solubilidad en líquidos, pero una alta solubilidad en metales, especialmente en paladio. En su forma atómica puede solubilizarse en metales dando lugar a compuestos con relación estequiométrica del tipo de aleaciones, o no estequiométrica del tipo de hidruros. Es incoloro e inodoro, con un peso molecular de 2.016. Es un combustible con un alto contenido energético, que proporciona 28.6696 kcal por cada gramo, frente a 11.953 kcal/gr del gas natural, 10.780 kcal/gr de la gasolina, 10.932Kcal/gr del butano y 10.0792 Kcal/gr del propano (Perry *et al* (1992)). Es el tercer elemento más común después del oxígeno y el silicio, como hidrógeno libre se le puede hallar en las emisiones volcánicas, en el gas natural y en la estructura de ciertas rocas, pero como elemento químicamente combinado se halla presente en el agua (que es el elemento más abundante). Cerca del 10% del cuerpo humano consiste de hidrógeno.

Algunos de los inconvenientes que manifiesta para ser usado como combustible son, su alta inflamabilidad y su baja densidad, lo que dificulta su almacenamiento, pero estos son problemas técnicos menores en comparación con todas las virtudes que posee, y la principal su alto contenido energético. Algunas de las principales características físicas y químicas se muestran en la siguiente Tabla.

Tabla 1.1.1. Propiedades físicas y químicas del hidrógeno

0. Símbolo químico	H
1. Estructura electrónica	S ¹
2. Radio covalente	0.37 A° (He = 0.93 A°)
3. Electronegatividad (Pauling)	2.1
4. Calor específico	(C _p) 3.44 Cal/gr.
	(C _v) 2.46Cal/gr
	(C _p /C _v) 1.40Cal/gr
5. Densidad de gas	(°C, 1Atm) 0.0899 gr/lit
6. Gravedad específica del gas	(aire-1.0) 0.0695 gr/lit.
7. Constante de difusión del gas puro	(°C, 1atm) 0.61cm ² /seg
8. Punto de ebullición	-252.7°C
9. Temperatura de autoignicion	580°C
10. Limites de inflamabilidad en aire	4 - 75% Vol.
11. Presión crítica	12.8 Atm.
12. Gravedad especifica (aire =1)	0.069

1.2 Importancia del hidrógeno como combustible

El hidrógeno es extensamente usado en química, alimentos y en la industria del combustible. Muchas plantas generadoras de electricidad son enfriadas mediante hidrógeno en forma de gas, porque éste provee el mayor calor específico. Sin embargo, la utilidad de este como combustible fue evidente a mediados de los cincuentas, cuando se empleó por vez primera para operar una celda de combustible en naves espaciales*. Actualmente, es posible utilizarlo como combustible en algunos prototipos de automóviles desarrollados en países como Estados Unidos, Alemania y Canadá. Se estima que, en Estados Unidos se podría hacer una transición hacia el hidrógeno como combustible para el año 2010. Usando una pequeña área de nuestra tierra, podemos manufacturar suficiente hidrógeno-solar para suministrar los requerimientos de energía totales de E.U.A (Padro Gregoire C.E. (1996)).

Es importante destacar que la combustión de hidrocarburos para la generación de energía es un proceso poco eficiente y altamente contaminante. Con lo cuál, reducimos drásticamente las reservas de estos, negando con ello, que las próximas generaciones tengan la oportunidad de usar dichas reservas fósiles en la producción de diversos productos, tales como diamantes, productos de fibra de carbono que son más fuertes que el acero y un sin número de nuevos productos*

Debido a que este gas puede ser utilizado en diversos dispositivos como fuente de energía, se ha realizado una división en dos tipos de categorías: las aplicaciones fijas y aplicaciones móviles.

1.2.1 Aplicaciones fijas.

Las aplicaciones fijas del hidrógeno son aquellas en donde el abastecimiento del hidrógeno es realizado a un lugar inmóvil, por ejemplo en la generación de electricidad mediante hidrógeno, existiendo varias opciones como, las turbinas de gas, el ciclo combinado de gas y las plantas de vapor de agua. Las plantas que son operadas con gas natural, no tendrían problemas fundamentales asociados con el uso del hidrógeno. En estas es posible alcanzar altas eficiencias; más del 50% en términos de energía eléctrica y un 80-85% en el caso de cogeneración de calor y electricidad. El tiempo de vida de estas plantas debería ser incrementado por el uso del hidrógeno; y la contaminación limitada a solo óxidos de nitrógeno (Barra (1994)).

Un camino futuro y posiblemente más conveniente para generar electricidad, es el ofrecido mediante generadores de vapor basados en una combustión hidrógeno-oxígeno. Los generadores de vapor de hidrógeno-oxígeno, podrían reemplazar las reservas de hilado, haciendo posible que las estaciones convencionales operen a su máxima capacidad. Como una consecuencia, la producción de electricidad basada en el hidrógeno y el oxígeno es significativa, no solo por la producción de energía, sino también en términos de mayor eficiencia en el uso de sistemas generadores de electricidad. Principalmente en Alemania y

* Asociación Americana de Hidrógeno

Japón se está trabajando sobre éste tema, tratando de identificar los mejores caminos para controlar la combustión, y aplicar esto a la generación de grandes picos de electricidad.

Con respecto a la investigación realizada para el desarrollo de nuevas plantas se han realizado grandes avances en este sentido, por ejemplo la compañía Fichtner ha construido una planta piloto de 70MW, la cuál ha sido ya patentada (NREL (1996)).

Una tecnología para producir electricidad que está bien encaminada a la comercialización utilizando hidrógeno y oxígeno como combustible, es la celda de combustible. Existiendo cinco tipos de celdas de combustible: alcalina, membrana intercambiadora de polímero, ácido fosfórico, carbonato fundido, y óxido sólido (Barra (1994)). Cada tipo de celda, tiene características únicas de temperatura de operación y requerimientos de pureza de hidrógeno y oxígeno, rango óptimo de tamaño y equipo periférico necesario (el cual también depende de la pureza del hidrógeno y oxígeno a utilizar). Muchas plantas basadas en la tecnología del ácido fosfórico, han sido construidas en varios países, con ordenes de magnitud de MW's de potencia. Estas plantas pueden tener arriba de un 50% de eficiencia (en términos de energía eléctrica) cuando operan con hidrógeno puro, y más del 70% si el calor es recuperado.

Las celdas de combustible alcalinas, operando con oxígeno pueden tener una eficiencia de más del 60%. Se tiene la expectativa de que las celdas de combustible de óxido sólido tengan una eficiencia eléctrica alrededor del 50% y una eficiencia mayor del 90% cuando el calor sea recuperado.

Las celdas de combustible operan silenciosamente y pueden ser escaladas a pequeñas capacidades (menores de 50kW) con una economía razonable. Estas celdas de combustible deberían proveer flexibilidad y eficiencia en la conversión de hidrógeno a electricidad.

1.2.2 Aplicaciones móviles.

Las aplicaciones móviles del hidrógeno, incluyen el abastecimiento a transportación terrestre, espacial, aviación, y otros sectores.

Las aplicaciones en la transportación terrestre pueden ser clasificadas de acuerdo al tamaño del vehículo (camiones de carga, autobuses de pasajeros, ó carros); y al tipo de tracción usada (motores eléctricos alimentados por celdas de combustible ó motores de combustión interna). Los vehículos eléctricos con celdas de combustible e hidrógeno tienen cero emisiones de contaminantes. Los vehículos convencionales modificados, que utilizan hidrógeno como combustible presentan niveles de emisiones cercanos a cero con relación a todos los contaminantes excepto los óxidos de nitrógeno. Estos últimos puede ser reducido significativamente por medio de un adecuado control de la combustión, por ejemplo, disminuyendo la temperatura en la cámara de combustión.

Un vehículo con hidrógeno tiene grandes ventajas sobre un vehículo de batería eléctrica, porque la energía puede ser almacenada más efectivamente como hidrógeno que como electricidad en una batería.

Tanto la densidad de energía como la potencia motriz, son significativamente más altas con el hidrógeno. Además, el tiempo que se tarda en abastecer de hidrógeno es menor que el tiempo que se toma recargar una batería. Por último, los tanques para almacenar hidrógeno

tienen una vida física calculada en varias décadas, en comparación a los pocos años previstos para la mayoría de las baterías.

Sin embargo, el mayor reto técnico para la introducción de vehículos de hidrógeno en el sector de transporte, es el almacenaje y la infraestructura. De hecho, debido a la baja densidad del hidrógeno es bastante difícil almacenarlo en cantidades suficientes por largo tiempo. Actualmente se realizan grandes esfuerzos y altas inversiones económicas por parte de diversas compañías, tales como BMW, Daimler-Benz y Mazda para mejorar los sistemas de almacenamiento. En cualquier caso, el almacenaje y la infraestructura son problemas menores cuando se considera o se piensa en los problemas del transporte en las ciudades.

Diversos estudios se han realizado utilizando autobuses de transportación terrestre, utilizando hidrógeno como combustible, basados en motores eléctricos y celdas de combustible ó utilizando motores convencionales. Esfuerzos notables, en este sentido lo realizan compañías tales como: "Ballard Power Systems" en Canadá, Daimler-Benz, BMW, Ansaldo, Mana, Linde, De Nora y ENEA (NREL (1996)).

1.2.3 Almacenamiento del hidrogeno.

El almacenamiento del hidrógeno puede realizarse por diversos métodos, entre los que destacan:

a) *Gas.* El almacenaje y transportación de un gas comprimido ha sido extensamente utilizados por más de 100 años. Los materiales para los contenedores usados en el almacenaje son acero blando, aluminio y compuestos. Las presiones comunes de almacenamiento son de 3,000 a 10,000 PSI

b) *Líquido.* El hidrógeno refrigerado por debajo de su punto de ebullición de -252.7°C permite un almacenaje como un líquido criogénico. El almacenaje criogénico del hidrógeno permite embarques regulares y comerciales por medio de camiones y trenes. Muchos procesos comerciales como fabricación de vidrio, bronceado, hidrogenación de alimento, etc. , han servido para el uso de hidrógeno líquido. El hidrógeno líquido ha facilitado el programa de exploración espacial a los E.U.A.

c) *Slush.* Si el hidrógeno líquido es sometido a vacío, éste se evaporará con el subsecuente enfriamiento de la masa líquida que causará que la temperatura caiga por debajo del punto de congelación -259.2°C . Esta mezcla de hidrógeno sólido y líquido es llamada "slush" y provee un almacenamiento más denso del hidrógeno, que en forma líquida.

d) *Metales hídruros.* El sistema de metales hídruros almacena hidrógeno en los espacios interatómicos de un metal granular. Varios metales pueden ser usados, donde el hidrógeno es liberado por medio de calor

El almacenamiento de hidrógeno también presenta algunos inconvenientes no relacionados directamente con la seguridad. El primero es que, a pesar de su alto contenido energético por unidad de peso, al ser el elemento más ligero de la naturaleza necesita mucho más

volumen. Así, un depósito para almacenar hidrógeno líquido con un potencial energético equivalente a 40 litros de gasolina, debe tener 400 litros de capacidad (NREL (1996)).

1.3 Producción de hidrógeno.

El hidrógeno puede ser producido por diferentes vías y por una gran variedad de tecnologías, existiendo dos principales categorías; las basadas en hidrocarburos y las basadas en fuentes renovables. A continuación se describe cada una de ellas.

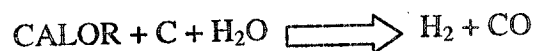
1.3.1 Basada en hidrocarburos.

Las tecnologías basadas en hidrocarburos para la producción de hidrógeno dominan el mercado industrial con un estimado del 97% ó más, donde algunas de ellas son sumamente contaminantes. Cerca de tres cuartas partes del hidrógeno industrial producido en el mundo se obtiene del gas natural, haciéndolo reaccionar con vapor de agua a 750°C, en presencia de un catalizador de níquel. Otro 25% se fabrica con métodos similares, a partir de gases procedentes del refinado del petróleo o del carbón (Barra (1994)).

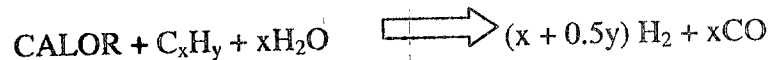
Método químico: Cualquier elemento metálico que es menos noble que el hidrógeno desplazará al hidrógeno del agua. Una muy conocida reacción se da entre un metal activo como sodio ó potasio y agua. :



Otra reacción que ha sido practicada aproximadamente desde 1800 para producir hidrógeno es la basada en un donador de carbón y agua :



Desde el descubrimiento de los hidrocarburos tales como el aceite, y gas natural; el hidrógeno se ha producido en grandes cantidades por reacción de vapor de agua con hidrocarburos del petróleo:



1.3.2 Basadas en fuentes renovables.

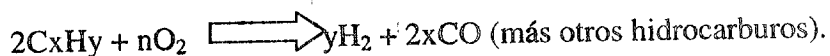
Existen diferentes métodos de producción de hidrógeno sin la utilización de hidrocarburos, los cuales van ganando importancia en el mundo debido a las bajas emisiones de contaminantes. Estos métodos serán descritos a continuación: la electrólisis, la biomasa y la energía solar.

1.3.2.1 *Electrólisis*

La electrólisis, que también posee la ventaja, frente a los métodos tradicionales, de producir hidrógeno puro, consiste en una sencilla reacción que tiene lugar en una celda llena de agua en la que se han disuelto ciertas sales para hacerla conductora. Haciendo pasar una corriente continua con un voltaje de 1.23V, entre dos electrodos en forma de placa sumergidos en la cuba, los electrones se pegan a los átomos de hidrógeno, que al adquirir mayor energía rompen la unión molecular del agua y escapan, en forma de gas, hacia el cátodo. El resto de la molécula de agua, un hidroxilo (OH^-) cargado negativamente, emigra hacia el otro electrodo, el ánodo, donde estos iones se combinan de dos en dos para dar de nuevo una molécula de agua y un átomo de oxígeno libre, que escapa en forma de gas. En el proceso electrolítico se han formado dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno a partir de una molécula de agua. Volviendo a combinar los dos elementos se forma un combustible gaseoso, que al quemarlo, vuelve a dar agua, reacción en la que se libera tanta energía, como previamente se había invertido en romper la molécula de agua (Ohta *et al* (1979)). La elegancia y limpieza en éste sistema para obtener hidrógeno, no tiene competencia, en donde se prueban electrodos de mayor superficie, hechos con materiales catalíticos, para mejorar la transferencia de electrones, así como soluciones electrolíticas más conductoras. También, se intenta perfeccionar las características de la membrana que, dispuesta en la celda entre los dos electrodos, impide que se mezclen los gases una vez producidos. Es muy importante que dicha membrana entorpezca lo menos posible el intercambio de iones dentro de la celda, pero al mismo tiempo que sea perfectamente impermeable a los gases. En las celdas convencionales, la electrólisis tiene lugar a temperaturas entre los 15 y como máximo 90°C. En las celdas más recientes, la temperatura oscila entre los 120 y 350°C, lo que permite cubrir parte de la energía requerida con fuentes más baratas. Su gran desventaja es el bajo rendimiento del proceso, un 70%, a lo que hay que añadir las pérdidas de energía producidas en la generación de la electricidad (el rendimiento de las centrales térmicas y nucleares es del 35%) por eso solo se aplica cuando existen grandes reservas hidráulicas

1.3.2.2 *Producción de hidrógeno por biomasa.*

El hidrógeno, puede ser también producido en una forma no electroquímica, por medio de la gasificación de materiales de biomasa tales como residuos de árboles y de agricultura, desperdicios urbanos, astillas de madera, etc. La reacción básica es:



El gas obtenido consiste mayormente en hidrógeno, metano y monóxido de carbono. El metano puede ser convertido en hidrógeno y monóxido de carbono, de éste modo se obtiene la citada reacción (Ohta *et al* (1979)). Este gas puede usarse en una gran variedad de propósitos: por ejemplo, como combustible local. Es posible remover el monóxido de

carbono para quedarse con el hidrógeno puro. En algunas plantas piloto a escala y laboratorios, se ha experimentado con la biomasa gasificada. Algunos gasificados desarrollados en la producción de metanol, son convenientes para la producción de hidrógeno. Todo el equipo y herramientas requeridas para convertir el hidrógeno, monóxido de carbono y mezclas de metano, se encuentran ya desarrolladas.

Así, podemos concluir que la producción de hidrógeno, a partir de la biomasa será una práctica real en un futuro no muy distante.

Existe otra forma de producción de hidrógeno sin la utilización de hidrocarburos, que es el utilizar energía solar, siendo este uno de los métodos que menos contaminan y que mejor se podrían adaptar a nuestras necesidades. Debido a la diversidad de formas para la producción del hidrógeno utilizando la energía solar, éstas serán descritas en el Capítulo 2.



PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO UTILIZANDO LA ENERGÍA SOLAR

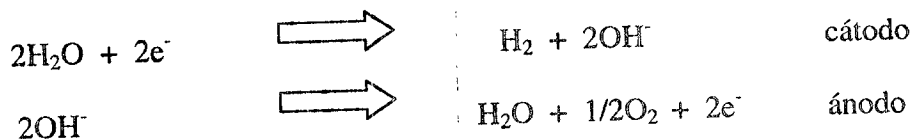
La producción de hidrógeno mediante la energía solar puede dividirse dependiendo de: si la energía solar es previamente convertida a energía eléctrica y posteriormente mediante un electrolizador es convertida a hidrógeno (método indirecto), o si la energía solar es directamente convertida a hidrógeno (método directo).

2.1 Método Indirecto.

En este caso, una potencia intermitente se suministra al electrolizador, en el cuál se realizará el proceso de descomposición del agua, con la consecuente formación del hidrogeno. Con este método se presentan diversos problemas relacionados con la eficiencia de conversión y de seguridad. No obstante que este campo aún requiere una investigación profunda, algunos experimentos preliminares conducidos por "The Electrolyser Corporation" con "The Hysolar" y otros operadores, han mostrado la posibilidad de una conexión directa entre el electrolizador y un generador eléctrico intermitente como la energía solar con perdidas menores*.

Actualmente, muchas plantas que emplean bajo este método se han instalado en lugares donde el costo de la electricidad es bajo. Ya que el costo de la energía eléctrica, contabiliza más del 70% del costo total del hidrógeno producido.

En este método una celda electrolizadora es utilizada para la producción de hidrógeno y oxígeno mediante agua. La celda consiste de dos electrodos inmersos en un electrolito (KOH), y conectados a fuente de potencia eléctrica, la cual debe suministrar suficiente potencial entre los dos electrodos, teóricamente 1.23 V (esto es con el fin de asegurar que se lleve a cabo la reacción de disociación del agua) con un sobrevoltaje de 0.4V en la practica, para poder liberar oxígeno en la parte del ánodo e hidrógeno en la parte del cátodo (Ohta (1979)). La reacción química que se lleva a cabo, es la que se describe a continuación:



Existen diferentes formas indirectas de producción de hidrógeno mediante la energía solar, enseguida se describen algunas de ellas.

* Asociación Americana de Hidrógeno

2.1.1 Concentración solar.

La concentración solar se refiere al uso de superficies reflectoras, las cuales son empleadas para incrementar el flujo de radiación solar sobre un área específica, la cuál sirve de absorbedor. Al conjunto de superficies reflectoras y absorbedoras se le denomina colector concentrador. Este conjunto permite incrementar la temperatura de trabajo, por lo que la conversión de energía se realiza de la radiación solar a energía térmica, utilizando un fluido de trabajo, el cuál hará que opere unas turbinas de vapor ó máquinas Stirling, las que a su vez podrán transformar esta energía a electricidad. La potencia eléctrica generada podrá utilizarse en la operación de un electrolizador, con el cuál se podrá realizar la electrólisis del agua y producir hidrógeno.

De acuerdo a la temperatura de operación del fluido y a la geometría del dispositivo se pueden dividir a los concentradores solares de acuerdo a los siguientes tipos (Duffie y Beckman (1991)):

- a) Sistemas de foco lineal.- que concentra la luz solar sobre tubos que corren a lo largo de la línea focal de un canal reflectivo con forma parabólica;
- b) sistema de receptor central por punto focal (torre de energía).- que utiliza grandes campos de reflectores que siguen la luz solar (helióstato), para concentrar la luz solar en un colector localizado en la parte superior de la torre;
- c) Sistema punto focal de colector parabólico.- que utiliza cavidades reflectoras parabólicas para concentrar la luz solar en el foco de este mismo

2.1.2 Conversión fotovoltaica.

La conversión directa de la energía solar a energía eléctrica se realiza mediante el proceso denominado efecto fotovoltaico. Dicho efecto se obtiene por la unión de dos materiales semiconductores, uno del tipo p y otro n, los cuales al incidirles un flujo de radiación solar similar a sus anchos de banda, generan un flujo de electrones. Dicha unión forma parte de los dispositivos denominadas celdas solares, y al conjunto de estas constituye los paneles solares. Un arreglo de ellos permite la generación de energía eléctrica suficiente para operar un electrolizador, con el cuál es posible descomponer la molécula de agua para la producción de hidrógeno. En la figura 2.1.2.1 se muestra un arreglo de cómo es posible conectar un panel fotovoltaico de 9.2 KW, que suministra energía eléctrica a un compresor de aire y cuando se tiene un exceso de energía eléctrica se le acopla a un electrolizador del tipo alcalino, en donde se produce hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es suministrado a una celda de combustible, cuando el panel no suministra suficiente energía eléctrica al compresor de aire (Lehman y Chamberlin (1992)).

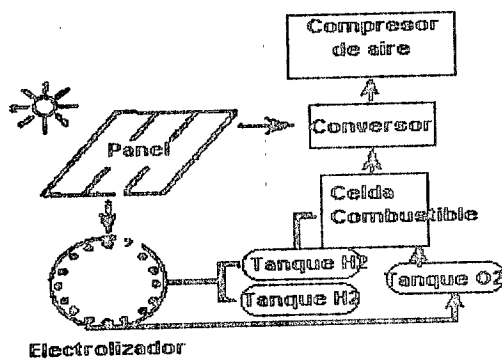


Fig. 2.1.2.1. Esquema de un sistema de energía FV-hidrógeno-celda de combustible

2.1.3 Conversión termoeléctrica y termoiónica.

La conversión termoiónica significa la conversión de calor a electricidad. Este método consiste de dos electrodos metálicos colocados muy cerca uno del otro (menos de 0.01 mm) dentro de un espacio de alto vacío, donde uno de ellos (cátodo) es calentado a una alta temperatura, mediante un concentrador solar. Este electrodo genera termioiones (electrones) los cuales son emitidos hacia el otro electrodo metálico (ánodo), generando una corriente eléctrica, la cual es suministrada a un electrolizador, ver figura 2.1.3.1 (Ohta (1979)). Al igual que con los métodos anteriormente descritos, el electrolizador es la fuente de generación de hidrogeno,

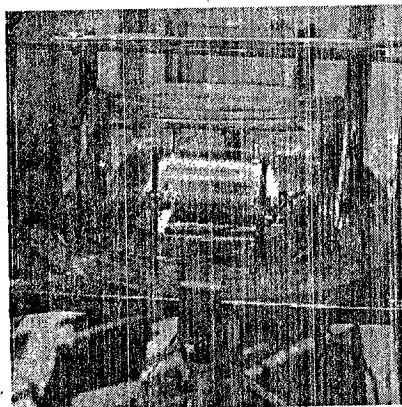


Fig. 2.1.3.1. Generador termoeléctrico

2.2 Método Directo.

Los métodos directos son definidos como los métodos que utilizan a la energía solar para producir hidrógeno directamente, es decir sin emplear dispositivos intermedios que permitan la descomposición del agua. Entre los más importantes se encuentran la:

2.2.1 Termólisis

Cuando el agua es calentada a muy alta temperatura del orden de 2000-3000 K cerca de un 25% del vapor generado se disocia en H_2 y O_2 (Kogan (1971)). Si pudiéramos extraer separadamente los productos de la disociación entonces sería posible la producción de hidrógeno. El empleo de este proceso para la producción de hidrógeno utilizando energía solar fue sugerido por Ford y Kane en 1971.

Uno de los mayores problemas a resolver en la termólisis consiste en como realizar la separación del hidrógeno y el oxígeno. Una de las propuestas de solución es utilizando membranas porosas de materiales cerámicos, los cuales pueden soportar altas temperaturas, manteniendo una adecuada porosidad, aún a altas temperaturas, que permita realizar dicha separación. Los materiales cerámicos basados en la zirconia han mostrado una estabilidad

del orden de los 2715 K. Para alcanzar estas temperaturas se requieren de grandes flujos de combustible o de potencias eléctricas muy altas, por lo que se han realizado experimentos en los cuales la fuente de calentamiento puede ser sustituida por la de un concentrador solar. En la figura 2.2.1.1 se muestra un reactor en el cual es llevada a cabo la reacción, empleándose la concentración solar para su operación.

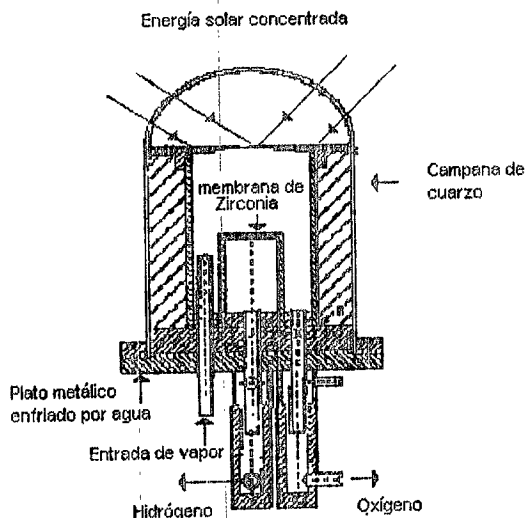


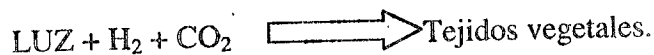
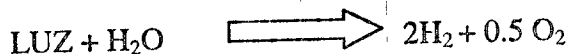
Fig. 2.2.1.1. Reactor solar sección transversal

2.2.2 Termoquímica

El proceso de descomposición de agua a través de combinaciones de reacciones químicas endotérmicas, es conocido como conversión termoquímica. La termoquímica ha sido ampliamente estudiado, utilizando diferentes reacciones tales como la del amoníaco, HBr, Bromo, yodo etc. En el caso de HBr es llevada a cabo a temperaturas de 500°C, utilizando una membrana inorgánica para la separación de los gases producidos (Ohta (1979)).

2.2.3 Fotobiológica

Numerosas bacterias y todas las plantas verdes disocian el agua en hidrógeno y oxígeno, como el primer paso de la fotosíntesis. El hidrógeno es retenido para reaccionar con el bióxido de carbono y formar hidrocarburos; y el oxígeno es liberado a la atmósfera en el proceso.



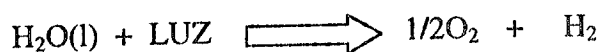
La fabricación biológica de hidrógeno constituye una línea de investigación muy interesante. Diferentes institutos y laboratorios llevan años cultivando microorganismos

especializados en la producción de distintas sustancias que incluso se emplean industrialmente. En la Universidad de Miami y la Técnica de Berlín se han formado diversos grupos de investigación que se han especializado en extraer bacterias púrpuras, universalmente presentes en el agua de los lagos. Para vivir, estas bacterias utilizan agua como materia prima y radiación solar como fuente de energía para romper hidratos de carbono, tales como glucosa, y aprovechar el hidrógeno así liberado en la síntesis de amoníaco, componente que a su vez necesitan para sintetizar proteínas. Tal reacción bioquímica desprende grandes cantidades de hidrógeno y bióxido de carbono, siempre y cuando se niegue a la bacteria el nitrógeno que necesita para fabricar amoníaco, con unos rendimientos que pueden llegar al 90%*. Desgraciadamente, la generación de CO₂ constituye un elemento limitante en este proceso, por lo que es deseable que esto no ocurra. Una solución a este problema ha sido encontrada en la Universidad de Berlin, en donde al sustituir algas de mar que consumen enormes cantidades de bióxido de carbono, y por otro lado producen azúcares y moléculas parecidas, que son la materia prima que usan las bacterias en la fabricación de hidrógeno. Combinando ambos procesos se podría construir un ciclo reactivo en el que, como productos, solo surgieran el hidrógeno y oxígeno. La principal dificultad reside ahora en seleccionar las bacterias y algas más apropiadas para articular esta simbiosis, pues en principio ambos organismos, requieren entornos acuáticos diferentes

2.2.4 Fotoelectrólisis del agua

Desde el principio del mundo, los rayos ultravioleta del sol han disgregado moléculas de agua en las capas superiores de la atmósfera produciendo hidrógeno y oxígeno. Al mismo tiempo la fotosíntesis ha sustentado la vida sobre la tierra utilizando los rayos del sol para disgregar las moléculas de carbono y agua formando carbohidratos y oxígeno. Se ha intentado imitar este proceso con el fin de utilizar la energía solar para el uso del hombre (Paleocrassas (1974)).

Fotólisis donde su traducción del griego es "romper con luz", es el mecanismo por el cual una molécula es descompuesta usando la energía solar incidente. La luz absorbida por la molécula lleva a uno de los electrones asociados con la molécula a un estado excitado, teniendo así un electrón disponible para aparearse con un electrón de un átomo o molécula vecina en un enlace electron-hueco. Este proceso constituye la denominada reacción fotoquímica, la cuál puede escribirse de la siguiente manera:



La energía requerida para romper el enlace molecular puede ser expresado en kilocalorías por mol (Kcal/mol), el enlace molecular de agua puede ser roto con cerca de 50 Kcal/mol (2eV).

* Asociación Americana de Hidrógeno.

La energía llevada por cuantos de luz a diferentes longitudes de onda se puede comparar con la energía necesitada para romper el enlace de un mol de agua. Uno puede por lo tanto saber el límite de producción cuántica necesaria para la fotólisis de agua con diferentes longitudes de onda.

Por ejemplo la producción cuántica para la fotólisis es posible con longitudes de onda menores que 400 nm. Resulta evidente, del espectro solar, que la energía por mol de luz requerida se encontrara solo en el ultravioleta, para romper la molécula de agua en forma directa. Sin embargo como sabemos en la irradiancia solar solo una pequeña parte de esta luz es alcanzada en la tierra.

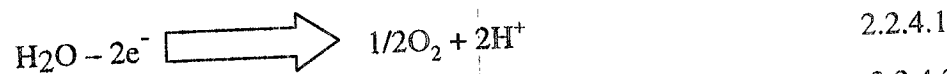
Si la luz visible se considerara para la fotólisis de agua esta debe involucrar pasos intermedios en el proceso, con un numero de contribuciones cuánticas de energía para la terminación total de la reacción. En este tipo de proceso habrá una pequeña producción cuántica como si el proceso fuera directo. Esto lleva a que el proceso de fotosíntesis sea por absorción de luz roja y azul, sin embargo es un proceso de conversión de energía muy productivo.

La disociación de agua por medio de la fotoelectrólisis en Hidrógeno y Oxígeno es uno de los mayores retos de la ciencia y la tecnología. El interés en esto viene de los siguientes aspectos:

- 1.- El hidrógeno será probablemente el combustible del futuro.
- 2.- Este combustible esta directamente relacionado a la utilización de energía solar.
- 3.- La producción de este combustible por medios fotoquímicos es equivalente, sino idéntico a la fotosíntesis.

En la fase gas, la disociación del agua puede ser llevada a cabo solo por el rompimiento del enlace H-OH, el cual requiere 5 eV por molécula.

En contraste con esto, la fotoelectrólisis del agua procede de una combinación de dos semi-reacciones (en medio ácido)



El proceso total conlleva a la siguiente reacción:



La diferencia en energía libre para las Ecuaciones 2.2.4.1 y 2.2.4.2 es de 1.23 eV por electrón.

De aquí que la mínima energía requerida para disociar el agua en H₂ y O₂ de acuerdo a la ecuación 2.2.4.3 es de 2.46eV por molécula de agua. Normalmente esta energía es suministrada por potencia eléctrica de un circuito externo.

En la disociación del agua por fotoelectrólisis se establece un flujo de electrones los cuales son generados por incidir un flujo de fotones provenientes del espectro solar. En este proceso la transferencia de electrones se lleva a cabo de vía un donador hacia un aceptor mediante el empleo de una especie mediadora apropiada. Esta última es comúnmente llamado fotosensibilizador. La figura 2.2.4.1 muestra esquemáticamente el flujo de

electrones en la disociación por fotoelectrólisis de agua intervenida por un fotosensibilizador S. El problema es contener los procesos de pérdida de energía debidos a recombinación, este proceso es representado por las líneas punteadas. Una variedad de fotosensibilizadores puede ser contemplada para tales procesos.

- A) Electrodo semiconductores.
- B) Partículas semiconductoras.
- C) Especies colorantes Redox tales como tinturas y complejos metálicos en sistemas fotocatalíticos homogéneos y heterogéneos.
- D) Especies colorantes Redox absorbidas sobre electrodos semiconductores.

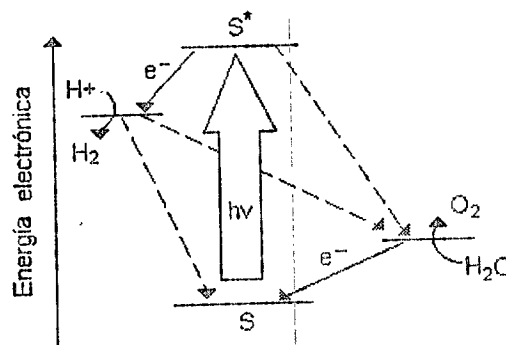


Fig. 2.2.4.1. Ilustración esquemática del principio básico de la división fotoasistida de agua. Las líneas continuas representan el flujo de electrones que producen la reacción, mientras que las líneas discontinuas denotan la trayectoria de recombinación.

FOTOELECTROLISIS MEDIANTE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES

3.1 Principios de celdas fotoelectroquímicas

En los últimos años se ha despertado un gran interés en el campo de la fotoelectroquímica, ya que con su empleo es posible la transformación de la energía solar en energía química y energía eléctrica, principalmente. De la transformación a energía química, es posible realizar la producción de hidrogeno en forma directa (Bard (1980)), para lo cuál se utilizan dispositivos denominados celdas fotoelectroquímicas (CFE). Dichas celdas están constituidas, generalmente por electrodos preparados con materiales semiconductores, los cuales son sumergidos en una solución electrolítica e iluminados con una fuente luminosa, como por ejemplo la del sol. Una manera de clasificar a las celdas fotoelectroquímicas, es de acuerdo al cambio en su energía libre ΔG de las reacciones fotoelectroquímicas que se llevan a cabo en la interfase semiconductor-electrolito, se muestra en el siguiente diagrama:

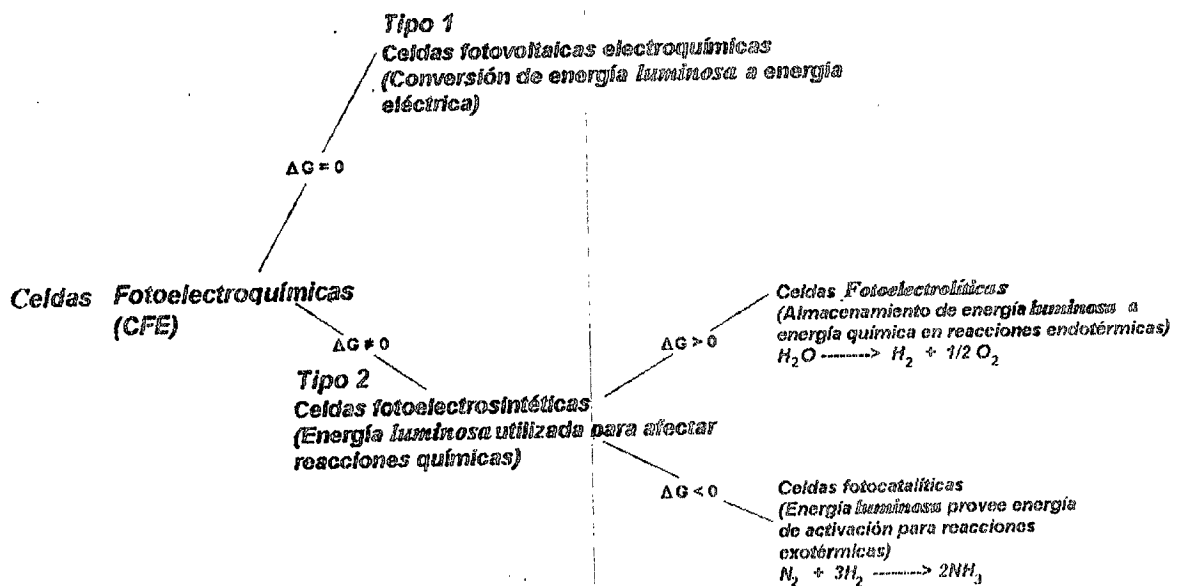


Diagrama 3.1.1. Clasificación de celdas fotoelectroquímicas

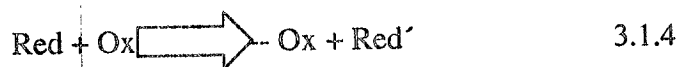
De este diagrama se observa que para las celdas fotoelectroquímicas del Tipo 1 hay sólo un par Redox efectivo presente en el electrolito y las reacciones de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo son inversas entre sí. El fotoefecto total es la circulación de carga externa a la celda, produciendo un fotovoltaje y una fotocorriente, no existiendo cambios químicos en el electrolito.

En la celda fotoelectrosintética del Tipo 2, dos pares Redox efectivos están presentes en el electrolito, existiendo cambios químicos bajo iluminación. Si el cambio de energía libre en

la reacción completa del electrolito es positivo, la energía luminosa es convertida a energía química en un proceso llamado fotoelectrólisis (Celda fotoelectrolítica). Por otro lado si en la reacción completa en el electrolito tiene un cambio de energía libre negativo, entonces la energía luminosa provee la energía de activación para la reacción y el proceso es llamado fotocatalisis.

En la Figura 3.1.1 se muestran los principios de operación de dos tipos de celdas fotoelectroquímicas (CFE) utilizando un fotoelectrodo de semiconductor tipo n y un metal (platino) como contraelectrodo. Si existen dos pares Redox (Ox/Red) en la solución electrolítica, entonces los huecos oxidan Red a Ox sobre la superficie del semiconductor y cuando los electrones alcanzan el metal (contraelectrodo) pueden reducir Ox' a Red' del otro par Redox (Ox'/Red') (Fig. 3.1.1a).

Cuando el potencial Redox $E_{\text{Red}}^{\text{Ox}}$ es positivo de $E_{\text{Red}'}^{\text{Ox}'}$, el resultado total del proceso electroquímico es:



Termodinámicamente es una reacción ascendente conduciendo a almacenar energía química. Entre diversas posibilidades se encuentra la disociación de agua ($\text{Red} = 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ox} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$, $\text{Ox}' = 4\text{H}^+$ y $\text{Red}' = 2\text{H}_2$) siendo la más importante y prometedora.

Por otro lado si existe un par Redox que reacciona con el fotoánodo y el cátodo, en este caso no ocurre un almacenaje de energía química, pero es posible obtener energía eléctrica mediante un circuito externo, Este tipo de CFE es llamado Celda fotovoltaica electroquímica (Fig. 3.1.1b).

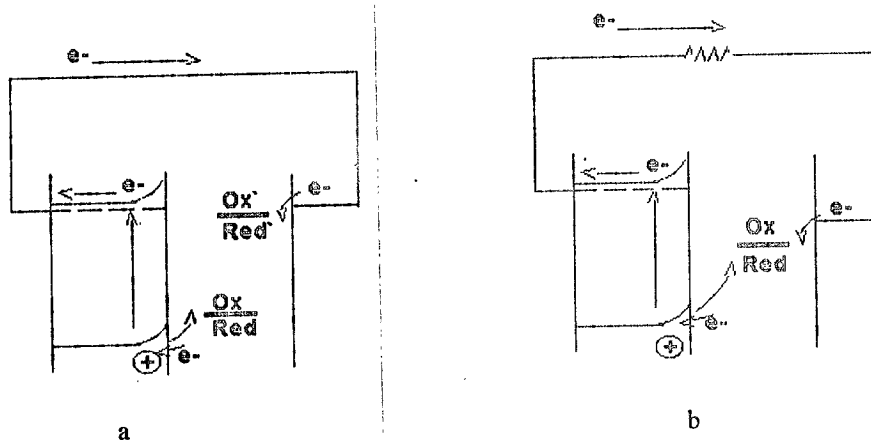


Figura 3.1.1. Principios de operación para dos tipos de celdas fotoelectroquímicas: a) Celda fotoelectrolítica b) Celda fotovoltaica electroquímica.

3.2 Interfase Semiconductor-Electrolito

Todos los fenómenos asociados con las celdas fotoelectroquímicas se basan en la formación de una interfase entre un semiconductor y un electrolito. Enseguida se realiza una breve explicación de los semiconductores y de la interfase semiconductor-electrolito.

3.2.1 Semiconductor

De manera general, los semiconductores se definen como materiales cuya resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes (10^{12} Ohms-cm), que disminuye al incrementarse su temperatura, y la de los conductores (10^{-6} a 10^{-5} Ohms-cm), que crece al aumentar la temperatura (León (1996)). Esta definición resulta insuficiente, ya que algunos materiales conductores pueden tener una resistividad mayor que la de los materiales semiconductores y su resistividad puede disminuir al aumentar la temperatura. Para poder definir, de modo más preciso es necesario emplear algunos de los conceptos de la mecánica ondulatoria.

Los fenómenos de conducción en el semiconductor dependerán esencialmente, del ancho de la banda prohibida y se dan los siguientes casos:

1. En los conductores, las bandas de valencia y de conducción se encuentran unidas (figura 3.2.1.1a), por lo que siempre existirá la posibilidad de que los estados libres de la banda de conducción sean ocupados por los electrones de la banda de valencia, y por lo tanto, aún cuando la energía de los electrones sea muy pequeña, siempre habrá una cierta conducción eléctrica.
2. En el caso de los aislantes, las bandas de valencia y conducción, se encuentran separadas por una banda prohibida, de una anchura E_g muy grande, en comparación con la energía que los electrones pueden adquirir por agitación térmica, a la temperatura ordinaria (fig.3.2.1.1b); es decir $E_g \gg kT$.
3. El caso de los semiconductores corresponde entre los dos anteriores: las bandas de valencia y de conducción están separadas por una banda prohibida de una anchura comparable a la energía térmica, que los electrones de la banda de valencia poseen a la temperatura ambiente (fig.3.2.1.1c), es decir $E_g \cong kT$

Esto permite que, a temperaturas relativamente bajas, pueda existir una cierta conductividad.

Es conveniente notar que, en el caso de los conductores, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura, debido a que la agitación térmica de los átomos de la red cristalina, hace que disminuya la movilidad de los electrones. En el caso de los aislantes y de los semiconductores, la conductividad aumenta, ya que el número de electrones que pueden atravesar la banda prohibida, crece al elevarse la

temperatura y aún cuando la movilidad disminuye también, esta disminución no es lo suficientemente grande, como para que predomine sobre el primer efecto.

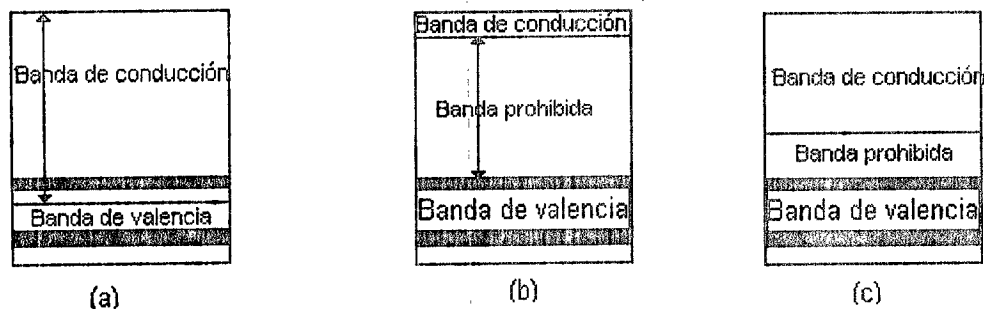


Figura .3.2.1.1 Diagrama de niveles de energía para los sólidos (a) conductores, (b) aislantes, (c) semiconductores.

Semiconductores intrínsecos

El nombre de intrínseco proviene del latín *Intrinsecus*, de *intra*, dentro y *secus*, consigo. Es la cualidad o valor que es propio de una cosa, por sí misma, y que no le viene de fuera, que lo tiene en todas circunstancias y no depende de éstas o de ciertas consideraciones, en estos semiconductores, no existen impurezas o imperfecciones, y sus átomos tienen cuatro electrones que se unen en forma covalente entre ellos mismos. Como ejemplo de ellos tenemos al Silicio y el Germanio.

Semiconductores extrínsecos.

Introduciendo una pequeña cantidad de impurezas químicas en un cristal semiconductor puro, es posible obtener un exceso de electrones o de huecos, de acuerdo con la naturaleza de dichas impurezas como el CdS, ZnS etc.

Semiconductores tipo n. Cuando a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica (como son el Ge, Si, C, etc.), se le introduce otro de la quinta columna (Sb, As, P, etc.), los átomos de éste último tomarán el lugar de algunos átomos del primer elemento, dentro de su red cristalina. Cuatro de los cinco electrones de cada átomo del elemento de la quinta columna, formarán uniones covalentes con sus cuatro átomos vecinos del elemento de la cuarta columna. El quinto electrón de valencia, quedará débilmente ligado al átomo al cual pertenece, y su comportamiento será, aproximadamente, igual al de un electrón libre dentro del cristal

Las impurezas que puede producir un electrón, de la manera antes indicada, se denomina impureza donadora; y el semiconductor se llama de tipo *n*, debido a que tiene un exceso de electrones (portadores de carga negativa).

Semiconductores tipo p.

Si a un elemento de la cuarta columna de la tabla periódica, se le introduce como impureza, un elemento de la tercera columna (In, B, Ga, etc.), los átomos de dicha impureza, ocuparán los lugares de algunos átomos del primer elemento. Puesto que cada impureza tiene únicamente tres electrones de valencia, una de las cuatro uniones de este átomo, con los átomos del elemento de la cuarta columna, quedará incompleta y podrá aceptar un electrón de otra unión, provocando, de esta manera, la generación de un hueco (a estas impurezas se les llama aceptadoras).

3.2.2 Semiconductor-Electrolito

Cuando un semiconductor apropiado es inmerso en un electrolito como se muestra en la figura.3.2.1, toma lugar un equilibrio termodinámico en la interfase. Esta unión se caracteriza por la formación de una Región de Carga Espacial (RCE) en la superficie del semiconductor, adyacente a la interfase con la solución electrolítica (Cardon *et al* (1981)).

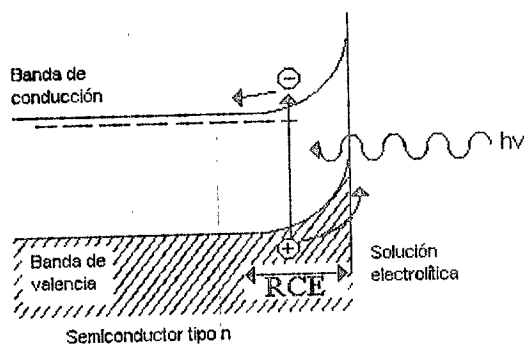


Figura.3.2.1. Separación de carga fotoinducida en la región de carga espacial (RCE) en un semiconductor tipo n en contacto con una solución electrolítica

El grosor de RCE es usualmente del orden de 1 a 10^3 nm (Grätzel (1983)), dependiendo de la densidad de portadores y constante dieléctrica del semiconductor. La RCE generalmente se desarrolla en un semiconductor en contacto y equilibrio con una segunda fase (electrolito) siempre que el potencial químico inicial de electrones sea diferente en las dos

fases. Para semiconductores, el potencial químico de electrones es dado por el nivel de Fermi. Para electrolitos líquidos, el potencial químico es determinado por el potencial Redox de los pares Redox presentes en el electrolito. Estos potenciales Redox son también identificados como el nivel de Fermi en el electrolito. Si el nivel de Fermi inicial en un semiconductor tipo n está por encima del nivel de Fermi inicial del electrolito, entonces existe un equilibrio entre los niveles debido a una transferencia de electrones del semiconductor al electrolito. Esto produce una RCE positiva en el semiconductor (también llamada capa de agotamiento ya que la región es agotada por los portadores de carga mayoritarios), Como resultado la banda de corte de valencia y de conducción se doblan hacia arriba, estableciendo una barrera de potencial contra la transferencia de electrones dentro del electrolito. Un caso inverso ocurre cuando se utiliza un semiconductor tipo p donde las bandas son dobladas hacia abajo.

También existe una RCE en el electrolito, adyacente a la interfase del electrodo sólido conocida como capa de Helmholtz. Esta capa consiste de iones cargados del electrolito, absorbidos sobre la superficie del electrodo sólido. El ancho de la capa de Helmholtz es generalmente del orden de 5-10 Angstroms. El potencial de caída a través de la capa de Helmholtz depende del equilibrio iónico específico obtenido en la superficie.

Una consecuencia muy importante de la presencia de la capa de Helmholtz para el electrodo semiconductor es que afecta marcadamente el doblamiento de la banda que se desarrolla en el semiconductor, cuando esta en equilibrio con el electrolito. Sin la capa de Helmholtz, el doblamiento de la banda será igual a la diferencia de los niveles de Fermi iniciales entre las dos fases, sin embargo, el potencial de caída a través de la capa de Helmholtz modifica el doblamiento de la banda como se muestra en la figura 3.2.2.2.

En la figura 3.2.2.2 se muestran las escalas de energía comúnmente utilizadas en física de estado sólido y en la electroquímica. En el punto cero de la escala de física de estado sólido es vacío mientras que, en la otra escala es el potencial estándar del par Redox hidrógeno-ion-hidrógeno (H^+/H_2). Ha sido demostrado que la función de trabajo efectiva o el nivel de Fermi para el par Redox estándar en equilibrio es $-4.5eV$ con respecto al vacío (Gerischer (1970), Gerischer (1975)). De aquí que utilizando este factor de escala, los niveles de energía correspondientes a algún par redox puedan ser relacionados a los niveles de energía de las bandas de valencia y de conducción en el electrodo semiconductor.

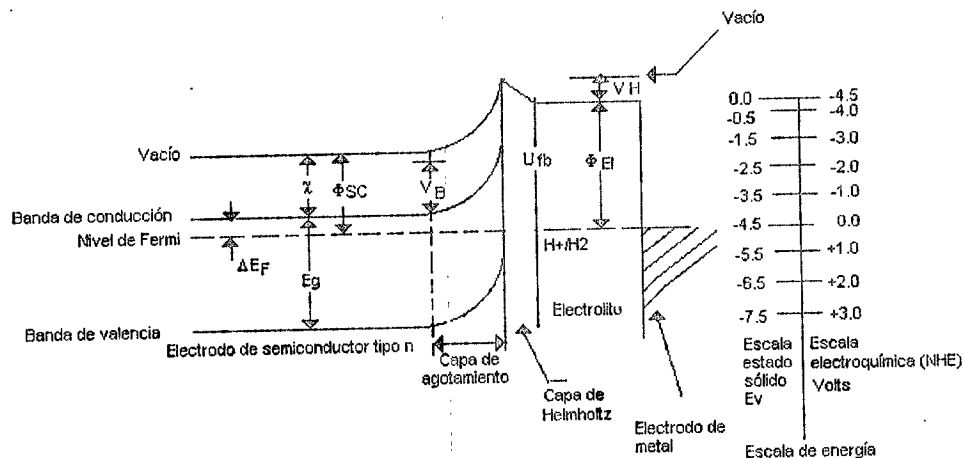


Fig. 3.2.2. Se muestran las relaciones entre los pares redox del electrolito (H^+ / H_2), caída de potencial en la capa de Helmholtz (V_H), Brecha de banda del semiconductor (E_g), afinidad electrónica (χ), función de trabajo (Φ_{SC}), doblamiento de banda (V_B) y potencial de banda plana (U_{fb}) así como las escalas de energía de estado sólido y electroquímica, Φ_{El} es la función de trabajo del electrolito.

Para hacer la conexión entre niveles de energía del electrolito y el semiconductor es necesario introducir el Potencial de Banda Plana (U_{fb}), como un parámetro crítico caracterizado por el electrodo semiconductor. El potencial de banda plana es definido como el potencial del electrodo al cual las bandas del semiconductor son planas (región espacial cero en el semiconductor); esta es una medida que se debe de tomar respecto a un electrodo de referencia, usualmente al potencial redox normal estándar H^+/H_2 (N.H.E.) u otros electrodos de referencia, como por ejemplo el de Calomel (E.C.S.). De aquí, el doblamiento de la banda será:

$$V_b = U_e - U_{fb}$$

Donde U_e es el potencial del electrodo (nivel de Fermi) del semiconductor. En equilibrio y oscuridad, U_e es igual al potencial del par redox en el electrolito.

El efecto de la capa de Helmholtz sobre el doblamiento de la capa en el semiconductor está contenido dentro del potencial de banda plana. Este importante parámetro es una propiedad tanto del seno del semiconductor como del electrolito, como se nota en la siguiente relación (Gerischer (1975)):

$$U_{fb} \text{ (N.H.E.)} = (\chi + \Delta E_F + V_H) - 4.5 = (\Phi_{SC} + V_H) - 4.5$$

donde χ es la afinidad electrónica del semiconductor, ϕ_{SC} es la función de trabajo del semiconductor, ΔE_F es la diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de corte de los portadores mayoritarios del semiconductor, V_H es el potencial de caída a través de la capa de Helmholtz, y 4.5 es el factor de escala relacionado con el nivel Redox H^+/H_2 en vacío.

3.2.3 Reacción de transferencia de carga bajo iluminación.

Cuando la unión semiconductor-electrolito es iluminada, fotones con energías mayores a la brecha de banda del semiconductor son absorbidos y crean pares electrón-hueco en el semiconductor. Los fotones absorbidos en la capa de agotamiento producen pares electrón-hueco que se separan bajo la influencia de un campo eléctrico presente en la región de carga espacial. Los pares electrón-hueco producidos por la absorción de fotones más allá de la capa de agotamiento se separan, si los portadores minoritarios pueden difundirse a la capa de agotamiento antes de recombinarse con los portadores mayoritarios.

La fotoproducción y subsecuente separación de los pares electrón-hueco en la capa de agotamiento causan que el nivel de Fermi en el semiconductor regrese a su posición en obscuridad en donde la unión semiconductor-electrolito fue establecida. Bajo condiciones de circuito abierto entre un electrodo de semiconductor iluminado y un metal como contra electrodo, el fotovoltaje producido entre los electrodos es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor y el potencial Redox en el electrolito. Bajo condiciones de circuito cerrado, el nivel de Fermi en el sistema es emparejado y no existe un fotovoltaje entre los dos electrodos, sin embargo existe un flujo de carga. Los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor son arrastrados a la superficie donde son subsecuentemente inyectados dentro del electrolito para llevar a cabo una reacción Redox. Para semiconductores tipo n, los portadores minoritarios (huecos) son inyectados para producir una reacción de oxidación anódica (producción de oxígeno), mientras que para un semiconductor tipo p, los portadores minoritarios (electrones) son inyectados para producir una reacción de reducción catódica (producción de hidrógeno). Los portadores mayoritarios en ambos casos son arrastrados al seno del semiconductor, donde dejan el semiconductor vía un contacto óhmico, mediante un circuito externo transversal al contra electrodo, y son entonces inyectados al contra electrodo para manejar reacciones redox inversas a las que ocurren en el electrodo de semiconductor.

3.3 Celda fotoelectrolítica

Becquerel en 1839 fue el primero en observar fotoefectos en los electrodos de las celdas fotoelectroquímicas, al ser estas iluminadas con una fuente de luz. Desde ese tiempo ha habido poco interés en este campo. Históricamente el interés en entender propiedades de los semiconductores en dispositivos de estado sólido ha resultado en avances en la fotoelectroquímica de semiconductores. Algunas aplicaciones de este tipo de conversión de energía (fotoelectrólisis) han sido demostradas por Fujishima et al en 1969 utilizando un sistema en el cual un semiconductor tipo n (TiO_2) fue conectado a un electrodo de platino, y expuesto a luz ultravioleta (Fujishima y Honda (1972)). El sistema fotoelectrolítico utilizado es el que se muestra en la figura 3.3.1, con el cual se obtuvieron largos periodos

de trabajo (del orden de años), y se encontró que la fotocorriente comenzaba a fluir con longitudes de onda menores de 415nm, que correspondían a la brecha de banda del TiO_2 ($E_g = 3\text{eV}$).

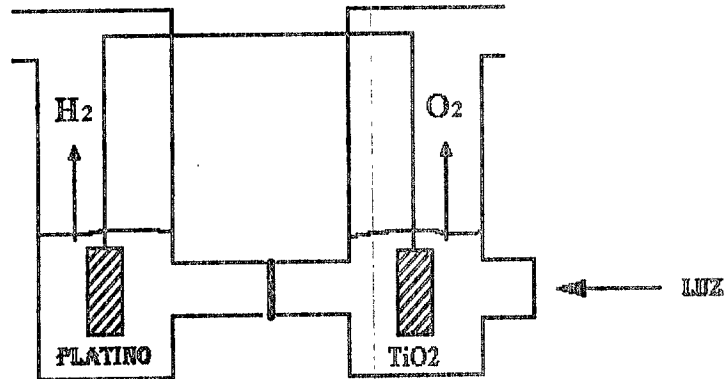


Fig. 3.3.1. Se muestra esquemáticamente una celda fotoelectrolítica para la fotoelectrólisis de agua.

3.3.1 Requerimientos para la operación eficiente de una CFE

Las condiciones requeridas para un semiconductor tipo n utilizado como fotoánodo en una celda fotoelectrolítica son:

1. Largo periodo de estabilidad durante la fotoelectrólisis.
2. Suficiente potencial de banda plana negativo.
3. Brecha de banda adecuada ($E_g > 2\text{eV}$).
4. Eficiencia cuántica alta.

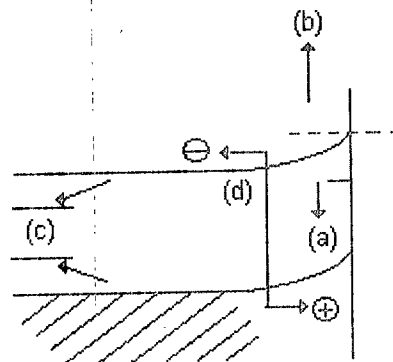


Figura 3.3.1.1. Características favorables de un fotoánodo de semiconductor para una celda fotoelectrolítica :
a) Largo tiempo de estabilidad, b) Potencial de banda plana negativo, c) Brecha de banda adecuada, d) Eficiencia cuántica alta.

A continuación se describe cada una de estas condiciones.

1. Estabilidad.

Los electrones y huecos fotogenerados en el semiconductor son generalmente caracterizados por fuertes potenciales de reducción y oxidación, respectivamente. En vez de

Capítulo 3

ser inyectados dentro del electrolito para conducir reacciones Redox, estos huecos y electrones pueden oxidar o reducir al semiconductor causando la descomposición de este. Esta posibilidad es un problema serio para dispositivos fotoelectroquímicos en la práctica, ya que la descomposición del electrodo conduce a un corto tiempo de vida del electrodo obteniendo así una celda inoperable.

Un modelo simple de estabilidad del electrodo ha sido presentado por Bard en 1906 y Gerisher en 1977.

En este modelo las posiciones relativas de las reacciones de descomposición son comparadas con las bandas de corte de valencia y conducción del semiconductor. La estabilidad termodinámica absoluta del electrodo es asegurada si el potencial Redox de la reacción de descomposición anódica del semiconductor cae por debajo (tiene un valor positivo mayor en la escala E.C.S.) de la banda de corte de valencia, y si el potencial redox de la reacción de descomposición catódica cae por arriba (tiene un valor negativo mayor en la escala E.C.S.) de la banda de corte de conducción. Esta situación no existe en ninguno de los semiconductores estudiados a la fecha. Mas comúnmente, uno o ambos de los potenciales redox de las reacciones de descomposición anódica y catódica caen dentro de la brecha de banda. La estabilidad del electrodo depende entonces de la competencia entre la reaccion de descomposición del semiconductor termodinámicamente posible y la reacción redox en el electrolito termodinámicamente posible figura 3.3.1.2. Esta competencia es gobernada por la cinética relativa de las dos reacciones posibles.

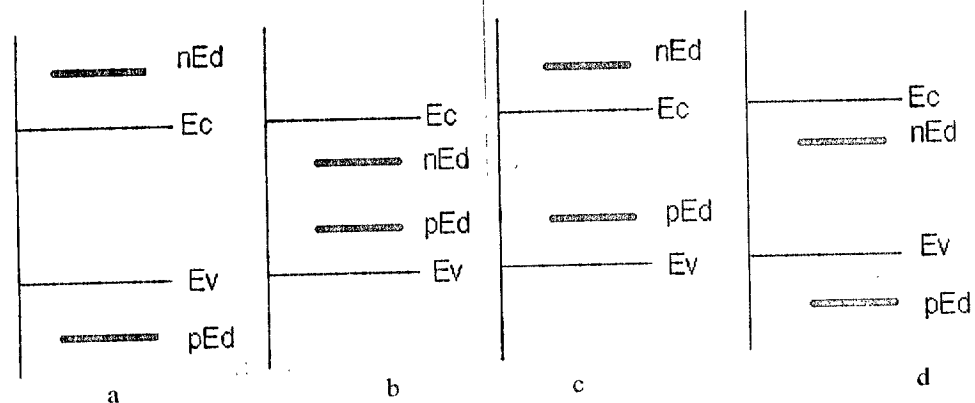


Figura 3.3.1.2. Criterios de estabilidad para descomposición electrolytica de semiconductores: a) estabilidad contra descomposición catódica y anódica, b) inestabilidad catódica y anódica, c) estabilidad catódica, inestabilidad anódica, d) inestabilidad catódica, estabilidad anódica.

En casos donde los potenciales Redox de las reacciones de descomposición del electrodo son termodinámicamente más favorables que las reacciones Redox del electrolito (potencial de descomposición anódica más negativo, potencial de descomposición catódica más positivo, que las reacciones redox del electrolito), los productos de las reacciones Redox del electrolito tienen suficiente potencial para manejar las reacciones de descomposición del electrodo. Esto resulta en la inestabilidad del electrodo, suponiendo que la reacción de descomposición del electrodo no es cinéticamente inhibida. Este es el caso de ZnO , Cu_2O y CdS.

Esto representa que las reacciones Redox termodinámicamente más favorables también predominan cinéticamente. Este efecto ha sido utilizado para estabilizar electrodos semiconductores, estableciendo un par Redox en el electrolito con un potencial Redox más negativo que el potencial de descomposición anódico (o más positivo que el potencial de descomposición catódico), tal que la reacción redox del electrolito ocurre preferencialmente a la reacción de descomposición, y barre con los portadores minoritarios fotogenerados.

2. Potencial de banda plana

Cuando el semiconductor es polarizado a su potencial de banda plana (U_{fb}) no existe un espacio de carga o campo eléctrico en el semiconductor (Watanabe (1976)). Los potenciales de banda plana son generalmente determinados a través de mediciones de capacitancia, usando la ecuación de Mott-Schottky (Cardon *et al* (1981)). En general, los potenciales de banda plana tienen buena correlación con el origen del potencial de corrientes fotoánodicas (Bolts y Wrighton (1976)), y dan información de cuanto potencial puede ser ahorrado en una reacción electroquímica dada.

Un potencial de banda plana más negativo, que el potencial de reducción del hidrogeno (-0.8 V) en un fotoánodo (potencial anódico) conduce a características de salida más eficiente de una celda fotoelectrolítica. En la mayoría de los casos la posición de la banda de conducción cercanamente coincide con su potencial de banda plana. Si la banda de conducción es energeticamente mayor que el potencial de evolución de hidrógeno entonces los electrones fotogenerados pueden fluir al contraelectrodo y reducir protones, resultando en la evolución de hidrógeno. Por otro lado, se requiere el empleo de una fuente externa o una diferencia de pH entre el anolito y el catolito cuando se emplean semiconductores que tienen su banda de conducción ubicada por debajo del potencial de evolución de hidrógeno (-0.8V).

3. Brecha de banda

Es deseable que la brecha de banda del semiconductor sea óptima en la utilización de la energía solar (Archer (1975)). Aún cuando los fotones sean completamente absorbidos, una parte de la energía del fotón ($E > E_g$) no es utilizada en la CFE, ya que puede ocurrir relajación vibracional en los estados excitados superiores antes de que la transferencia de carga tome lugar. Por lo tanto la fracción $(E - E_g)/E$ de la energía del fotón es disipada como calor, y solo la fracción E_g/E puede ser utilizada.

Cuando un electrodo semiconductor es sumergido en una solución electrolítica y el conjunto de ellos es excitado con irradiancia solar, la eficiencia teórica máxima de conversión de energía solar a hidrogeno se calcula mediante la ecuación 3.3.1.1.

$$\eta = \frac{E_g \int_{E_g}^{\infty} N(E)dE}{\int_0^{\infty} EN(E)dE} \quad 3.3.1.1$$

Empleando el espectro de energía solar para una masa de aire AM1^a, como el que se muestra en la Fig. 3.3.1.3 se puede calcular con la ecuación 3.3.1.1 la Fig. 3.3.1.4^b.

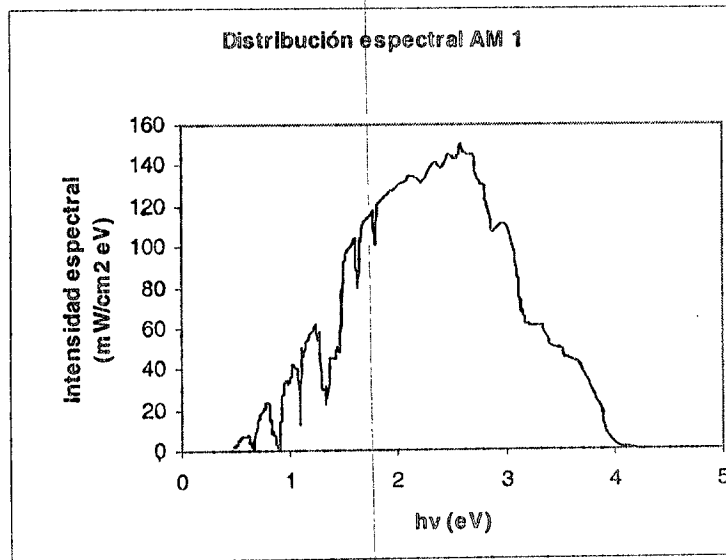


Fig. 3.3.1.3. Espectro de la energía solar con AM1

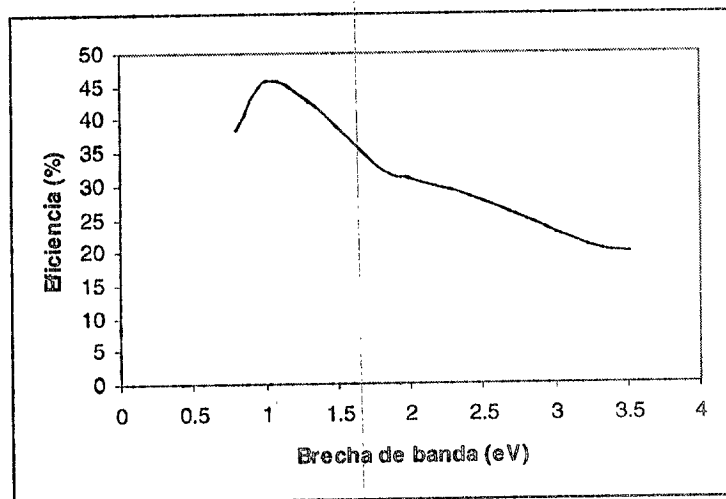


Fig. 3.3.1.4. Eficiencia de la celda debido a su ancho de banda del semiconductor

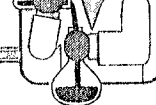
^a Se muestran los cálculos realizados para obtener la gráfica de la figura 3.3.1.3, en el apéndice A

^b Muestra el procedimiento para evaluar la gráfica de la figura 3.3.1.4, en el apéndice B

En la figura 3.3.1.4 se nota que la eficiencia, mas alta alcanzable teóricamente es del 45%, con el valor de E_g de 1eV, lo que concuerda con los valores obtenidos por Archer. Este autor cálculo la eficiencia en el caso de irradiación con AM 0 y AM 1 con luz solar, y encontró que la máxima es cerca del 45% con un valor óptimo de E_g de 1.1 eV. Sin embargo, cuando utilizamos un semiconductor tipo n, como fotoánodo para llevar a cabo la reacción de la fotoelectrólisis, la brecha de banda debería ser mayor a 1.23eV teóricamente (Energía necesaria para la disociación de la molécula de agua). Tomando en cuenta factores de pérdidas como el sobrevoltaje aplicado a la celda (cerca de 0.4V), un valor mínimo de E_g sería de 2.0eV, el cual tendría una eficiencia cercana al 30%.

4. Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica es definida como el número de electrones que fluyen en el sistema CFE por un fotón absorbido, idealmente debería ser igual a uno. Para una eficiente utilización de energía de la luz, los fotones incidentes deberían ser absorbidos dentro del espacio de carga, ya que el ancho de la región de carga espacial depende de la densidad de portadores. Si la densidad de centros de recombinación en la región de carga espacial es alta entonces la eficiencia cuántica disminuirá (Grätzel (1983)). En alguno dispositivos, utilizando con WO_3 como fotoelectrodo se han reportado eficiencias cuánticas del 50% (Butler M.A., Ginley D.S. (1980)).



PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Preparación de películas para elaborar fotoelectrodos.

El empleo de películas semiconductores para ser utilizadas como fotoelectrodos deben de tener un valor de brecha de banda adecuado para realizar la absorción de la energía solar en un intervalo de 0.3-0.7 μ m. Con dicha absorción es posible llevar a cabo la disociación del agua (1.8 eV) (Khaselev O., Turner A. John (1998). El semiconductor a utilizar en este trabajo de tesis es el CdS, el cuál es un semiconductor tipo n y él adecuado, ya que posee características suficientes para la absorción de luz (absorbe en 0.5 μ m), así como un ancho de banda apropiado para llevar a cabo la disociación de agua (2.4 eV). Sin embargo, este presenta poca estabilidad química en solución, por lo que es necesario estabilizarlo mediante la adición del ZnS (semiconductor tipo n). Para determinar la composición en peso más adecuada que permita realizar el proceso de fotoelectrólisis es necesario optimizar la composición de este último. Después de determinar la composición más adecuada, se incorporara Molibdeno a estos fotoelectrodos, con el fin de catalizar la reacción de oxidación de oxígeno y así favorecer la reacción de reducción de hidrógeno. A continuación se muestra una tabla de las características de los semiconductores a utilizar (Sze (1981).

	Estructura	Constante de	Brecha de banda		Movilidad 300K (cm ² /V.s)		Banda	Masa efect. Electrones	(m/mo) Huecos	es ⁶⁰
	Cristalina	la red (°A)	300K	0K	Electrones	Huecos				
CdS	Zinc blende	5.832	2.42	2.56	340	50	Directa	0.21	0.81	5.4
ZnS	Zinc blende	5.42	3.68	3.84	165	5	Directa	0.4		5.2

4.1.1. Preparación de polvos de CdS y ZnS

La preparación de polvos de CdS y ZnS, se realizó a partir de diferentes soluciones químicas que permitirán formar el polvo bajo el proceso de precipitación. En el caso del ZnS se utilizaron los reactivos mostrados en la tabla 4.1.1.1, los cuales fueron mezclados en el orden y cantidad que se muestra.

Tabla 4.1.1.1. Muestra los reactivos y cantidades utilizados en la precipitación de ZnS.

Sulfato de Zinc ZnSO ₄ (1M)	Solución pH10	Trietanolamina (TEA) (50% vol.)	Agua Destilada	Tiacetamida (TA) (1M)	Agua Destilada
10 ml.	8.8 ml.	10.8 ml.	80 ml.	4 ml.	86.4 ml.

Los valores de volumen que se muestran en la Tabla 4.1.1.1 corresponden a un total de solución de 200 mililitros, donde el ZnSO₄ tiene las siguientes característica, peso molecular (PM) de 287.54gr y una concentración de 1M, el pH 10 fue preparado mediante NH₄Cl y NH₄OH (amonía), TEA (Trietanolamina al 50%, PM 149.19gr), TA

Capítulo 4

(Tioacetamida 1M, PM 7.513gr). Esta mezcla se dejó precipitando durante 24 horas, posteriormente se filtró mediante papel filtro, secando los polvos a una temperatura de 60°C durante dos horas.

Para la preparación de los polvos de CdS se siguió el mismo procedimiento descrito para los polvos de ZnS, pero utilizando los reactivos mostrados de la tabla 4.1.1.2:

Tabla 4.1.1.2. Muestra los reactivos y cantidades utilizadas en la precipitación de CdS.

Cloruro de Cadmio CdCl ₂ (1M)	Trietanolamina TEA (50% en Vol.)	Hidroxido de amonio, NH ₄ OH (30% vol.)	Tiourea (1M)	Agua Destilada
50 ml	25 ml.	25 ml.	12.5 ml.	137.5 ml.

La descripción de los reactivos que se muestran en la tabla 4.1.1.2 son los siguientes: CdCl₂ con un peso molecular de 183.3gr a una concentración de 1 M, Tiourea con un peso molecular de 76.125gr a una concentración de 1M.

4.1.2 Preparación de películas por serigrafía.

El depósito de películas se hizo mediante la técnica de serigrafía, la cual se ha aplicado en nuestro laboratorio para la fabricación de películas semiconductoras, como el CdS (Narváez (1996)).

El equipo utilizado en la serigrafía consiste en una malla, un rasero o aplicador y una base donde se deseé imprimir.

Para la preparación de las películas se empleó una pasta compuesta de diferentes proporciones de mezcla (ver tabla 4.2.1.1), la cual se mezcló en un mortero mediante un aglutinante (propilenglicol, punto de ebullición 100°) y posteriormente fué removido al hornearlas. Las mezclas de CdS y ZnS fueron impresas mediante una malla de poliéster del número 43 (el número indica que en un centímetro están igualmente espaciados 43 hilos de la malla) sobre substratos de vidrio (2 películas) y acero inoxidable (2 películas) haciendo un total de 24 películas. Estas películas fueron horneadas a una temperatura de 450 C durante una hora en aire.

Tabla 4.1.2.1. Muestra las diferentes proporciones en peso de las películas.

CdS	ZnS	Substrato	Temp Hor.
% peso	% peso		°C
100	0	Vid/Acero	450
80	20	Vid/Acero	450
60	40	Vid/Acero	450
50	50	Vid/Acero	450
40	60	Vid/Acero	450
20	80	Vid/Acero	450

Modificación a la superficie de las películas

Las películas fueron modificadas mediante la incorporación de Hexacarbonil de molibdeno a diferentes proporciones en peso (tabla 4.1.2.2), utilizando el método antes descrito.

Tabla 4.1.2.2. Muestra las diferentes proporciones en peso de las películas modificadas

<i>CdS</i>	<i>ZnS</i>	<i>HexaMb</i>	<i>Substrato</i>	<i>Temp Hbr.</i>
%peso	%peso	%peso		°C
100	0	1	Vid/Acero	450
100	0	2	Vid/Acero	450
80	20	1	Vid/Acero	450
80	20	2	Vid/Acero	450
60	40	1	Vid/Acero	450
60	40	2	Vid/Acero	450
50	50	1	Vid/Acero	450
50	50	2	Vid/Acero	450

Preparación de fotoelectrodos

Los fotoelectrodos fueron realizados a partir de las películas elaboradas sobre sustratos de acero inoxidable (ver tabla 4.1.2.1). El contacto eléctrico y los bordes de los fotoelectrodos fueron aislados por medio de Resina Epoxibisfenol y Poliamidas (Especialidades epóxicas e industriales), dejando un área de película de 1 cm² aproximadamente. El contacto eléctrico fue formado con alambre de cobre utilizando una aleación de Indio-Galio (Alfa products), como se muestra en la figura 4.1.2.1, este tipo de aleación se utiliza en semiconductores tipo n, en caso de utilizar un semiconductor tipo p el contacto debe ser mediante pintura de plata (Santhanam y Sharon (1988)).

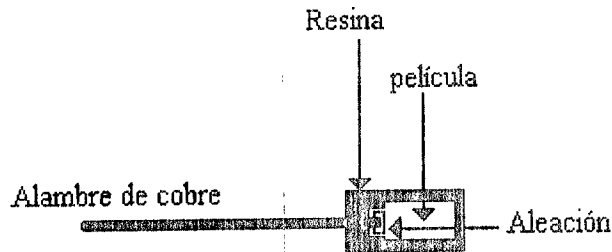


Fig. 4.1.2.1. Muestra la forma de preparación del fotoelectrodo

4.2 Medición de espesores de películas

La medición del espesor de película fue realizada en las películas elaboradas en sustrato de vidrio (ver tabla 4.1.2.1). Esta fue llevada a cabo por medio del equipo Alpha Step 100 (Tencor, California)^a, el cual consiste de un perfilómetro. Las mediciones del espesor son obtenidas mediante la comparación de un estándar de óxido de silicio de una altura de 9560 Angstroms con una desviación estándar de 0.98%. Los espesores para las diferentes películas expresadas en micrometros se muestran en la tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1. Muestra los espesores para las diferentes composiciones de CdS-ZnS

<i>CdS</i>	<i>ZnS</i>	<i>Substrato</i>	<i>Temp Hor.</i>	<i>Espesor</i>
Proporción	% en peso		°C	um
1	0	Vidrio	450	8.92±0.01
4	1	Vidrio	450	9.24±0.01
3	2	Vidrio	450	6.05±0.01
1	1	Vidrio	450	11.15±0.01
2	3	Vidrio	450	7.01±0.01
1	4	Vidrio	450	7.2±0.01

^a El dispositivo utilizado para la medición de espesores se encuentra en el laboratorio de materiales solares en el CIE-UNAM

4.3 Determinación de Resistividad, Fotorrespuesta y Fotocorriente:

4.3.1 Resistividad y Fotorrespuesta

La caracterización de fotorrespuesta y resistividad fué elaborada mediante un sistema de fotorrespuesta, que consta de un potenciómetro, de una lámpara de halógeno-tungsteno de 150 W y un procesador de datos^b. Las películas elaboradas por serigrafía que se depositaron sobre vidrio (porta-objetos), fueron utilizadas para la medición del tipo de conductividad a través de la fotorrespuesta, por lo cual fué necesario colocarles contactos metálicos de pintura de plata con la ayuda de un pincel fino. Estos contactos fueron paralelos y a una distancia aproximada de 1 centímetro.

La determinación de la resistividad para estas películas se hizo mediante el paso de un voltaje aplicado entre los bordes de estos contactos. Normalmente se debe obtener un comportamiento óhmico entre ellos. En este caso la gráfica de corriente-voltaje I-V debe ser una línea recta que pasa por el origen, donde su pendiente es el inverso de la resistencia eléctrica (Sze (1981)), entonces:

$$R_e = \rho \frac{L}{Wt} \quad \text{ó} \quad R_e = \sigma^{-1} \frac{L}{Wt} \quad 4.3.1.$$

Donde L es la separación entre contactos, W la longitud de los contactos, t el espesor de la película, ρ la resistividad y σ la conductividad.

Con base a la geometría de los contactos, en el caso donde $L = W$, las ecuaciones 4.3.1 se pueden escribir como:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} \quad \text{ó} \quad R_{\square} = \frac{\sigma^{-1}}{t} \quad 4.3.2.$$

Donde R_{\square} es la resistencia de cuadro. Con base a las ecuaciones 4.3.2 y conociendo el espesor de la película, es sencillo calcular la resistividad o conductividad del semiconductor. La resistencia de cuadro tiene como unidades (Ω/\square) en donde L/W es referida como el número de cuadros. Es importante señalar que la resistencia de los contactos puede ser despreciada siempre y cuando sea mucho menor que la resistencia de la película.

^b Este sistema de caracterización se encuentra en laboratorio de materiales solares en el CIE-UNAM

4.3.2 Fotocorriente

El tipo de conductividad y de fotocorriente producida bajo iluminación de los fotoelectrodos, se determinaron a partir de la respuesta que estos presentan. La determinación de la fotocorriente fue llevada acabo con los fotoelectrodos preparados como se describió en la sección 4.1.3. Estos fotoelectrodos fueron sumergidos en una solución de Na_2SO_3 a una concentración de 0.1M, e iluminados con una lampara de xenón de 1000W. Utilizado como electrodo de referencia, para los datos obtenidos, un electrodo de calomel saturado (E.S.C.), el cual se compone de mercurio, la sal poco soluble cloruro mercurioso (Hg_2Cl_2) comúnmente llamada calomel y una solución saturada de cloruro de potasio (KCl) proporciona un potencial de 0.2412 V a 25°C. Así mismo, se utilizó como contraelectrodo una malla de platino. El esquema del montaje experimental^c se muestra en la figura 4.3.2.1. En este se utiliza un potenciostato, con el cual se aplica un barrido de potencial al fotoelectrodo, en el momento en que se encuentra iluminado mediante la lampara de xenón. La iluminación que llega al fotoelectrodo es obstruida mediante un chooper a una frecuencia de 10 Hz. De esta manera es obtenida la fotocorriente inducida en el fotoelectrodo bajo iluminación y oscuridad. Si la fotocorriente del fotoelectrodo es positiva encontramos que el semiconductor utilizado es tipo n, si por el contrario la fotocorriente es negativa entonces el semiconductor será tipo p (Cardon *et al* (1981)).

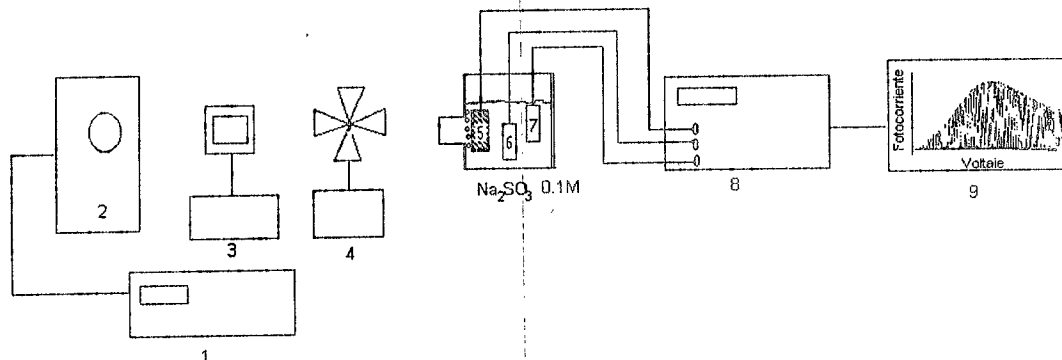


Fig. 4.3.2.1. Sistema de caracterización de fotocorriente.

El sistema de caracterización de fotocorriente consta de:

- 1.-Fuente de poder de la lampara de xenón
- 2.-Lampara de xenón de 1000W.
- 3.-Filtro liquido para UV (Oriel)
- 4.-Chooper (Glas col)
- 5.-Semiconductor
- 6.-Electrodo de referencia (calomel)
- 7.-Contraelectrodo (malla de platino)
- 8.-Potenciostato (EG&G)
- 9.-Graficador

^c El sistema fotoelectroquímico utilizado para esta caracterización, se encuentra en el CINVESTAV-IPN

4.4 Estructura y Morfología

4.4.1 Difracción de rayos-x

Análisis de estructura usando rayos

La ley de Bragg puede tener dos aplicaciones: usando rayos-x de longitud de onda conocida y midiendo θ , se puede calcular el espaciamiento d entre varios planos de un cristal, y es de interés en el análisis de estructuras en el estudio de semiconductores. Alternativamente, si se conocen las distancias interatómicas d de un cristal y el ángulo θ con el cual el haz de luz incide, se puede determinar la longitud de onda λ de los rayos-x, por espectroscopia de rayos-x.

Las cámaras usadas en la determinación de estructuras por medio de haces de rayos-x funcionan de manera parecida a la mostrada en la figura 4.4.1: los rayos-x emitidos del tubo T inciden en un cristal C, el cual puede ser colocado en cualquier ángulo deseado θ , formado con el haz incidente de rayos-x por un eje que pasa a través de O, el centro del círculo. D es una cámara de ionización ó algún dispositivo que registra la intensidad de los rayos difractados; también puede ser rotada alrededor de O y situarse en la posición deseada.

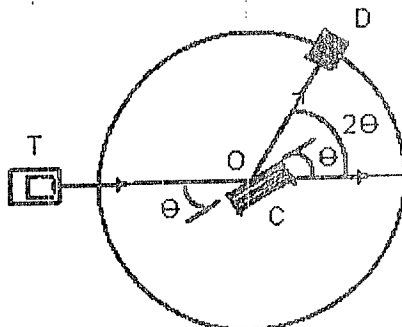


Figura 4.4.1.1. Esquema de una cámara de difracción de rayos-x.

4.4.2 Microscopia de barrido electrónico

La microscopia de barrido electrónica (SEM), utiliza un haz de electrones que se hacen incidir sobre la muestra (Goodhew y Humphreys (1975)), y con un detector adecuado se registran las emisiones de electrones; con lo cuál es posible obtener la imagen de las películas. En este dispositivo se tienen como partes principales, el inyector de electrones, el sistema de vacío y los lentes condensadores. Las imágenes obtenidas de la muestra son amplificadas y se utilizan para estudiar la estructura superficial de la muestra y la morfología, con lo que es posible determinar el tamaño de grano de las películas elaboradas. Con esta técnica se realizaron observaciones de la morfología para la muestras de CdS-ZnS con y sin molibdeno, con el fin de observar los cambios producidos.

4.4.3 Microscopia de fuerza atómica AFM

La Microscopia de fuerza atómica, es una de las técnicas que utiliza un barrido mecánico por sonda, sobre la superficie de la película. Este puede ser por contacto (muestras duras), no contacto (muestras blandas), contacto intermitente (contacto discontinuo). En este tipo de técnica se nota la topografía del material, a diferentes ampliaciones, la cuál fue utilizada para realizar observaciones en las muestras preparadas.

4.5 Propiedades ópticas.

Esta caracterización determina si una película presenta propiedades adecuadas para la utilización del espectro solar (figura 3.4.1.3), llevando el proceso de absorción en la zona visible (300nm-700nm). Una de las formas de conocer si es apropiado o no, es obteniendo la brecha de banda prohibida del semiconductor. Este estudio se realiza utilizando un espectrofotómetro de barrido uv-vis-nir^d (marca Shimadzu), el cual hace un barrido sobre todo el espectro electromagnético, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Una de las formas comunes de conocer la brecha de banda es obteniendo el espectro de transmitancia y reflectancia^e del semiconductor (Campos (1993)). Debido a que nuestras películas son demasiado gruesas (ver tabla 4.2.1.), la transmitancia es muy pequeña o casi nula, lo que causó que no se pudiera ocupar este método. Sin embargo podemos ocupar el método propuesto por en donde se gráfica $dR/d\lambda$ vs λ , donde R es la reflectancia total, la cual es obtenida mediante la suma de la reflectancia especular y la reflectancia difusa. La reflectancia difusa fue obtenida utilizando una esfera integradora en el espectrofotómetro. Tomando el espectro de reflectancia en un rango de 300nm a 850nm, y utilizando el método propuesto, se nota una fuerte absorción en el rango de energía equivalente a la brecha de banda prohibida. Este ha sido comprobado para el CdS y Fe₂O₃ por K. S. V. Santhanam y M. Sharon.

4.6 Potencial de banda plana

Cálculo del potencial de banda plana.

La interfase semiconductor-electrolito puede ser representada por dos capacitores en serie; un capacitor el electrolito cerca de la superficie, a cuya región se le denomina Capa de Helmholtz (C_H) y a la otra región contigua a la C_H se le denomina región de agotamiento (C_{SC}) (Vijh (1973)). Ya que estos dos capacitores están en serie y $C_{SC} \ll C_H$, entonces la capacitancia total se aproxima a C_{SC} . El ancho de la región de agotamiento depende del potencial aplicado y va a cero en el potencial de banda plana. Entonces la capacitancia de la unión irá a infinito. El análisis de este tipo de comportamiento aplicado a dispositivos de

^d Este equipo se encuentra en el laboratorio de materiales solares del CIE-UNAM

^e Se muestra el procedimiento en el apéndice C

Capítulo 4

estado sólido ha mostrado que C^{-2} varía linealmente con el potencial aplicado. Estos resultados también se observan para uniones semiconductor-electrolito (Butler y Ginley (1980)).

Cuando no existe región de agotamiento y por lo tanto no hay campo eléctrico que separe los pares electrón-hueco fotogenerados, la fotocorriente debería ir a cero en este potencial. La diferencia entre el principio de la fotocorriente y el potencial de banda plana determinado por datos de capacitancia indica la existencia de centros de recombinación o estados de superficie en la brecha de banda del semiconductor (Ginley y Butler (1979)). En muchos de los casos esto no sucede y el principio de la fotocorriente puede ser utilizado como potencial de banda plana

La relación de Mott-Schottky que relaciona la capacitancia con la diferencia de potencial entre la superficie y el volumen del semiconductor (Cardon *et al* (1981)) es la siguiente:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left(V - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad 4.5.1$$

en donde C es la capacitancia, V el potencial aplicado, U_{fb} el potencial de banda plana, ϵ_0 la permitividad del vacío, ϵ la constante dieléctrica del semiconductor, e la carga del elemento, N_i concentración de iones aceptores o donadores, kT/e voltaje térmico igual a 0.0259V a 300 K. La ecuación 4.5.1 puede ser escrita en forma general como:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left(Z_i \Delta V - \frac{kT}{e} \right) \quad 4.5.2$$

Donde $\Delta V = V - U_{fb}$, $Z_i = +1$ en el caso de donadores (electrones), $Z_i = -1$ para aceptores (huecos), N_i es la concentración de donadores para semiconductores tipo n y de aceptores en el caso de semiconductores tipo p. Obteniendo la curva de C^{-2} vs V y utilizando la ecuación 4.5.1, se obtiene la concentración de donadores de carga en el semiconductor, mediante la siguiente relación^f:

$$N_i = 1.41e20/m\epsilon \quad 4.5.3$$

Donde N_i concentración de donadores, m pendiente de la curva C^{-2} vs V

La constante dieléctrica es igual a 5.4, y 5.2 para CdS y ZnS respectivamente.

^f Se muestran los cálculos para obtener la relación 4.5.3 en el apéndice D

4.7 Determinación de H₂ mediante cromatografía de gases

Introducción.

La cromatografía de gases (CG) es una técnica de separación que ha revolucionado la química analítica. James y Martin la idearon en 1952. No tardó en aplicarse tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos, y cuando a fines de 1954 aparecieron en el comercio los primeros instrumentos, esta técnica empezó a utilizarse en grado creciente (McNair (1981)).

Clasificación.

La cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de la muestra entre dos fases. Una fase es el lecho estacionario de extensa superficie empacada apretadamente dentro de una columna. Esta es la fase estacionaria y puede ser un sólido o una delgada película líquida que recubre al sólido. La otra fase consiste en un gas ó líquido que percola sobre la fase estacionaria y alrededor de la misma. Esta fase se denomina fase móvil.

Si la fase móvil es un gas, hablamos de cromatografía de gases. Si la fase móvil es un líquido la técnica se llama cromatografía de líquidos o cromatografía en fase líquida.

También podríamos clasificar la fase estacionaria y hablar de CLG (cromatografía-líquido-gas), CSG (cromatografía gas-sólido), CLL (cromatografía líquido-líquido), etc.

En la cromatografía de gases, la fase móvil se denomina gas portador, ya que es un gas inerte cuya finalidad es transportar las moléculas de la muestra a través de la columna.

En la cromatografía de gases se emplea el procedimiento de *elución*; la muestra se añade a la columna y el gas puro que actúa de portador fluye continuamente. Esta técnica tiene la ventaja de que los picos de la muestra están rodeados por un gas portador puro y cuando se concluye el análisis, la columna queda lista para otra muestra.

Las principales ventajas de la cromatografía de gases son: alta resolución, velocidad, sensibilidad, sencillez y resultados cuantitativos.

Instrumental para cromatografía de gases.

La figura 4.6.1 representa el esquema de un sistema para cromatografía de gases. Las partes básicas son:

1. Cilindro de gas portador,
2. control del caudal de gas,
3. entrada de la muestra,
4. termostato de la columna,
5. columna,
6. detector y
7. Registro gráfico.

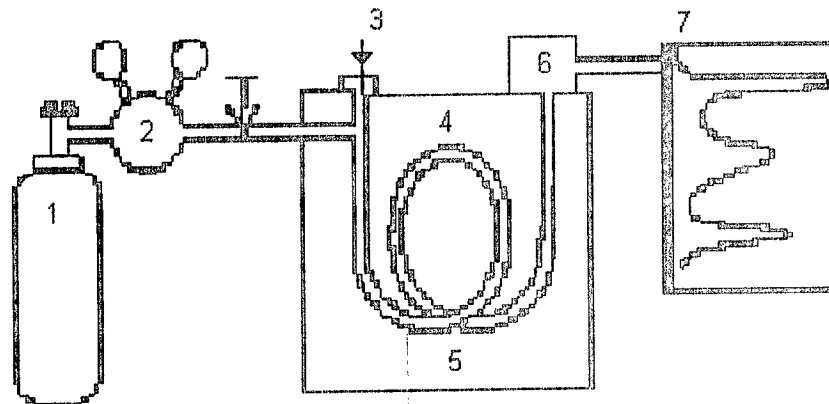


Figura 4.6.1. Sistema para cromatografía de gases

Control de flujo y su medición. La medición y el control del caudal del gas portador son esenciales tanto para la eficiencia de la columna como para el análisis cualitativo. La eficiencia de la columna depende de la velocidad lineal apropiada del gas. El caudal óptimo puede determinarse fácilmente ajustándolo hasta obtener el número máximo de platos teóricos. Los valores razonables para columnas de 0.4 cm de DI son de 75 a 90 ml/min; para columnas de 0.2 cm de DI un buen valor es 25 ml/min y para la columna sin relleno de 0.25mm de diámetro interno (DI) el caudal óptimo es de 1,0 ml/min. Estos datos son tan solo orientaciones generales, ya que el caudal óptimo para una columna dada deberá determinarse experimentalmente.

Válvulas muestreadoras de Gases. Otro método para introducir las muestras de gas es la válvula para muestreo (fig.4.6.2). En (a) la muestra se empuja continuamente a través de la espiral de la muestra hasta que se llena totalmente con ésta. El volumen de esta espiral se controla mediante la longitud y el diámetro del tubo de que está hecha. Se pueden obtener espirales para muestras cuya capacidad varía desde 1 microlitro hasta 100 mililitros.

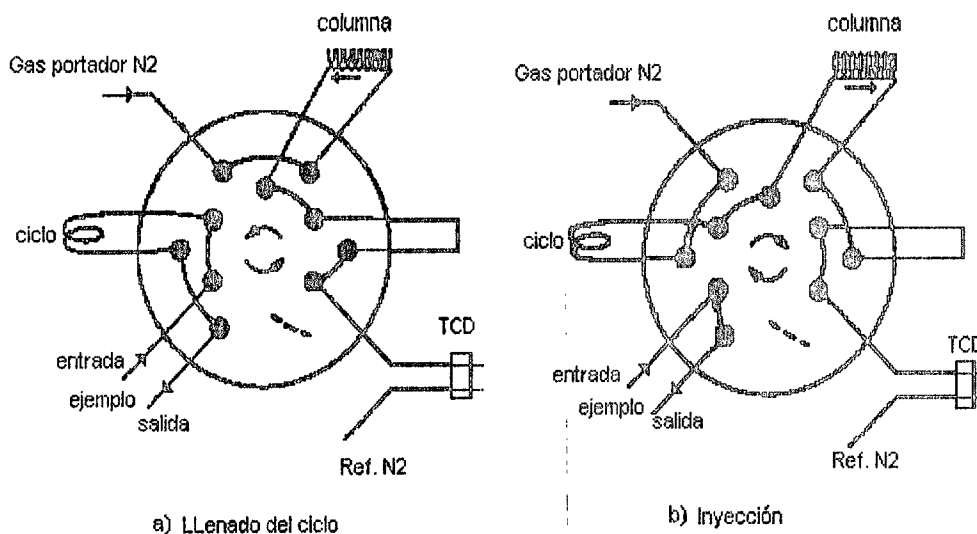


Fig.4.6.2. Válvula muestreadora a) llenado del ciclo, b) inyección al cromatógrafo.

En la figura 4.6.2b se ha girado la válvula muestreadora y ahora el gas portador pasa a través de la espiral de muestreo, empujando hacia adelante la muestra e introduciéndola en la columna. Con válvulas muestreadoras de gases se logra una reproducibilidad muy buena.

Detectores.

Características de un detector. El detector cromatográfico es un dispositivo que mide la concentración de cada uno de los componentes de la muestra y genera una señal eléctrica proporcional a dicha concentración. Los detectores son tan diversos y constituyen una parte muy importante del cromatógrafo de gases.

Conductividad térmica (CT)

1. Teoría de su funcionamiento. El funcionamiento del detector de conductividad térmica se basa en el principio de que un cuerpo caliente perderá calor a una velocidad que depende de la composición del gas que lo rodea. Así, la velocidad de pérdida de calor puede usarse como una medida de la composición del gas.

La figura 4.6.3 muestra la típica celda de CT, constituida por un filamento metálico en espiral sostenido en el interior de una cavidad. La cavidad está dentro de un bloque metálico grande, generalmente de acero inoxidable para conseguir una temperatura de referencia constante.

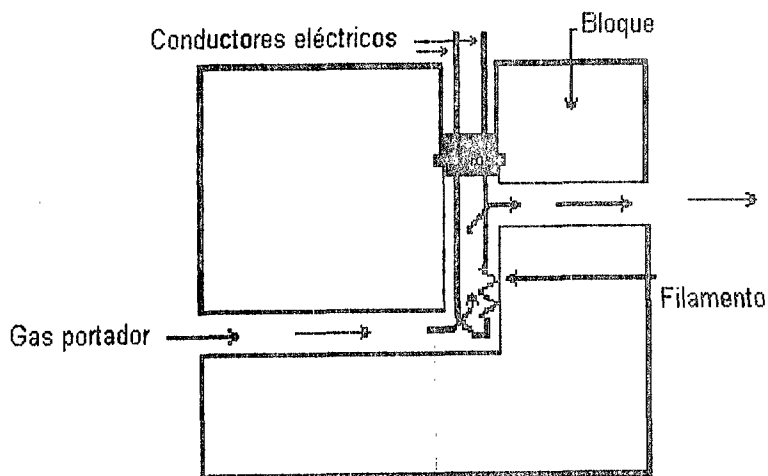


Fig.4.6.3 Esquema de una celda de conductividad térmica

El filamento calentado puede transferir calor al bloque más frío mediante los procesos siguientes:

- Conducción térmica a la corriente gaseosa
- Convección (libre y forzada)
- Radiación
- Conducción a través de los contactos del metal.

Sin embargo, los principales procesos de pérdida de calor son la conducción térmica gaseosa y la convección forzada. Estos dos procesos explican el 75% o más de la pérdida total del calor experimentado por el filamento. Si se usa un gas portador ligero, como el helio o el hidrógeno, predominará la pérdida de calor por conductividad térmica. En el análisis siguiente se supone que la conducción térmica por medio del gas portador es el único modo de transferir calor.

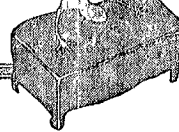
El calor se transfiere instantáneamente por conducción al chocar las moléculas gaseosas con el filamento caliente. Mientras mayor es el número de colisiones moleculares con el filamento por unidad de tiempo, mayor es la velocidad de pérdida de calor; por tanto, el detector CT es sensible al caudal. Las diferencias en conductividad térmica de los gases dependen de la movilidad o la velocidad a la cual se difunden las moléculas de gases; mientras menor es la molécula, mayor es su movilidad y mayor su conductividad térmica. Por ejemplo, el hidrógeno y el helio que son las moléculas más pequeñas tienen la más alta conductividad térmica.

En la tabla 4.6.1 se muestra la conductividad térmica de varios compuestos; se indica también cómo la conductividad térmica disminuye al aumentar el peso molecular.

Capítulo 4

Compuesto	Conductividad Térmica	Peso Molecular
Hidrógeno	41.6	2
Helio	34.8	4
Metano	7.2	16
Nitrógeno	5.8	28
Pentano	3.1	72
Hexano	3.0	86

Tabla 4.6.1. Se muestra la conductividad térmica de compuestos seleccionados



RESULTADOS

5.1 Características eléctricas y de fotocorriente

5.1.1 Medición de Resistividad

A las películas elaboradas bajo las condiciones mostradas en la Tabla 4.1.2.1, se les determinó su resistividad, mediante el procedimiento descrito en la sección 4.3.1, encontrando en todos los casos una respuesta óhmica como, se muestra en las figuras 5.1.1.1 y 5.1.1.2:

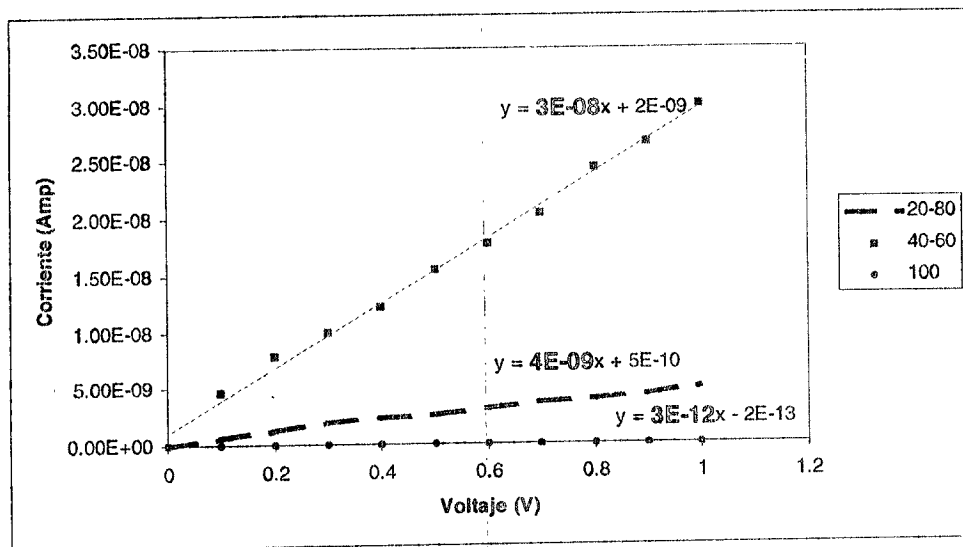


Fig. 5.1.1.1. Corriente contra potencial de las película de CdS-ZnS a diferentes composiciones, donde la inversa de la pendiente es igual a la resistencia de cuadro R_{\square} .

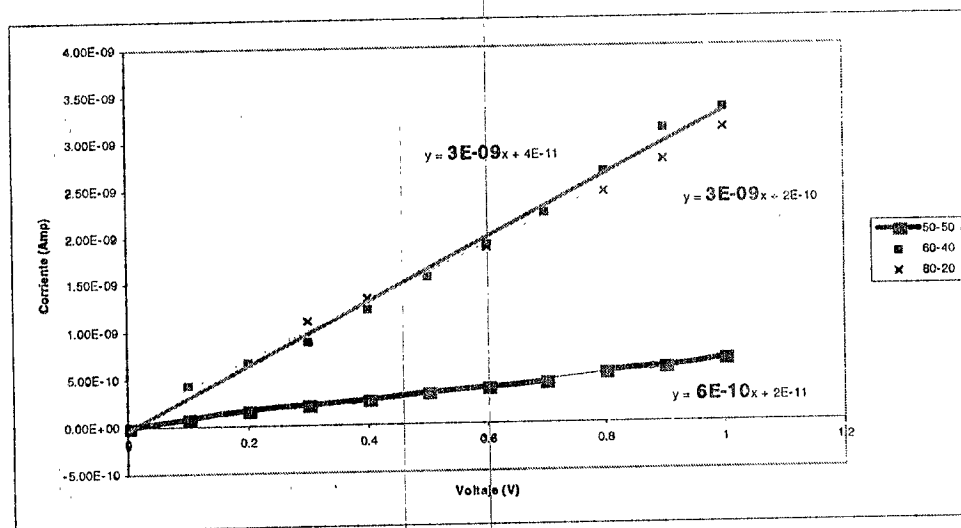


Fig. 5.1.1.2. Corriente contra potencial de la películas de CdS-ZnS a diferentes composiciones, donde la inversa de la pendiente es igual a la resistencia de cuadro R_{\square} .

Utilizando el valor inverso de la pendiente de las gráficas de las figuras 5.1.1.1 y 5.1.1.2, y utilizando la ecuación 4.3.2 se obtuvieron los valores de la resistividad, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.1.1.1. Los valores de Resistividad se encuentran en kohms-cm.

Tabla 5.1.1.1. Valores de resistividad para diferentes composiciones.

<i>CdS</i>	<i>ZnS</i>	<i>Substrato</i>	<i>Temp Hor.</i>	<i>Espesor</i>	<i>Resistividad</i>
Proporción en	% en peso		°C	um	kohm-cm
1	0	Vidrio	450	8.923±0.005	2.97E+04
4	1	Vidrio	450	9.244±0.005	3.08E+01
3	2	Vidrio	450	6.052±0.005	3.72E+01
1	1	Vidrio	450	11.154±0.005	1.01E+02
2	3	Vidrio	450	7.011±0.005	2.34E+00
1	4	Vidrio	450	7.245±0.005	1.80E+01

De la Tabla 5.1.1.1, se observa que la resistividad de la película que contiene sólo CdS es tres ordenes de magnitud más alta que las películas que contiene la mezcla de CdS-ZnS. Comparativamente el valor reportado para la resistividad del ZnS es de 1.2E+3 kΩ-cm (Cide (1994)). En esta misma Tabla se observa que el espesor de las películas varia de 6 a 11 µm, dicho espesor no tiene relación alguna con la composición del CdS-ZnS, ya que dicho compuesto se aplica sobre el substrato de vidrio en forma manual, siendo otros los factores que pudieran llegar a afectarla.

5.1.2. Evaluación de la Fotorrespuesta

En la figura 5.1.2.1 se muestra la fotorrespuesta para diferentes proporciones de ZnS en CdS. En esta gráfica las películas 1:1, 4:1 y 3:2 tienen valores mayores en la fotorrespuesta, en comparación a las demás películas.

La gráfica 5.1.2.2. muestra la fotorrespuesta de CdS, siendo tres ordenes de magnitud más pequeña que en las películas que contienen ZnS. Esto puede deberse a que el CdS tiene una mayor resistividad (ver Tabla 5.1.1.1)

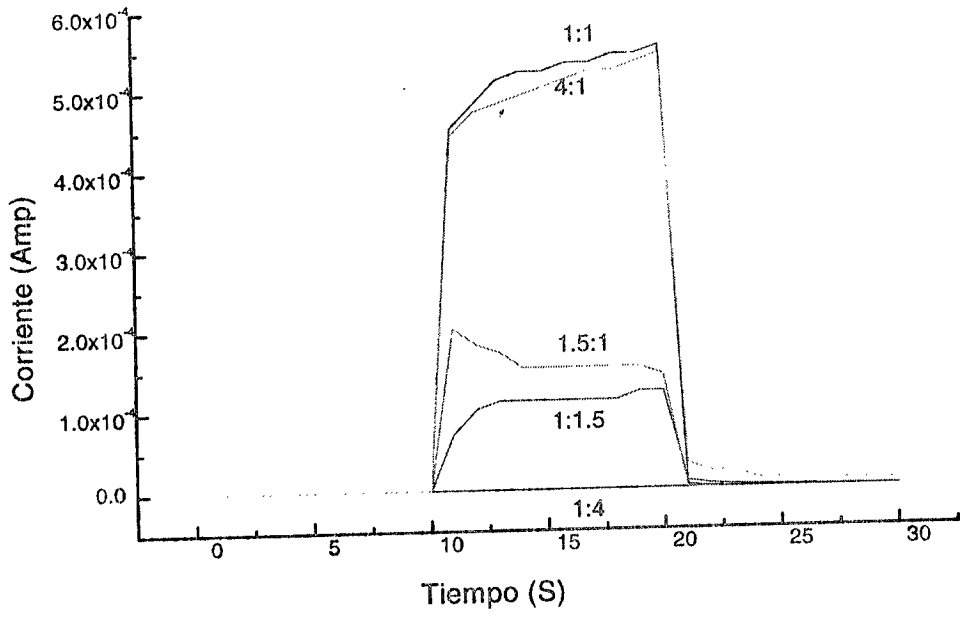


Figura 5.1.2.1. Fotorrespuesta de CdS-ZnS a diferentes composicions

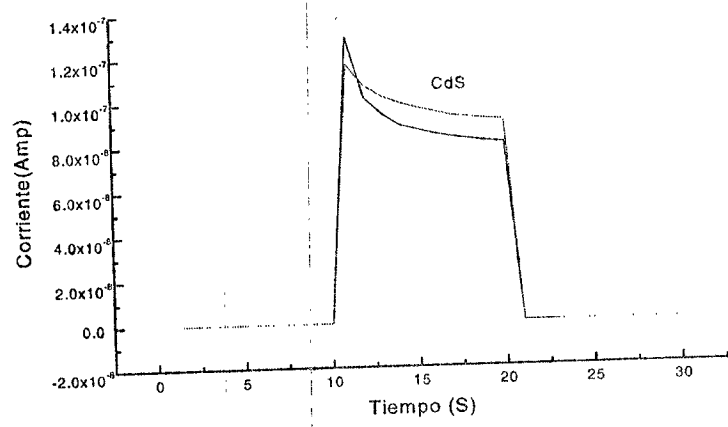
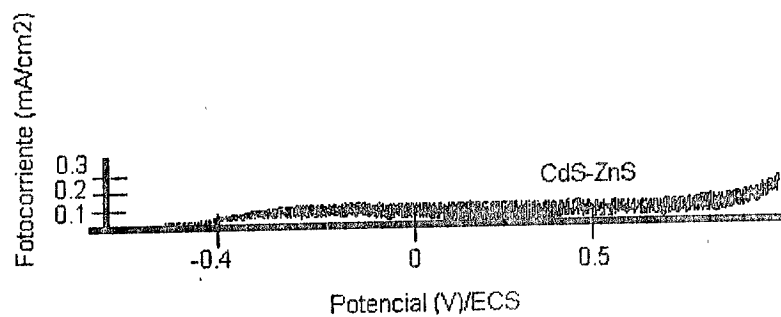


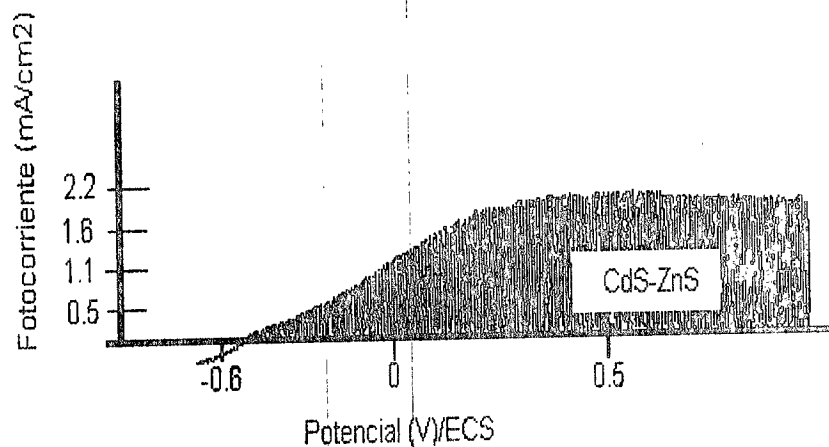
Figura 5.1.2.2. Muestra la fotorrespuesta del CdS

5.1.3 Evaluación de la Fotocorriente

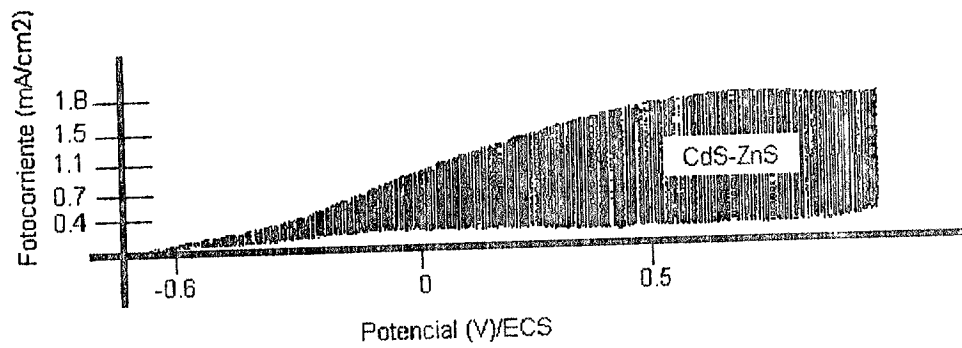
Las mediciones de fotocorriente para las combinaciones de CdS-ZnS se muestran en la figura.5.1.3.1. De esta figura se observa que todas ellas presentan una respuesta tipo n, así como para la proporción 1:1, la fotocorriente obtenida es del orden de 8 mA/cm^2 (figura 5.1.3.1d), mientras que si se disminuye la proporción de ZnS en la mezcla, dicha fotocorriente disminuye, como se observa en las figuras 5.1.3.1 b y c. Este resultado indica que la proporción adecuada para alcanzar valores altos de fotocorriente en estos fotoelectrodos se encuentra en la proporción 1:1. El dispositivo utilizado para esta caracterización ha sido descrito en la sección 4.3.2.



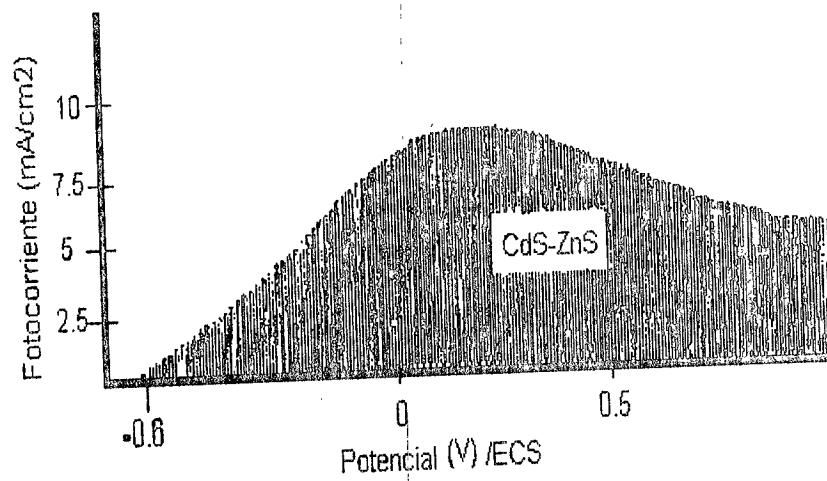
a) 1:0



b) 4:1



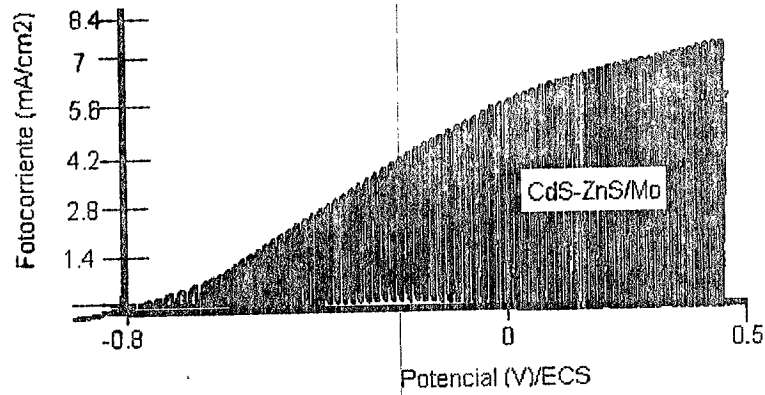
c) 3:2



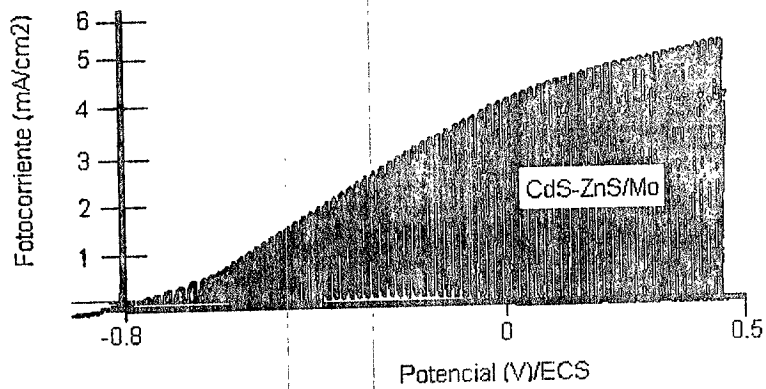
d) 1:1

Figura 5.1.3.1. Muestra la fotocorriente a diferentes composiciones de CdS-ZnS

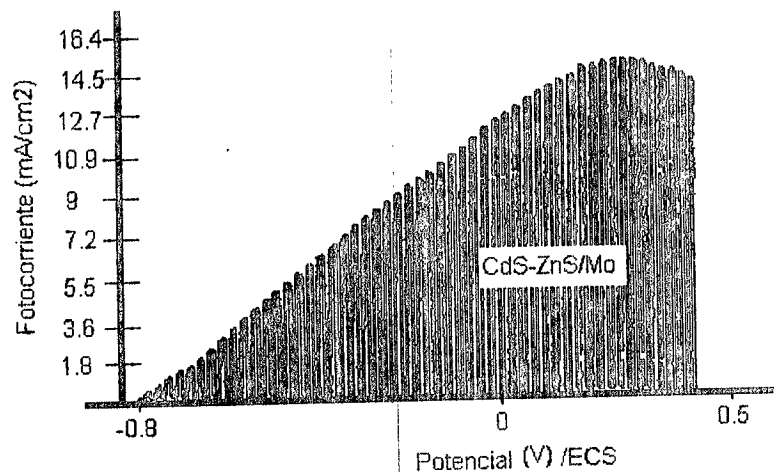
En la Figura 5.1.3.2, se muestra la fotocorriente de las películas modificadas con Mo al 2 % en peso. Dicho valor se obtuvo después de realizar una optimización en la proporción de este metal sobre las películas de CdS-ZnS. Esta se realizó agregando diversos porcentajes en peso del Mo sin obtener un incremento o decremento en la fotorrespuesta, para diversas proporciones de CdS-y ZnS.



a1) 4:1/ 2%



b1) 3:2/ 2%



c1) 1:1/ 2%

Figura 5.1.3.2. Muestra la fotocorriente de CdS-ZnS a diferentes composiciones modificada con Mo al 2 % en peso

Comparando las Figuras 5.1.3.2 y 5.1.3.1, se observa un aumento en la fotocorriente de las películas con respecto a la que no contienen Mo, para una misma proporción de CdS-ZnS. Esto indica que la incorporación de molibdeno a la mezcla permite catalizar la reacción, ayudando con esto a aumentar la fotocorriente. En la figura 5.1.3.2 c1 se obtuvo una mayor fotocorriente con respecto de las otras películas modificadas, por lo tanto la película que presenta una mayor fotocorriente es la que se obtiene con una relación 1:1 incorporando 2% en peso de Molibdeno.

5.2 Estructura y Morfología

5.2.1 Difracción de rayos x

La figura 5.2.1.1 muestra la difracción^a de rayos x para las muestras donde se obtuvo una mejor fotorrespuesta y fotocorriente. En la difracción de rayos-x, los picos de mayor intensidad corresponden al compuesto de $\text{Cd}_{9.51}\text{Zn}_{0.49}\text{S}_{10}$ (JCPDS-40-834), formando una estructura $\text{Cd}_x\text{Zn}_{x-1}\text{S}$, lo que concuerda con lo encontrado por Sebastian y Krishina (1983)

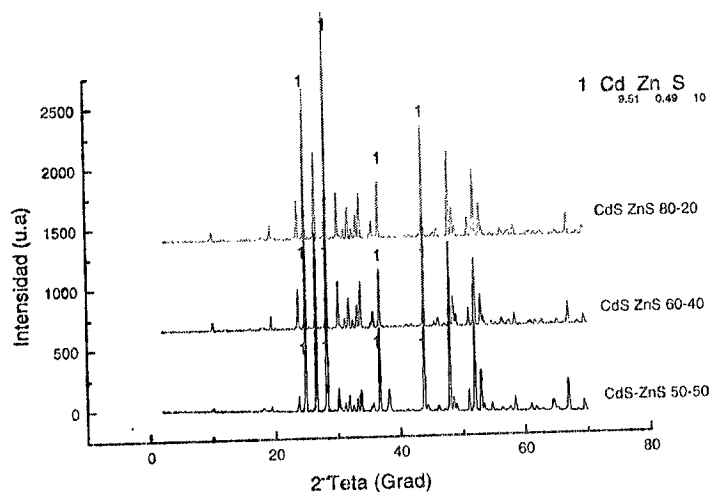


Figura. 5.2.1.1. Difracción de rayos x de composiciones de CdS-ZnS

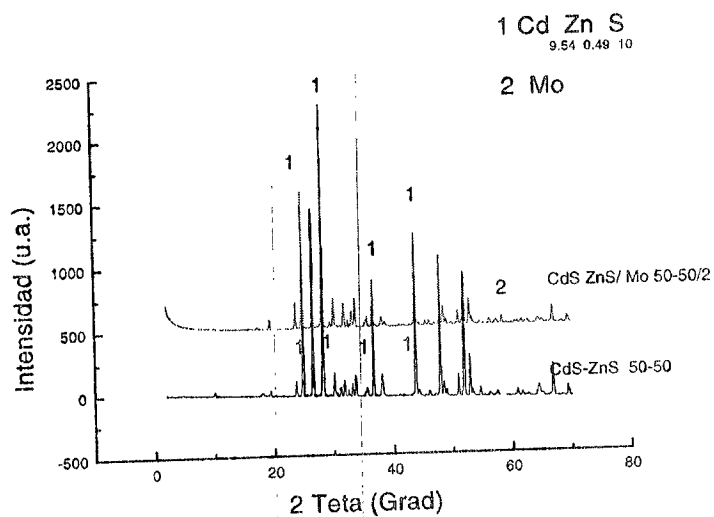


Figura. 5.2.1.2. Difracción de rayos x de CdS-ZnS 50-50, y CdS-ZnS /Mo 50-50/2.

^a Los resultados observados de las muestras fueron realizados en el IIM-UNAM.

En la figura 5.2.1.2 se muestran los resultados de la difracción de rayos-x para una película modificada con Mo y otra sin la incorporación de Mo, en estas se observa que la estructura permanece constante, solo apareciendo un pico de Mo (JCPDS-4-809) con poca intensidad, en la película modificada. De estos resultados se puede inferir que el Mo no se encuentra modificando la estructura, lo cual indica que esta en la superficie del material actuando como un catalizador.

5.2.2 Microscopia de barrido electrónico.

La figura 5.2.2.1 muestra la microscopia^b de la película de composición 1:1, observada con una fuente a 20kV, sobre un substrato de vidrio. Se nota una morfología heterogénea en su superficie, incluso se observan algunos huecos, así como dos diferentes tipos de componentes (uno blanco, otro grisáceo), los cuales se encuentran asociados a los elementos presentes en la película. Así podemos notar que las regiones más claras corresponden a los elementos más pesados, que en este caso corresponderían al Cd. En la tabla 5.2.2.1 se muestran las composiciones atómicas de la película, tomadas en la parte oscura. Es posible observar que hay una proporción mayor de Cd que de Zn en la película.

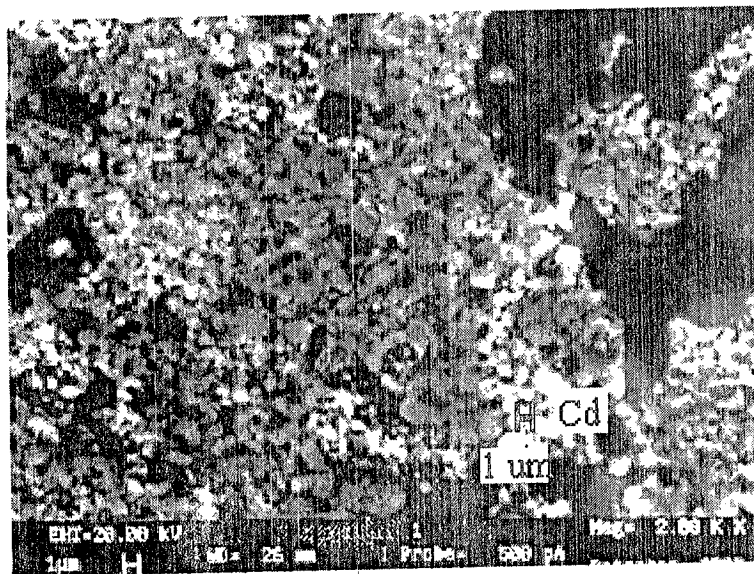


Figura 5.2.2.1. Microscopia tomada a la película $Cd_xZn_{1-x}S$, con composición 1:1

^b La microscopia de barrido fue realizada en el IIM de la UNAM

Tabla 5.2.2.1. Los valores de los diferentes compuestos se dan en porcentaje atómico

Elemento	Atómico %
S	35.26±1.34
Zn	5.23±0.45
Cd	59.51±1.37

En la Figura 5.2.2.2. se muestra la película cuya proporción es CdS-ZnS/Mo 1:1 / 2% a una energía de 20kV, soportado sobre un sustrato de vidrio. En ella se observa la presencia de diversas intensidades de colores grises con tamaños de partículas del orden de 1µm aproximadamente. También, es posible observar una compactación mayor en esta película, con una mayor homogeneidad. Esto es debido probablemente a la incorporación del Mo a la película. En la tabla 5.2.2.2 se muestra el resultado de la composición atómica de la película con Mo, en esta existe un aumento en la cantidad de Cd y una disminución de S y de Zn.

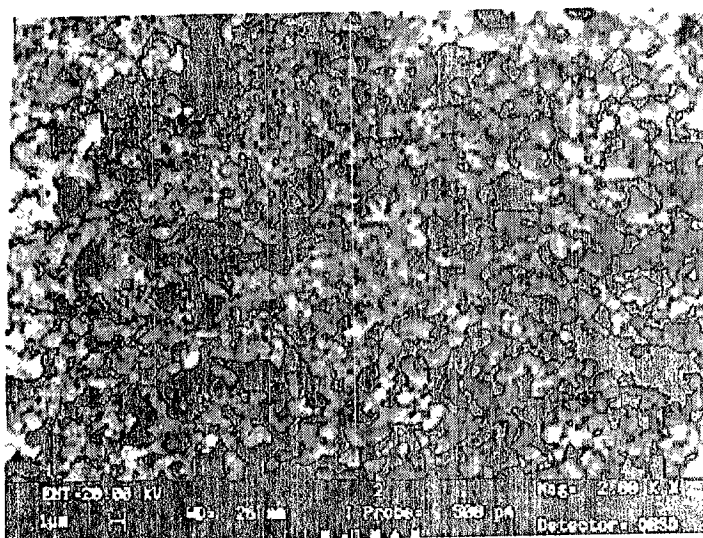


figura 5.2.2.2. Película CdS-ZnS/Mo 50-50/Mo

Tabla 5.2.2.2. Los valores de los diferentes compuestos se dan en porcentaje atómico

Elemento	Atómico %
S	29.81±0.52
Zn	2.39±0.78
Cd	67.66±1.37
Mo	0.13±0.037

5.2.3 Microscopia de Fuerza Atómica

Los resultados encontrados por esta técnica^c, muestran que las películas no son homogéneas, teniendo partes oscuras y partes claras, presentando cambios abruptos en su superficie, que rebasan la detección del microscopio. Es decir la señal que registra los cambios en z se satura (orden de 2-3 micras), por otro lado al pasar la aguja por la muestra tiende a arrastrar material, por lo que no fue posible obtener la topografía de la superficie.

^c La caracterización de fuerza atómica fue llevada a cabo en el Centro de Instrumentos de la UNAM

5.3 Propiedades ópticas

En la figura 5.3.1 se muestra el espectro de reflectancia total en función de la longitud de onda para la película con una proporción 1:1 y 2 % de Mo, el cual fue obtenido mediante los cálculos del apéndice E. En esta gráfica se nota un cambio abrupto en la región del visible, lo que nos indica que existe absorción en esta zona.

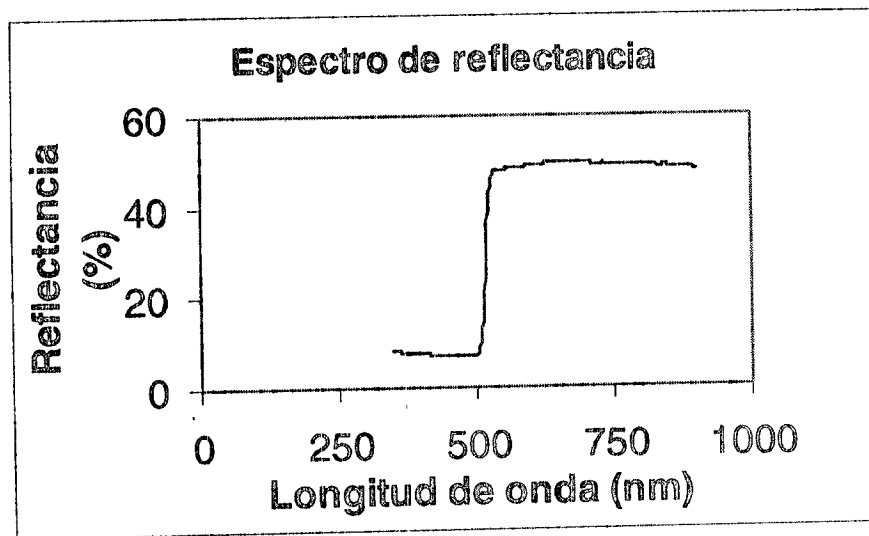


Figura 5.3.1. Espectro de reflectancia total

Utilizando el método descrito en el apéndice E, obtenemos la figura 5.3.2.

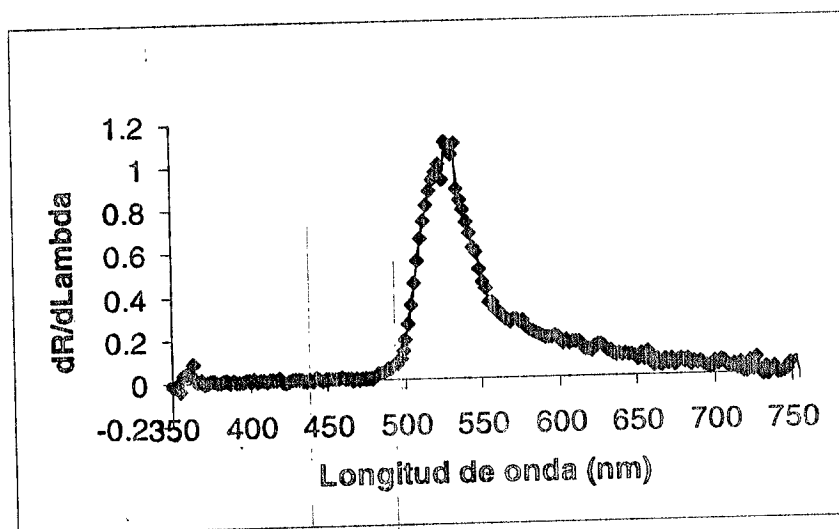


Figura 5.3.1. Muestra un pico de absorción en la región visible.

En la figura 5.3.1, se observa un fuerte pico de absorción de la muestra, este pico esta asociado a su valor de brecha de banda, este método fue utilizado para diferentes composiciones, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3.1

Tabla 5.3.1. Valores de brecha de banda para las diferentes composiciones

CdS	ZnS	Mo	Brecha de banda
Relación en	% en peso		eV
1	0		2.35
4	1		2.4
3	2		2.4
1	1		2.4
1	1	2	2.4
2	3		2.4
1	4		2.4
Polvos de CdS			2.3
Polvos de ZnS			3.7

En la tabla anterior se observa que los valores de brecha de banda de las películas a diferentes composiciones se mantienen con cambios pequeños con respecto al la película que contiene sólo CdS, por lo tanto la incorporación del ZnS y el Molibdeno no están cambiando las propiedades ópticas del CdS.

5.4 Potencial de banda plana

De las mediciones de la reactancia obtenidas al variar el potencial a una frecuencia de 20 kHz, descritas en el apéndice D, se obtuvo la gráfica de la figura 5.4.1. Donde se muestra la variación de C^{-2} vs potencial aplicado.

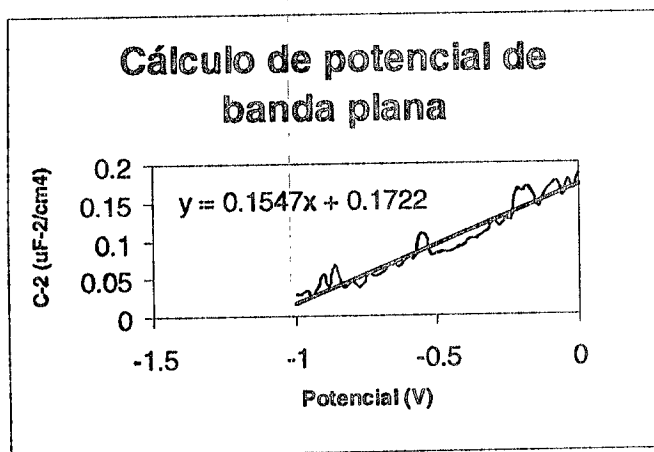


Figura 5.4.1. Cálculo del potencial de banda plana.

En la tabla 5.4.1 se muestran los valores del potencial de banda y número de portadores de carga para diferentes composiciones de fotoelectrodos. El potencial de banda plana se obtuvo mediante la ecuación de interpolación de la gráfica de la figura 5.4.1, cuando la capacitancia es igual a cero ($y = 0$). El número de portadores de carga fue calculado mediante la ecuación 4.5.3. Los valores mostrados en la tabla 5.4.1 se realizaron en una solución de Na_2SO_3 a un pH de 7.

Tabla 5.4.1. Valores de potencial de banda plana mediante cálculos de capacitancia y voltaje

Cálculo de potencial de banda plana mediante cálculos de capacitancia y voltaje				
			Vfb	Num. De portadores
			Volts	Ni
CdS-ZnS	100-0			
Área	0.22	cm ²	-0.701	5.00E+19
CdS-ZnS	50-50			
Área	0.12	cm ²	-1.113	1.68E+20
CdS-ZnS	50-50/2			
Área	0.2	cm ²	-1.212	2.13E+20
CdS-ZnS	60-40			
Área	0.125	cm ²	-0.919	2.30E+20
CdS-ZnS	80-20			
Área	0.13	cm ²	-1.022	2.00E+20

En la tabla 5.4.1 se obtuvo un potencial de banda plana (U_{fb}) más negativo en el fotoelectrodo de CdS-ZnS/Mo con composición 1:1 modificado con el 2% en peso de Mo, lo cual favorecería la producción de hidrógeno (-0.8V), esto concuerda con lo señalado por Finlayson y Wheeler (1985), en donde se presenta un cambio en U_{fb} a potenciales más negativos, cuando se mezclan el CdS y el ZnS. Estos cambios pueden ser debidos a la formación de Cd metálico y al bloqueo de estados de superficie por Zn^{2+} lo cual reduce el número de recombinaciones en los estados de impurificación. La mejoría en los fotoelectrodos modificados con Mo, puede ser debida a que la altura de la barrera para la transferencia de electrones entre la interfase semiconductor-Mo es menor que la de la interfase semiconductor-electrolito, siendo esto de gran utilidad para la separación de electrones y huecos.

5.5 DETECCIÓN DE HIDRÓGENO

La detección del Hidrógeno, producto de la reacción catódica sobre la superficie de un electrodo de platino, se hizo mediante la técnica de cromatografía de gases. Para llevar a cabo la reacción de reducción de hidrógeno fue necesario diseñar una celda fotoelectrolítica^d, la cual se muestra en la figura 5.5.1.

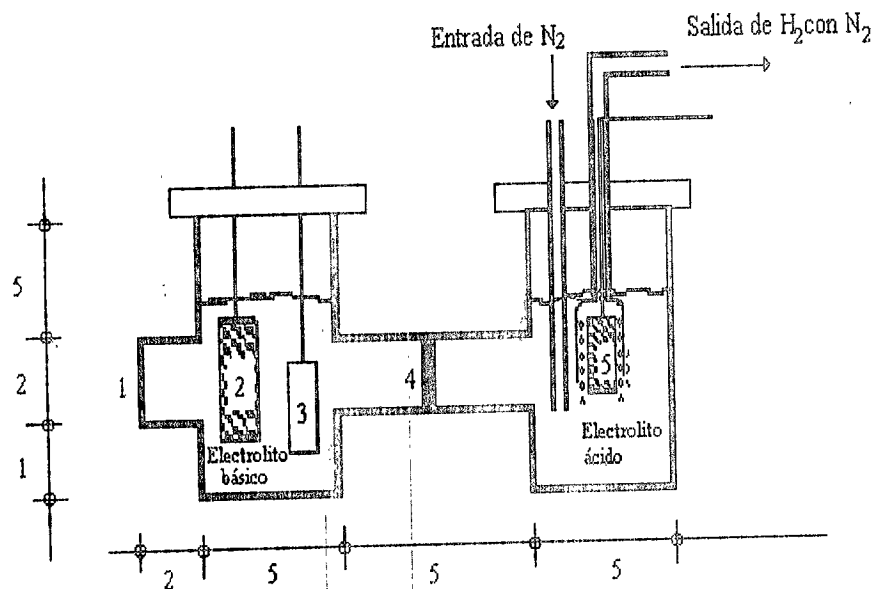


Figura 5.5.1. Celda fotoelectrolítica, para la producción de hidrógeno.

^d La celda fotoelectrolítica fue construida en el CINVESTAV-IPN

Capítulo 5

La celda fotoelectrolítica fue realizada con vidrio pyrex y se encuentra acotada en centímetros. Esta celda cuenta con una ventana de cuarzo con el fin de iluminar al fotoelectrodo directamente tratando de tener la menor pérdida de energía por transmisión, se tiene una membrana de nafion entre los dos compartimentos para llevar a cabo el intercambio iónico entre las dos soluciones sin dejar que se mezclen entre ellas. Enseguida se nombran cada una de sus partes:

1. Ventana de cuarzo.
2. Fotoelectrodo
3. Electrodo de referencia
4. Membrana intercambiadora (nafion, marca Dupont)
5. Contraelectrodo (platino)

En la figura 5.5.2 se muestra el esquema de funcionamiento de una celda fotoelectrolítica utilizando en semiconductor tipo n como ánodo, dentro de una solución básica, tanto en oscuridad como bajo iluminación. El electrodo de platino es utilizado como cátodo dentro de una solución ácida y es donde se produce la reacción de producción de hidrógeno.

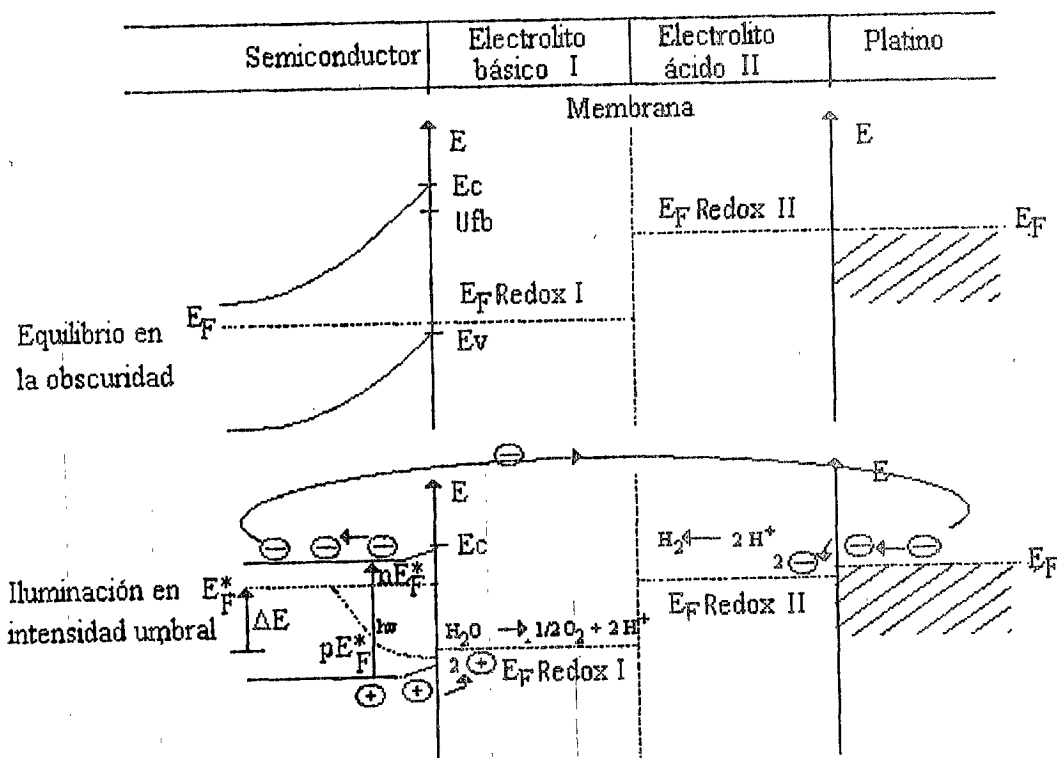


Figura 5.5.2. Esquema de funcionamiento de una celda fotoelectrolítica.

Capítulo 5

El esquema de funcionamiento de la figura 5.5.2 muestra como al iluminar el semiconductor sus bandas de conducción y de valencia se aplanan, provocando con ello que el nivel de Fermi se corra hacia la banda de conducción, llevando así el proceso de transferencia de huecos hacia el electrolito, mediante la banda de valencia y la transferencia de electrones mediante la banda de conducción. Estos electrones son trasladados hacia el platino mediante un contacto externo, en donde se lleva a cabo la transferencia electrónica hacia el electrolito ácido, provocando así la reacción de producción de hidrógeno.

La detección del hidrógeno se hizo mediante el acoplamiento de la celda fotoelectrolítica en el sistema^e de la figura 5.5.3.

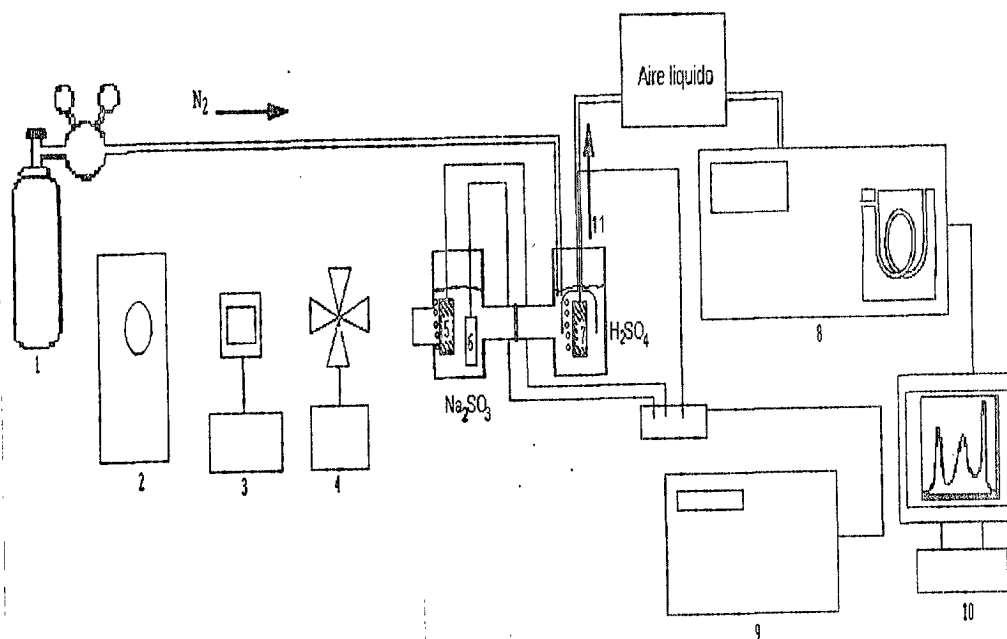


Figura 5.5.3. Sistema utilizado para la detección de H_2

^e El montaje experimental del sistema de detección fue realizado en el ININ.

Capítulo 5

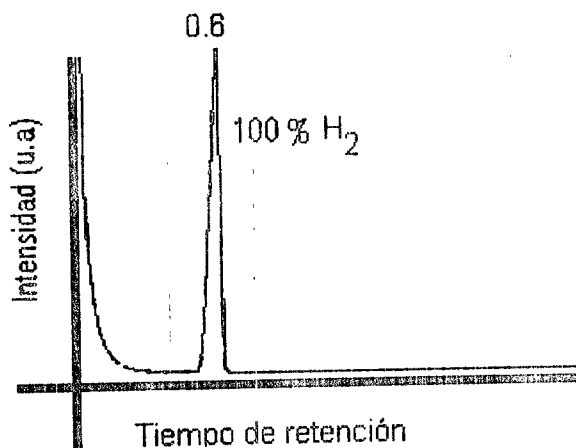
En donde:

1. Tanque de N_2 alta pureza
2. Lámpara de Xenón a 1000W(Oriel).
3. Filtro líquido para UV (Modelo 61945,Oriel)
4. Chopper(Glas Col)
5. Electrodo ánodo(Semiconductor)
6. Electrodo de referencia(calomel)
7. Electrodo cátodo (Contraelectrodo, Malla de platino)
8. Cromatógrafo (Varian 3600), con una columna de 2 metros de largo y 1/8 de pulgada de diámetro.
- 9.- Potenciostato (Mod. 273 A EG&G)
10. Computadora (paquete Varian 3600)

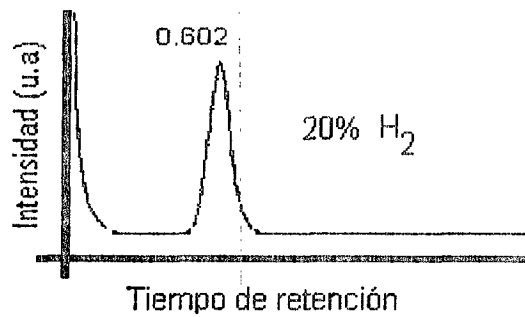
Debido a que el cromatógrafo no contaba con los estándares de hidrógeno, se tuvieron que realizar algunos estándares con diferentes porcentajes de hidrógeno, estas muestras fueron mezcladas con nitrógeno (nitrógeno alta pureza), con el fin de realizar dichas concentraciones. Para llevar a cabo la detección de dichos estándares en el cromatógrafo fue necesario arrastrarlos con un flujo de gas de nitrógeno, teniendo con esto problemas de disolución en las muestras a detectar. En la figura 5.5.4 se muestran las respuestas obtenidas del cromatógrafo de dichas muestras.

Las características de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

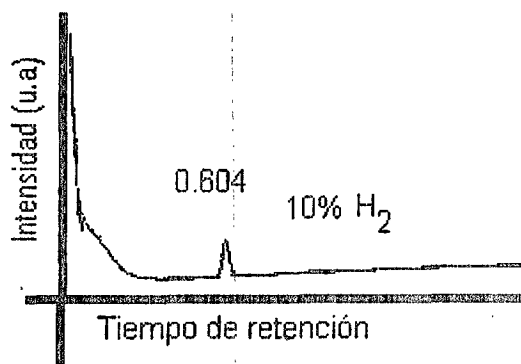
Temperatura de la columna 100°C.
Temperatura de inyección 120°C.
Temperatura del detector 120°C.
Flujo de gas acarreador 30ml/min.



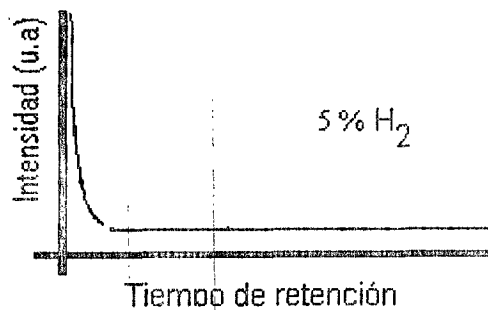
a) 100% de H₂



b) 20% de H₂



c) 10% de H₂



d) 5% de H₂

Figura 5.5.4. Cromatograma para muestras a) 100% de H₂; b) 20% de H₂; c) 10% de H₂ y d) 5% de H₂

Capítulo 5

Utilizando el montaje experimental mostrado en la figura 5.5.3, se obtuvieron cromatogramas para diferentes composiciones de fotoelectrodos, pero en la mayoría de ellos se tienen resultados con picos muy pequeños, que salen fuera del rango de los estándares, sólo en la composición 1:1 con 2% de Mo pudimos observar el siguiente cromatograma.

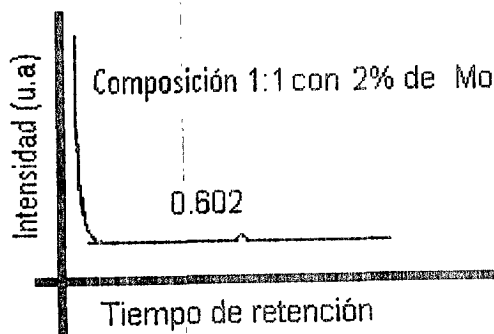


Figura 5.5.5. Cromatograma de la película 1:1 con 2 % de Molibdeno

Comparando las figuras 5.5.5 y 5.5.4, podemos decir cualitativamente que se encontró un porcentaje entre el 5% y el 10% de hidrógeno en la película con una proporción 1:1 y con un 2% en peso de Mo.

La fotocorriente producida en el sistema utilizando la película con composición 1:1 y con 2% en peso de Mo, durante el proceso de detección se muestra en la figura 5.5.6. De aquí se observa que se alcanzan las condiciones de voltaje y corriente para llevar a cabo la fotoelectrólisis. Dicha figura se obtuvo bajo iluminación con una lámpara de xenón en una solución de Na_2SO_3 a 0.1 M y utilizando un electrodo de referencia de Calomel (ECS).

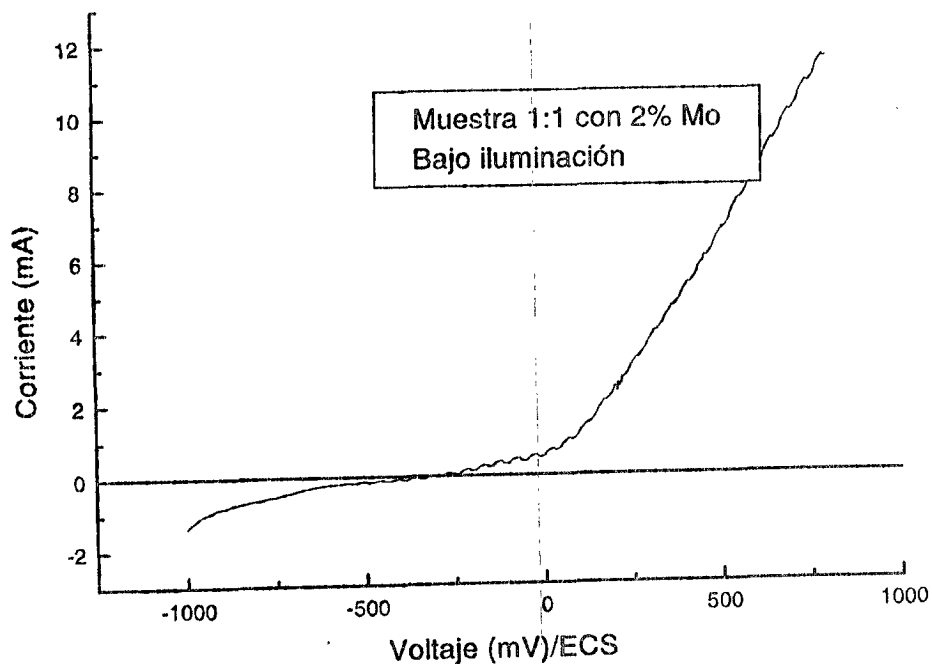


Figura 5.5.6. Voltametría de la película con composición 1:1 y 2% de Mo.

5.6 CRONOAMPEROMETRÍA

Con el propósito de determinar la estabilidad del fotoelectrodo elaborado, se utilizó el montaje experimental de la figura 5.5.3, en donde se realizó un barrido de corriente contra tiempo a un voltaje de 0.5V, durante 15 minutos (no se puede tener más de 15 minutos, debido a que se sobrecalienta la lámpara de Xenón) bajo iluminación con una lámpara de Xenón. En la figura 5.6.1 se observó que en los primeros segundos hay un aumento de corriente y se estabiliza a los 400 segundos manteniéndose así durante el tiempo posterior. De esta manera, se observa que el fotoelectrodo es estable durante el tiempo medido.

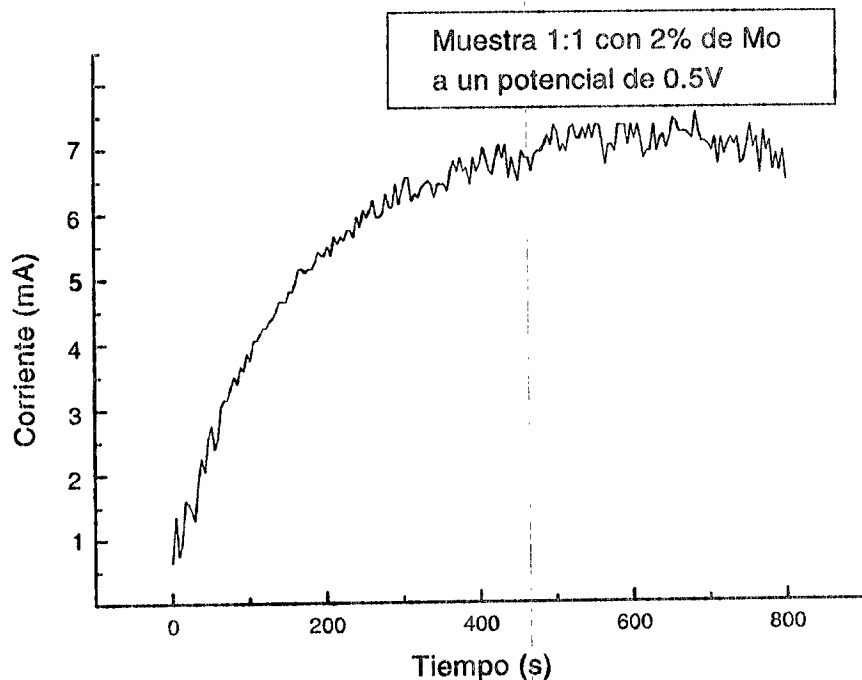


Figura 5.6.1. Cronoamperometría del fotoelectrodo con la composición 1:1 con 2% de Mo.

Este proceso se repitió cinco veces más y se encontró que el proceso es reproducible, indicando con ello una buena estabilidad del fotoelectrodo.

De la figura 5.6.1 se observa que durante un tiempo de 400 segundos, se produce una corriente de 7 mA/cm^2 . Con estos datos se calculó la cantidad de hidrógeno producido sin tomar en cuenta las pérdidas que se originan en dicho proceso. Utilizando la ley de Faraday (Rieger (1994)) y la corriente producida en un intervalo de tiempo, podemos calcular el hidrógeno producido por dicha corriente.

Enseguida describimos la ley de Faraday:

Ley de Faraday.- La masa M de una sustancia que reacciona como resultado del paso de z coulombs de carga a través de la celda, esta dada por la ley de Faraday

$$M = \frac{zA}{Fn}$$

Donde

- z. Paso de carga a través de la celda (coulombs)
- A. Peso de la sustancia real o reducida gr/grmol
- n. # de moles de e^- requeridos para reducir mol e^-
- F. Constante de Faraday igual a 9.65×10^4 coulombs/mol e^-

En el caso del hidrógeno su peso molecular es igual a 1 gr/grmol, por lo tanto :

$$A = 1$$

$$z = (\text{Corriente producida en A/cm}^2) * (\text{Tiempo en s}) = 0.007\text{A/cm}^2 * 400\text{segundos} = 2.8 \text{ coulombs/cm}^2$$

Entonces la cantidad de hidrógeno producido por unidad de área es igual:

$$m = \frac{\frac{2.8c}{\text{cm}^2} \times 2}{96500c \times 2} = 29 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$$

Por lo tanto con la película de composición 1:1 y 2% de Mo, se obtuvieron 29 microgramos de hidrógeno por cm², en un tiempo de 400 segundos.

5.7 Cálculo de la eficiencia de la celda fotoelectrolítica

La eficiencia de la celda fotoelectrolítica es calculada a partir de la siguiente relación:

$$\eta = \frac{P_s}{P_e}$$

En donde:

- η eficiencia de la celda
- P_s potencia de salida de la celda
- P_e potencia de entrada de la celda

La potencia de entrada se calculo, mediante un fotodetector de CdS, el cual fue calibrado previamente^f. Este fotodetector fue colocado en la posición del fotoelectrodo dentro de la celda fotoelectrolítica e iluminado con la misma lampara.

Para el cálculo de la potencia de salida, fue utilizado el método propuesto por Oscar Khaselev y John A. Turner (1998), en donde se considera que la electrólisis se lleva a cabo al 60% de eficiencia, y el hidrógeno producido se utilizara en una celda de combustible a un potencial de 1.23 V, lo cual es el límite ideal a una temperatura de 25°C, entonces:

$$P_s = I * 1.23\text{V} * 60\%$$

^f Se muestra la calibración del detector en el apéndice F.

Capítulo 5

Donde:

I corriente producida en la celda fotoelectrolítica.

Por lo tanto

$$P_s = 7 \text{ mA/cm}^2 * 1.23\text{V} * 60 = 516.6 \text{ mW/cm}^2$$

Con base a la calibración del fotodetector, $P_e = 95 \text{ mW/cm}^2$

Por lo tanto la eficiencia de la celda:

$$\eta = \frac{516.6}{98} = 5.27\%$$

La eficiencia de la celda fotoelectrolítica, sin tomar en cuenta las pérdidas, debidas a la reacción de reducción de hidrógeno, es de 5.27 %

Cálculo de la distribución espectral con AM1 y eficiencia teórica máxima con base a la brecha de banda

Utilizando los valores de radiación para una masa igual a uno (AM1), los cuales son valores estándar y se reportan en Chopra K. L. y Dass S. R. (1981), y utilizando una hoja de cálculo (Excel 7.0) se calcularon los valores mostrados en la Tabla A1 así como la gráfica de la Figura A1. En la Figura A1 se muestra la intensidad espectral en $\text{mW}/\text{cm}^2\text{eV}$, contra la energía cuántica en eV. La energía cuántica fue obtenida mediante la siguiente ecuación.

$$E_c = hc/\lambda$$

Donde:

- E_c. Energía cuántica electrón-volt (eV)
- h. Constante de Planck, $6.6262e-34$ J/s
- c. Velocidad de la luz, $3e8$ m/s
- λ . Longitud de onda, μm

En la Tabla A1, se muestran los cálculos de $h\nu$ en eV.

Tabla A1. Muestra los resultados de la energía cuántica.

LONGITUD DE ONDA	E hv	IRRADIANCIA SOLAR	
		mW/cm ² eV	W/m ² eV
[μm]	eV	AM 1	AM 1
0.295	4.20542373	0	0.0
0.300	4.13533333	0.91	9.1
0.305	4.06754098	1.17	11.7
0.310	4.00193548	3.05	30.5
0.315	3.9384127	7.94	79.4
0.320	3.876875	20.26	202.6
0.325	3.81723077	26.95	269.5
0.330	3.75939394	33.16	331.6
0.335	3.70328358	38.34	383.4
0.340	3.64780594	43.13	431.3
0.350	3.54736964	44.92	449.2
0.351	3.53008786	48.05	480.5
0.353	3.51595349	48.925	489.3
0.356	3.48516884	49.8	498.0

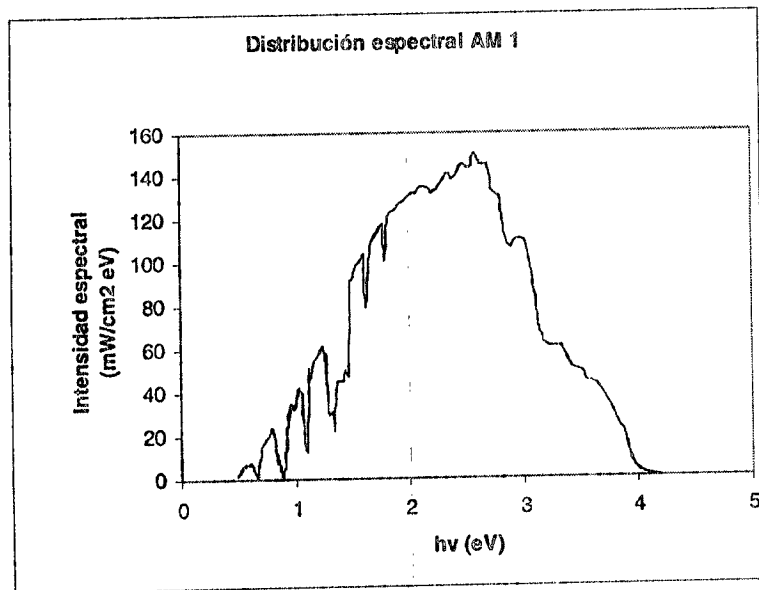


Figura A1. Gráfica de intensidad espectral vs hv.

Con base a esta gráfica podemos relacionar, la brecha de banda de un semiconductor y el espectro solar, teniendo así que los semiconductores con brechas de banda alrededor de 1 eV absorberían la mayor cantidad de energía del espectro solar, sin embargo semiconductores con brecha de banda de 2.4 a 2.6eV absorberían en la zona de mayor densidad de energía del espectro solar.

APÉNDICE B

Cálculo de la eficiencia teórica máxima con respecto a la brecha de banda

Para el cálculo de la eficiencia teórica máxima, la cual se define como la fracción de energía para un intervalo de longitudes de onda que corresponde al espectro del visible, entre la energía del espectro total de la radiación solar, se emplea la siguiente relación:

$$\eta = \frac{E_g \int_{E_g}^{\infty} N(E)dE}{\int_0^{\infty} EN(E)dE} \quad 3.1.1.1$$

Donde

- E_g. Brecha de banda electrón-volt (eV)
- N(E). Distribución espectral mW/cm²eV
- E. Energía hv electrón-volt (eV)
- η. Eficiencia teórica máxima (%)

Para la evaluación de la ecuación 3.1.1.1, es necesario obtener las integrales involucradas, dichas integrales se obtuvieron mediante una hoja de cálculo (Excel 7.0) y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla B1.

Tabla B1. Muestra los valores obtenidos para la ecuación B1.

LONGITUD DE ONDA [μm]	E hv eV	IRRADIANCIA SOLAR		N(E)	Integral N(E)		Integral E*N(E)	
		mW/cm ² AM 1	eV W/m ² eV AM 1		N(E)	E*N(E)	E*N(E)	E*N(E)
0.295	4.20542373	0	0	0	0.00048134	0	0.00823133	
0.3	4.13533333	0.91	9.1	0.01373474	0.00014299	0.23487745	0.00210689	
0.305	4.06754098	1.17	11.7	0.01795326	0.00097146	0.29703472	0.01524664	
0.31	4.00193548	3.05	30.5	0.04756847	0.00248574	0.76183223	0.03779444	
0.315	3.9384127	7.94	79.4	0.1258313	0.00616426	1.95178126	0.09078781	
0.32	3.876875	20.26	202.6	0.32617229	0.00341415	4.9024216	0.04528455	
0.325	3.81723077	26.95	269.5	0.44065608	0.00317757	6.4209103	0.03932457	
0.33	3.75939394	33.16	331.6	0.55053648	0.00268334	7.78075564	0.03033264	
0.335	3.70328358	38.34	383.4	0.64618155	0.00254603	8.86193369	0.0265688	
0.34009485	3.64780594	43.13	431.3	0.73796735	0.00263086	9.81975386	0.00632508	
0.34972392	3.54736964	44.92	449.2	0.79035594	0.00051163	9.94570584	0.00554038	
0.35143601	3.53008786	48.05	480.5	0.84956633	0.00013391	10.5868882	0.00105745	
0.35284881	3.51595349	48.925	489.25	0.86851462	0.00035928	10.7365159	0.00148275	
0.35596554	3.48516884	49.8	498	0.89185641	0.00143033	10.8328464	0.00438359	
0.36255655	3.42181102	51.37	513.7	0.93700727	0.0010823	10.971222	0.00881769	
0.36615442	3.38818799	54.36	543.6	1.00138566	0.00073593	11.4957249	0.00646501	
0.36871133	3.36469179	57.36	573.6	1.06402853	0.00067422	12.0460275	0.00588348	

APÉNDICE B

Con los valores obtenidos en la Tabla B1 y con la ecuación 3.1.1.1, se determino la eficiencia teórica máxima para distintos valores de brecha de banda (E_g) (ver tabla B2 y figura B1), estos cálculos fueron realizados utilizando una hoja de cálculo (Excel 7.0).

Tabla B2. Cálculo de la eficiencia para diferentes brechas de banda

E_g (eV)	0.80152	1.0019	1.30473	1.81579	2.01331	2.4295	2.80124	3.2072	3.51595
Suma	0.21826	0.20759	0.14843	0.08046	0.06973	0.05955	0.05253	0.02991	0.0257
Eficien (%)	38.4081	45.6636	42.517	32.0745	30.8219	28	25	21.0613	19.8404

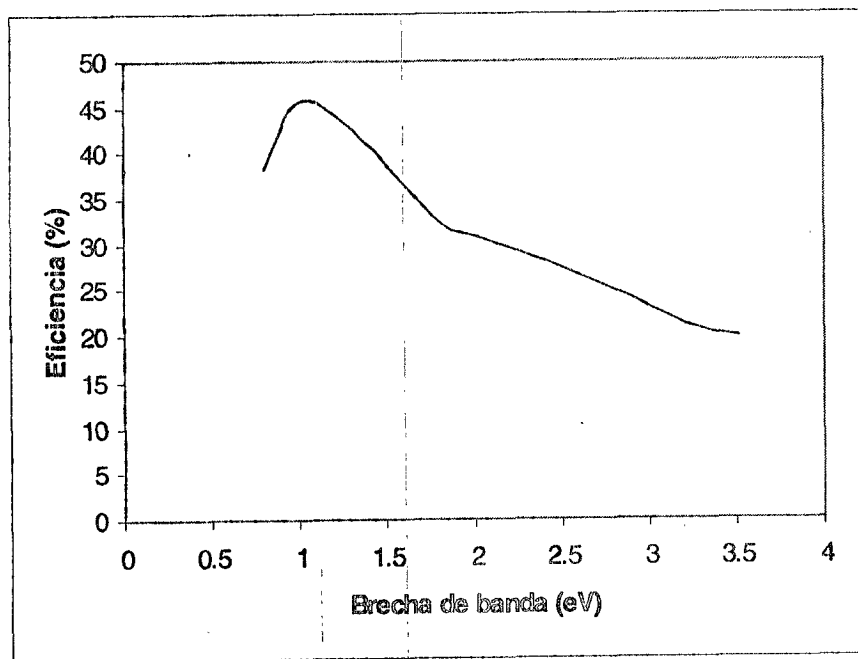


Figura B1. Eficiencia en porcentaje contra brecha de banda en electrón-volt

Con base a la gráfica B1, un semiconductor con brecha de banda de 1 eV tendrá la mayor eficiencia teórica 45%. En nuestro caso el semiconductor utilizado tiene una brecha de banda de 2.4 eV, teniendo así una eficiencia teórica máxima del 28 %.

Cálculo de la brecha de banda experimentalmente

Para efectuar el cálculo de la brecha de banda se utiliza la siguiente relación, en términos de los valores de transmitancia T y de reflectancia R, con ellos se puede obtener el coeficiente de absorción y así poder calcular la brecha del semiconductor.

$$\%T = (100 - \%R) * e^{-\alpha d} \quad C1$$

De la ecuación C1 despejamos α encontrando la siguiente relación

$$\alpha = \left(-\frac{1}{d}\right) * \ln\left(\frac{\%T}{100 - \%R}\right) \quad C2$$

Elevando al cuadrado la ecuación C2, obtenemos:

$$\alpha^2 = \left[-\frac{1}{d} * \ln\left(\frac{\%T}{100 - \%R}\right)\right]^2 \quad C3$$

En donde

T es la transmitancia

R es la reflectancia especular

α es la absorción

d espesor de película en cm

α^2 coeficiente de absorción en $1/\text{cm}^2$

Para el cálculo de la energía de la brecha de banda utilizamos la siguiente ecuación

$$E_g = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad C4$$

Donde

E_g es la energía de la brecha de banda en electrón-volt (eV)

h es la constante de Planck igual 6.62×10^{-34} J/s

c es la velocidad de la luz 3×10^8 m/s

λ es la longitud de onda en cm

Los valores de reflectancia y transmitancia para las muestras fueron determinados experimentalmente utilizando un espectrofotómetro que opera en el rango UV-VIS-NIR,

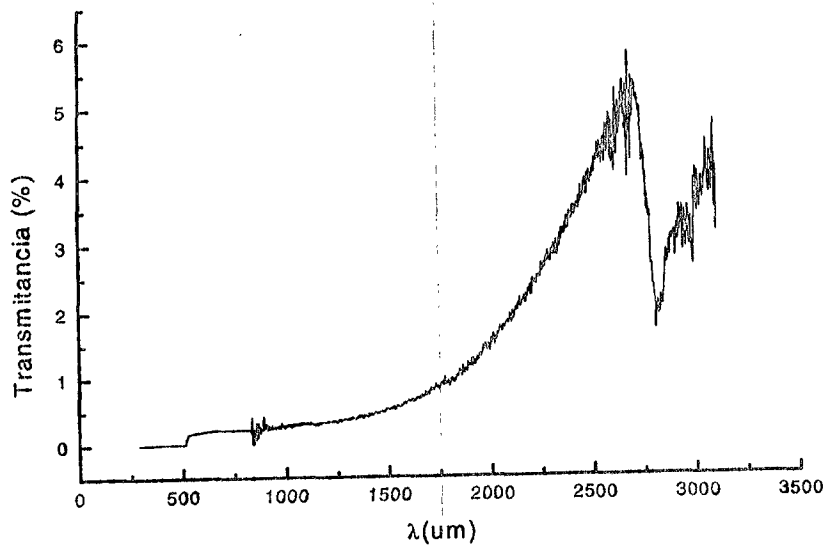
APÉNDICE C

marca Shimadzu (modelo UV-310.PC). Con los datos obtenidos, los cuales se sustituyeron en la ecuación C3, se obtuvieron los valores de α^2 y utilizando la ecuación C4 se obtuvo E_g (ver tabla C1). Los valores fueron obtenidos mediante una hoja de cálculo (Origen 4.1)

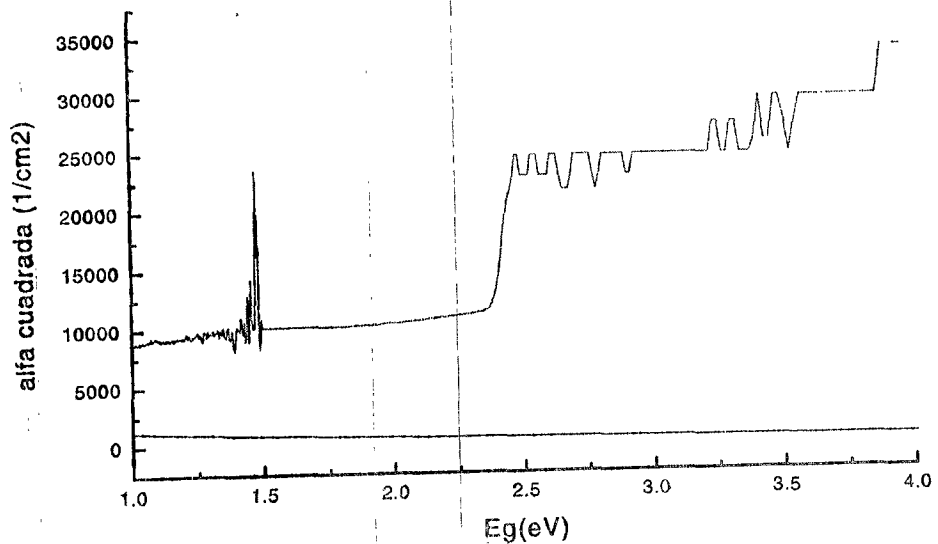
Tabla C1. Resultados obtenidos mediante una hoja de cálculo.

Lambda um	Reflectancia %	Transmitancia %	E_g eV	Alfa cuadrada 1/cm ²
850	0.2182	0.1984	1.46029	10555.2667
848	0.1923	0.2258	1.46374	10121.6666
846	0.5554	0.2304	1.4672	10042.6874
844	0.6104	0.1221	1.47068	12252.6141
842	0.6332	0.0092	1.47417	23529.3681
840	0.6882	0.0443	1.47768	16236.8053
838	0.528	0.0198	1.48121	19810.8313
836	0.1801	0.1389	1.48475	11801.2808
834	0.5173	0.4059	1.48831	8256.72636
832	0.8453	0.2808	1.49189	9389.15354
830	0.5875	0.1846	1.49548	10788.6257
828	0.6073	0.2289	1.49909	10062.591
826	0.6073	0.2289	1.50272	10062.591
824	0.6088	0.2274	1.50637	10084.3384
822	0.6104	0.2258	1.51004	10107.7207
820	0.6104	0.2274	1.51372	10084.285
818	0.6058	0.2274	1.51742	10084.4385
816	0.6027	0.2274	1.52114	10084.542
814	0.6073	0.2274	1.52488	10084.3884
812	0.6104	0.2274	1.52863	10084.285
810	0.6088	0.2274	1.53241	10084.3384
808	0.6073	0.2274	1.5362	10084.3884
806	0.6073	0.2289	1.54001	10062.591
804	0.6088	0.2274	1.54384	10084.3384
802	0.6027	0.2274	1.54769	10084.542
800	0.5966	0.2274	1.55156	10084.7455
798	0.5951	0.2258	1.55545	10108.2319
796	0.5966	0.2243	1.55936	10130.3296

Con base a los datos mostrados de la tabla C1, se obtuvieron las gráficas de %T vs λ y α^2 vs E_g .



Gráfica C1. Muestra la transmittancia contra longitud de onda para una película con una composición 1:1



Gráfica C2. Muestra α^2 contra E_g para una película de composición 1:1.

En la gráfica C1, se observa que la transmittancia en la zona del visible es casi nula (0.4%), por lo tanto, los valores obtenidos de la ecuación C3 que se muestran en la gráfica C2, no indican un pico de absorción característico, el cual pueda ser inferido a la brecha de banda de la película. Por lo tanto no es posible mediante este método identificar la brecha de banda de las películas semiconductoras.

Cálculo del potencial de banda plana y número de portadores.

Para el cálculo del potencial de banda fue necesario utilizar el dispositivo mostrado en la figura D1. Utilizando en dicho dispositivo una frecuencia de 20 kHz y haciendo un barrido de voltaje se obtuvieron valores de la reactancia, encontrando una parte real y una parte imaginaria.

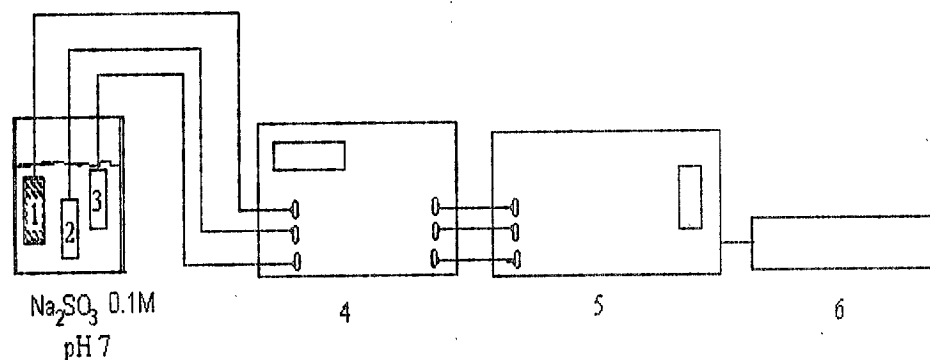


Fig. D1. Sistema experimental para evaluar la reactancia

1. Fotoelectrodo semiconductor
2. Contraelectrodo (malla de platino)
3. Electrodo de referencia calomel (ECS)
4. Potenciometro (ECI 1286, Solartron)
5. Generador de frecuencia (FRA 1250, Solartron)
6. Impresora

Utilizando los valores obtenidos experimentalmente de la parte imaginaria de la reactancia podemos calcular la capacitancia mediante la siguiente relación

$$C^{-2} = \frac{1}{2\pi F R_{\text{imag}} A}$$

D1

En donde:

- C^{-2} Capacitancia en $\mu\text{F}^{-2}/\text{cm}^4$
 F Frecuencia en Hz
 R_{imag} Reactancia parte imaginaria en ohms
 A Área del electrodo en cm^2

APÉNDICE D

Los valores C^{-2} fueron calculados mediante una hoja de cálculo (Excel 7.0) y se muestra en la tabla D1.

Con los valores que se muestran en la tabla D1, es posible graficar C^{-2} contra el voltaje y así obtener la gráfica D1 para el fotoelectrodo con composición 1:1.

Con base a los resultados de la gráfica D1, es posible obtener el potencial de banda plana, mediante la interpolación de los datos obtenidos por una recta ($y = mx + b$), obteniendo así el potencial de banda plana cuando esta recta pasa por el eje de las ordenadas ($y = 0$). Utilizando la pendiente de la recta interpolada podemos calcular el número de portadores de carga, mediante las siguientes relaciones.

Utilizando la ecuación de Mott-Schottky descrita en la sección 4.5.

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left(V - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad D2$$

Separando la ecuación D2

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} V - \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left(U_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad D3$$

Relacionando la ecuación D3, a una recta $Y = mx + b$, en donde:

$$Y = C^{-2}$$

$$m = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i}$$

$$X = V$$

$$b = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_i} \left(U_{fb} + \frac{kT}{e} \right)$$

Por lo tanto para el cálculo del número de portadores N_i utilizamos, la siguiente relación:

APÉNDICE D

$$Ni = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0\epsilon m}$$

D4

Introduciendo los valores de:

$$\epsilon_0 = 8.85418 \text{ e } -8 \text{ F/cm}$$

$$\epsilon = 1.60218\text{e-}19 \text{ c}$$

Se obtiene

$$Ni = \frac{1.41\text{e}20}{m\epsilon}$$

D5

Utilizando una hoja de cálculo (Excel 7.0), obtenemos el valor de Ni en cm^{-3} , el cual se muestra en la tabla D1.

CdS-ZnS	50-50	cm2	Frecuencia	20000	Hz			
Area	0.12	Potencial	C	(Csc)-2				
R imag.		Volts	uF cm2	uF-2 cm4	pendiente m		0.1547	
ohms					b		0.1722	
-11.376	-1	-5.82933E-06	0.029428181					
-11.383	-0.98	-5.82574E-06	0.029464408					
-11.99	-0.96	-5.53081E-06	0.032690579					
-10.752	-0.94	-6.16763E-06	0.026288316					
-13.176	-0.92	-5.03297E-06	0.039477662					
-15.77	-0.9	-4.2051E-06	0.056551957					
-12.995	-0.88	-5.10907E-06	0.038400495					
-17.374	-0.86	-3.81688E-06	0.068641045					
-13.54	-0.84	-4.89767E-06	0.04168901					
-13.397	-0.82	-4.94994E-06	0.04081308					
-14.205	-0.8	-4.66838E-06	0.045884576					
-13.173	-0.78	-5.03412E-06	0.039459687					
-13.999	-0.76	-4.73708E-06	0.044563396					
-16.016	-0.74	-4.14051E-06	0.058330053					
-15.311	-0.72	-4.33116E-06	0.053307874					
-15.714	-0.7	-4.22008E-06	0.056151033					
-16.342	-0.68	-4.05791E-06	0.060728795					
-17.103	-0.66	-3.87736E-06	0.066516416					
-16.775	-0.64	-3.95317E-06	0.063989587					
-17.87	-0.62	-3.71093E-06	0.072616173					
-18.475	-0.6	-3.58941E-06	0.077616337					
-18.48	-0.58	-3.58844E-06	0.077658355					
-21.687	-0.56	-3.0578E-06	0.106950596					
-21.61	-0.54	-3.06869E-06	0.106192485					
-18.732	-0.52	-3.54017E-06	0.07979075					
-18.96	-0.5	-3.4976E-06	0.081744947					
-19.144	-0.48	-3.46398E-06	0.083339257					
-19.293	-0.46	-3.43723E-06	0.084641584					
-19.475	-0.44	-3.4051E-06	0.086246044					
-20.018	-0.42	-3.31274E-06	0.091122499					
-20.415	-0.4	-3.24832E-06	0.094772649					
-21.068	-0.38	-3.14764E-06	0.100932463					
-21.103	-0.36	-3.14242E-06	0.101268097					
-21.562	-0.34	-3.07552E-06	0.105721261					
-21.961	-0.32	-3.01964E-06	0.10967016					
-23.154	-0.3	-2.86406E-06	0.121909452					
-22.786	-0.28	-2.91031E-06	0.1160648					
-23.743	-0.26	-2.79301E-06	0.12819038					
-23.361	-0.24	-2.83868E-06	0.124098665					
-27.071	-0.22	-2.44965E-06	0.166645215					
-26.837	-0.2	-2.47101E-06	0.163776725					
-27.256	-0.18	-2.43302E-06	0.168930665					
-26.434	-0.16	-2.50868E-06	0.158894924					

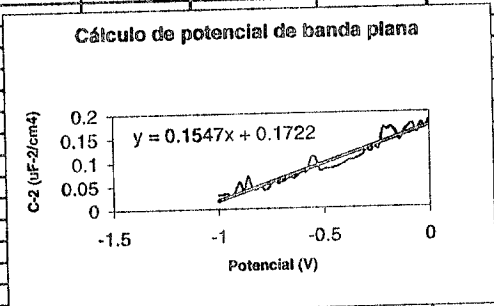


Figura D1. Muestra el potencial contra capacitancia

Tabla D1. Muestra los valores que se obtuvieron mediante la hoja de cálculo.

Obtención de las gráficas de reflectancia total, así como el cálculo de la brecha de banda

Utilizando el método propuesto en la sección 4.4, es necesario obtener la diferencial involucrada $\partial R / \partial \lambda$, esta puede ser resuelta mediante la evaluación de la diferencia, siempre y cuando esta tienda a cero, entonces:

$$\partial R = R_x - R_{x-1}$$

$$\partial \lambda = \lambda_x - \lambda_{x-1}$$

$$\text{Por lo tanto } \partial R / \partial \lambda \approx R_x - R_{x-1} / \lambda_x - \lambda_{x-1}.$$

El cálculo de la derivada fue realizado mediante una hoja de cálculo (Excel 7.0).

En la tabla E1, se muestran los valores obtenidos de $\partial R / \partial \lambda$ y E_g , así como las gráficas de

R vs λ y $\frac{\partial R}{\partial \lambda}$ vs λ , estos calculados fueron obtenidos mediante una hoja de cálculo (Excel 7.0).

Lambda nm	Reflec. Total %	dR/dL	Cálculo de la brecha de banda		
2500	106.67	2499	0.375		
2498	105.92	2497	0.22	Lambda	520 nm
2496	105.48	2495	0.255	E_g	2.38577 eV
2494	104.97	2493	0.185		
2492	104.6	2491	0.05		
2490	104.5	2489	-0.045		
2488	104.59	2487	0.05		
2486	104.49	2485	0		
2484	104.49	2483	0.1		
2482	104.29	2481	0.185		
2480	103.92	2479	0.32		
2478	103.28	2477	0.31		
2476	102.66	2475	-0.04		
2474	102.74	2473	0.585		
2472	101.57	2471	0.475		
2470	100.62	2469	0.255		
2468	100.11	2467	0.545		
2466	99.02	2465	0.16		
2464	98.7	2463	0.08		
2462	98.54	2461	0.575		
2460	97.39	2459	0.055		
2458	97.28	2457	0.26		
2456	96.76	2455	0.36		
2454	96.04	2453	-0.015		
2452	96.07	2451	0.56		
2450	94.95	2449	0.255		
2448	94.44	2447	0.085		
2446	94.27	2445	0.315		
2444	93.64	2443	0.115		
2442	93.41	2441	0.07		
2440	93.27	2439	0.25		
2438	92.77	2437	0.08		
2436	92.61	2435	0.125		

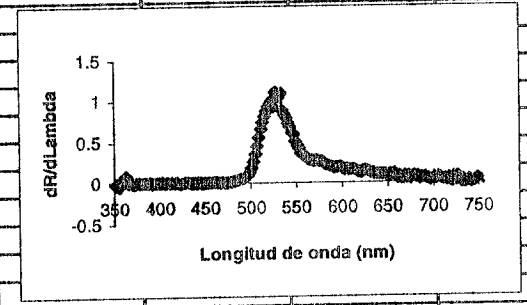
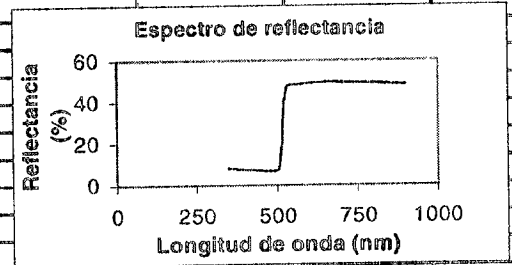
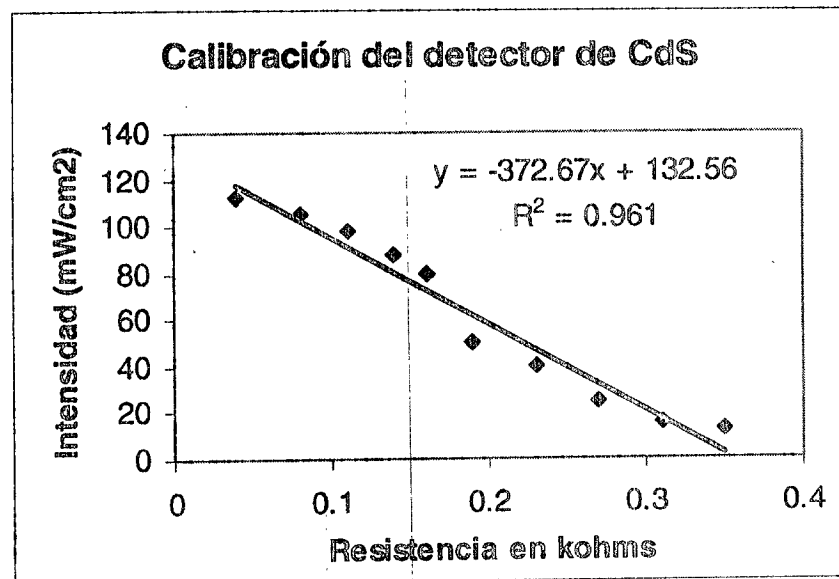


Tabla E1. Se muestran los valores obtenidos mediante una hoja de cálculo.

Mediante este método es posible notar en la gráfica de la tabla E1 un pico característico de absorción, el cual esta asociado a la brecha de banda de la película semiconductor.

Calibración del fotodetector

La calibración del fotodetector de CdS, fue realizada por comparación con un solarmetro (modelo 776, Dodge products Houston Texas). El detector y el solarmetro se colocaron a una misma distancia de la fuente (lampara de halógeno) y a una misma altura. En el detector se midió una resistencia mientras que en el solarmetro se midió una densidad de energía (mW/cm^2), entonces utilizando una hoja de cálculo (Excel 7.0), se realizó la curva de calibración para el detector. Los valores graficados en la curva de calibración son el promedio de varias mediciones.



BIBLIOGRAFÍA.

- Archer M. D., Electrochemical aspects of solar energy conversion, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 5, p. 17, (1975).
- Bard A. J. and Wrighton M. S., A model of electrode stability, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 124, p. 1706 (1977).
- Bard A. J., Photoelectrochemical devices for solar energy conversion, *Science*, Vol 207, p. 139, (1980).
- Barra L., *Hydrogen technology: status and perspectives*, Energy storage & hydrogen, Internet (1994).
- Becquerel E., Photoeffects at electrodes in electrochemical cells, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, Vol. 9, p. 561, (1839).
- Bolts J. M. and Wrighton M. S., Correlation of photocurrent-voltage curves with flat band potential for stable photoelectrodes for the photoelectrolysis of water, *J. Phys. Chem.*, Vol. 80, p. 2641, (1976).
- Butler M. A., Ginley D.S., Review principles of photoelectrochemical, solar energy conversion, *J. Mat. Sci.*, Vol. 15, p. 1-19, (1980).
- Campos J., *Propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de CdS depositadas químicamente*, Tesis de Maestría, CIE-UNAM, (1993).
- Cardon F., Gomes W. P. and Dekeyser W., *Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion*, Plenum press, N.Y., (1981).
- Chopra K.L. and Dass S. R., *Thin films solar cells*, Plenum Press, N.Y., Appendix A., (1981)
- Cide D. R., *Handbook Chemistry and Physics*, CRC, (1994).
- Duffie A. John and Beckman A. William, *Solar engineering of thermal process*, Wiley interscience, (1991).
- Finlayson F. Malcolm, Wheeler L. Bob, Det. Of flat band of CdS crystals, films and powders by photocurrent and impedance techniques, *J. of Phys. Chem.*, Vol. 89, p. 5676-5681, (1985).
- Ford N.C. and Kane J. W., Bulletin of the Atomic Scientist, *Solar Power*, Vol 27 (1971).
- Fujishima A., Honda K. and Kikuchi S., Photochemical reactions on semiconductors, *J. Chem. Soc.*, Vol.72, p. 108 (1969).

BIBLIOGRAFÍA

- Fujishima A. and Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature (London)*, Vol. 238, p. 37, (1972).
- Gerischer H., Eyring H., *In Physical Chemistry; An advanced treatise*, Academic press, N.Y., (1970).
- Gerischer H., Electroanalytical Chemistry Interface, *Electrochem.*, Vol.58, p. 263 (1975).
- Ginley D. S. and Butler. A. M., *Electrochem. Soc. Meeting*, Boston Mass., p. 5-6 (November 1979).
- Goodhew P. J, y Humphreys F. J., *Electron microscopic and Analysis*, Wykeham Publications Ltd, London, (1975).
- Grätzel M., *Energy resources through photochemistry and catalysis*, Academic press, N.Y., p. 361, (1983).
- Harold M. Mcnair, *Cromatografía de gases*, serie de química, monografía no. 23, (1981).
- Khaselev O., Turner A. John, A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting, *Science*, Vol. 280, p. 425, (17April 1998).
- Kogan A., Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products-II. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.23, No2, p.89-98, (1998).
- Lehman A. Peter and Chamberlin E. Charles, Operating experience with a photovoltaic-hydrogen-fuel cell energy system, *Solar energy technology*, vol. 13, (1992).
- León López E. G., *Principios Fundamentales de los dispositivos de semiconductores*, Limusa, (1996).
- Narváez J., *Estudio de los semiconductores ZnCdS y CdS preparados por serigrafía y transporte de vapor químico por gas*, Tesis de maestría, CIE-UNAM, (Oct. 1996).
- NREL, *Developing sustainable technologies for the 21 st century*, NREL, (1996).
- Ohta T., *Solar-hydrogen energy systems*, Pergamon press Ltd, (1979).
- Paleocrassas Stamatis N., Review article Photocatalytic hydrogen production a solar energy conversion alternative?, *Solar energy*, vol.16, p. 45-51, (1974).
- Padro Gregoire C.E., The Hydrogen Program of the United States, *U.S. Departament of Energy*, January (1996).
- Perry H. R., *Manual del Ingeniero Químico*, tomo I, Mc Graw Hill, (1992).

BIBLIOGRAFÍA.

Rieger H., *Electrochemistry*, Chapman and Hall, New York, (1994).

Santhanam K. S. V. and Sharon M., *Photoelectrochemical solar cells*, Elsevier Science Publishers B.V., (1988).

Sebastian M. T., Krishna P., *(CdZn)S photovoltaic cell*, *Solid State Commun*, Vol. 48, p. 879-882, (1983).

Sze S. M., *Physics of semiconductor devices (2nd Edition)*, Wiley eastern limited, New Delhi, (1981).

Vijh A. K., *Electrochemistry of metals and semiconductors*, Dekker, New York, (1973).

Watanabe T., Fujishima A. and Honda, Photoelectrochemical reactions at SrTiO₃ single crystal electrode, *Bull. Chem. Soc.*, Vol. 49, p. 355, (1976).