



Universidad
de La Laguna

Materiales para producción de Hidrógeno mediante Energía Solar

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Curso: 2016/17

Titulación: Grado en Física

Autor: Alberto Gómez Hernández

Tutores: Vicente Daniel Rodríguez Armas

Pedro Núñez Coello

Índice

Contenido

Abstract	3
1.- Introducción	5
2.- Objetivos	8
3.- Metodología	9
3.1.- Materiales fotocatalizadores: obtención y caracterización	9
3.1.1.- Obtención de los fotocatalizadores.	9
3.1.2.- Caracterización estructural de los materiales	12
3.2.- Medidas de fotocatalisis.....	13
3.2.1.- Montaje experimental	13
3.2.2.- Calibración y toma de datos.....	18
4.- Resultados y discusión.....	23
4.1.- Caracterización.....	23
4.1.1.- Difracción de Rayos X.....	23
4.1.2.- Microscopia Electrónica de Barrido SEM	26
4.2.- Medidas de fotocatalisis	28
5.- Conclusiones	32
6.- Bibliografía	33

Abstract

The continual increase in world population and lifestyle standards has led to a seminal growth in global energy consumption. Amounting to about 90% of global energy, fossil fuels supply the transportation and industrial sectors, leading to high emission of greenhouse gases, for this reason it is vitally important to find a clean and renewable source of energy [1-3]. This work is about Photocatalytic Water-Splitting. In this process hydrogen is obtained from water and sunlight through photocatalytic materials.

The Photocatalytic Water-Splitting method is based on the ability of water to be reduced and oxidized by reaction with photogenerated electrons and positive holes, producing hydrogen and oxygen [4-6]. The reaction is first initiated by photon absorption, which generates numerous electron-hole pairs with sufficient potentials. Those charge carriers then migrate to the surface of the catalysts and react with surface active sites. Finally, the photo-generated electrons reduce water to form hydrogen, and the holes oxidize water molecules to give oxygen [7]. Hydrogen is a good energy source due to its high energetic yield and its high storage ability [8-10].

Furthermore, the addition of a co-catalyst on the catalyst surface (Cu, Pt, Ag, Au, etc.) or the addition of several types of alcohols as sacrificial reagents in the catalyst suspension (methanol, ethanol, etc.), favors the photocatalytic activity and increases the H₂ production, due to their action as electron or hole scavenger [7,11]. When these alcohols are used to hydrogen photoproduction, a process, usually called photoreforming, is carried out, making use of semiconductors to promote redox reactions, namely, the oxidation of organic molecules and the reduction of H⁺ to H₂. According to this, H₂ is obtained while sacrificial agents are mineralized.

This work attends to the whole process to carry out the Water-Splitting, from the synthesis of the materials to the measurement of them, through the calibration of the measuring instruments as well as the characterization of the materials synthesized in the laboratory.

The photocatalytic materials treated throughout this research is cadmium sulfide (CdS). Copper impregnation was carried out in order to test the usefulness of this metal as co-catalyst (CdS-Cu). Both photocatalysts were measured in different solutions (different sacrificial reagents) in order to determine which present best performances.

Cadmium sulfide is synthesized by hydrothermal process assisted by microwave (2 hours at 150 degrees Celsius with ramps of 20 minutes of rise and fall, at a maximum pressure of 5 bars), from a mixture of Thiourea and cadmium nitrate in Ethylenediamine. Then a copper impregnation is carried out on cadmium sulfide (CdS-Cu). To do this first dissolve copper nitrate trihydrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O) in ethanol (C₂H₅OH) and add the corresponding amount of cadmium sulfide, then the sample is heated to 60 degrees Celsius to remove ethanol. Sodium hydroxide (NaOH) is then added and treated in an ultrasonic bath at 60 degrees Celsius. At this temperature, a solution of 0.2 M glucose is added dropwise and left in the ultrasonic bath for 10 minutes. After which the sample is washed and left overnight in a stove at 80 degrees Celsius to remove residual moisture

With respect to the other photocatalysts, P25 is a commercial product purchased from Evonik Industries, while YSZ and Ni oxide is prepared joining half and half in moles of each of the components and grinding them. After that, the mixture is calcined for 4 hours at 550 degrees Celsius in a tubular furnace with a 5% hydrogen current in argon to reduce the nickel oxide to metallic nickel.

As sacrificial reagents, the most common is methanol (CH_4O), in this research methanol is used in a water solution with 25% in volume of this alcohol. The other sacrificial reagents used are sulfide of sodium (Na_2O) and sulfite of sodium (Na_2SO_3), in a water solution 0.125 M of the first and 0.175 M of the second one. P25 and YSZ-Ni were measured in a solution of water and methanol, while cadmium sulfide and cadmium sulfite with copper were measured with these two sacrificial reagents.

The experimental setup for carrying out the photocatalysis studies consists of three essential components. The most important of them is the reactor, where the solution with the photocatalyst is situated and, therefore, where the photocatalysis processes are carried out. In order to control the lighting conditions, the reactor is enclosed inside a box with two lamps (UV and visible) and a reflector. Also, the reactor temperature is controlled, by circulation of water from an isothermal bath at 25 degrees. The reactor and the lamp are located at the focuses of a stainless steel elliptic cylinder reflector. By this means, the whole of the light coming from the lamp, located at one focus, is concentrated over the reactor, sited at the other focus.

Another part of the assembly is the flow controller, which has the function of controlling the desired flow of the gas (nitrogen) being introduced into the reactor to entrain the generated hydrogen towards the exit of the reactor. The first part of the instrumental calibration is carried out on this instrument. This is made by using a flowmeter in which the time it takes several bubbles to travel a certain volume is measured.

The second part of the calibration is carried out on the mass spectrometer, instrument in charge of measuring the production of hydrogen. The mass spectrometer analyses the different gases at the entrance by ionizing them, applying a magnetic field that deflects them and subsequently measuring the obtained deviations and the corresponding ion currents. The calibration of this instrument is carried out by injecting a known hydrogen and nitrogen flows into the mass spectrometer.

Finally, the results obtained from the different measurements of photocatalysis show that the largest hydrogen production was obtained with cadmium sulfide as photocatalyst by using sodium sulfide and sulfite as sacrificial agent, giving a production 4 times higher than using P25 with methanol. As reference material in photocatalysis today. As a result, cadmium sulfide is a photocatalyst with a great potential, you simply must find the correct way to impregnate the copper or any other co-catalyst on its surface. The preliminary results with the compound YSZ-Ni were not positive. Therefore, research with cadmium sulfide must proceed further to find the correct method for impregnating of cadmium sulfide with an adequate co-catalyst.

1.- Introducción

This chapter begins with a description of energy demand of our world, most of them is supplied by mineral fuels with the negative impact which this type of fuel generates. Due to this we must find a clean and renewable source of energy. Along this section, some possibilities to generate this energy are considered, in particular the one which allows us to produce hydrogen from the light of the sun. This technique is called Photocatalytic Water-Splitting, at the end of this section there is a description of the processes taking place in the reactor to achieve hydrogen from water and sun light.

El continuo crecimiento de la población mundial y los estándares de estilo de vida han llevado a un gran crecimiento en la demanda de energía global [1]. Gran parte de dicha demanda es cubierta por combustibles fósiles, lo que conduce a una alta emisión de gases de efecto invernadero, entre ellos el dióxido de carbono (CO₂) [2,3]. En el 2013, el consumo mundial de energía fue de 17 TW y se espera que al menos se haya doblado dicha cantidad en 2050 [4]. Por todo esto buscar fuentes de energía limpias y renovables ha de ser una misión capital para mitigar las consecuencias del consumo de combustibles fósiles, es decir, el cambio climático o un eventual agotamiento del suministro de energía [12,13].

Dentro de las energías limpias y renovables hay un gran rango de posibilidades, como puede ser la energía eólica, la hidroeléctrica, la solar, etc. No obstante, cada una de estas fuentes tienen algunas limitaciones que hacen que el paso de combustible fósiles a energía limpia y renovable sea tremendamente difícil. La electricidad generada por las turbinas eólicas no es almacenable. La hidroeléctrica sufre de limitaciones en la construcción de presas debido al alto costo y los posibles efectos ambientales adversos.

Siendo ilimitada y renovable, la energía solar es capaz de producir electricidad o calor sin los requisitos de tener turbinas y mantenimiento. El uso de energía de un año podría ser proporcionado por media hora de irradiación solar en la superficie de la Tierra [14]. Sin embargo, la luz solar es una fuente intermitente de energía ya que está limitada la cantidad de radiación solar recibida debido a su dependencia de la posición geográfica, el día, el clima y la estación [15,16]. Otra desventaja de la energía solar es su baja densidad por unidad de superficie de la Tierra [17]. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de una fuente de energía que sea almacenable, limpia, continua y renovable, con la capacidad de abastecer la demanda mundial de energía. Uno de los candidatos a cubrir dicho puesto es el hidrógeno que es un combustible ventajoso por ser: (1) abundante en varias fuentes sostenibles (biomasa o agua); (2) tiene un alto rendimiento energético; (3) respetuoso con el medio ambiente y (4) tiene una alta capacidad de almacenamiento [8-10].

Sin embargo, pese a tener las ventajas anteriormente comentadas, el hidrógeno (H₂) tiene algunos inconvenientes que deben ser abordados para poder usarlo como combustible. El primero de ellos es la necesidad de energía y costes a la hora de generar y almacenar el hidrógeno como un gas comprimido o de forma líquida [18]. La limitada infraestructura para el aprovisionamiento de hidrógeno es otro factor importante que limita su uso práctico. Aunque su mayor inconveniente está en que en la mayoría de las técnicas actuales de

producción de hidrógeno dependen de combustibles fósiles (gas natural), por lo que es de vital importancia la investigación en nuevas tecnologías a partir de fuentes renovables.

La combinación de la energía solar con los abundantes recursos hídricos proporciona una plataforma razonable para la generación de hidrógeno que se denomina solar Water-Splitting [19-21]. Hay tres formas distintas de llevar a cabo este proceso [22]: (1) Water-Splitting termoquímico; (2) Water-Splitting fotobiológico; y (3) Water-Splitting fotocatalítico. Aunque el enfoque termoquímico sea el más simple, el requisito de grandes concentradores solares hace que este método sea muy costoso [23]. Respecto al fotobiológico encontramos un bajo rendimiento en la producción de hidrógeno, efectos tóxicos de las enzimas y limitaciones en la ampliación del proceso actual. Por todos estos motivos, la separación fotocatalítica del agua sale vencedora en las comparaciones debido: (1) bajo coste [24]; (2) relación energía solar-producción de hidrógeno relativamente alta; (3) capacidad de generar hidrógeno y oxígeno; y (4) el tamaño del reactor es flexible, lo que hace posible llevar a cabo esta técnica a pequeña escala [21].

El método Water-Splitting fotocatalítico se basa en la ruptura de la molécula de agua mediante reacciones de reducción y oxidación en las que intervienen electrones y huecos generados por la iluminación del catalizador [4-6].

El papel de los co-catalizadores es el de favorecer las etapas de oxidación / reducción principalmente actuando como sitios de reacción para oxidantes y reductores, promoviendo la separación de carga y el transporte de portadores de carga. De esta manera, contribuyen significativamente a mejorar la reacción global (descomposición del agua), lo que da lugar a la formación de gases de hidrógeno y oxígeno [11].

Los semiconductores pueden ser utilizados como catalizadores. En estos materiales cuando los electrones de la banda de valencia reciben fotones con suficiente energía, estos saltan a la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia y excedente de electrones en la banda de conducción. Estas parejas electrón-hueco dan lugar a las reacciones redox para separar el agua, véase Fig. 1. Los electrones son los encargados de reducir los protones a moléculas de hidrogeno, mientras que los aniones del oxígeno serán oxidados por los huecos. Las reacciones que tienen lugar son:



Con el fin de iniciar la reacción redox, el nivel más alto de la banda de valencia del semiconductor tiene que ser más positivo que el nivel de oxidación del agua (1.23 eV), mientras que el nivel más bajo de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial redox H^+/H_2 (0.00 eV) [7]. Por lo tanto, la separación de bandas mínima (energía de gap) para que un fotocatalizador sea adecuado para llevar a cabo la separación de agua

debe ser 1,23 eV. En el caso del sulfuro de cadmio, que es el catalizador que emplearemos a lo largo de este estudio, la separación entre bandas es de 2.4 eV [26].

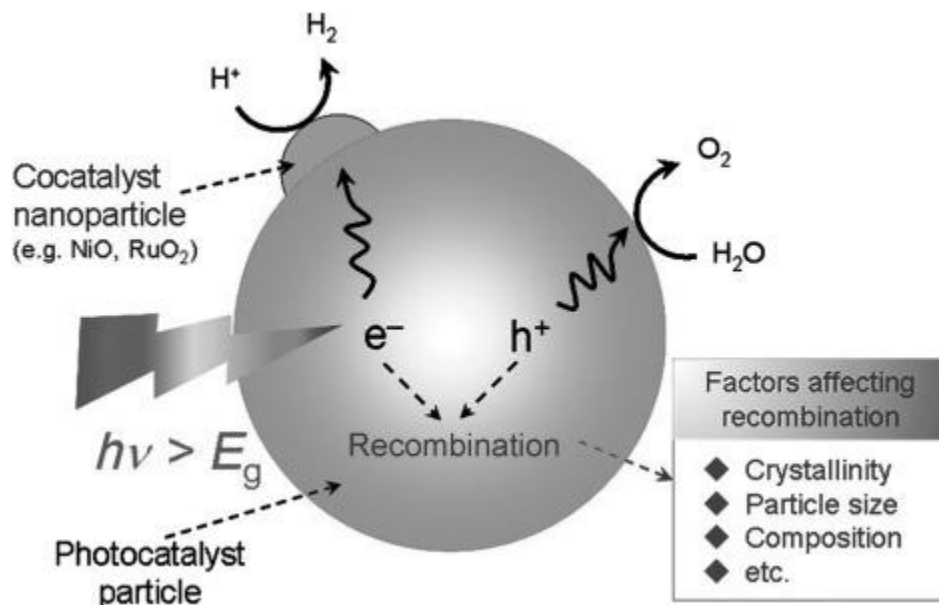


Figura 1. Esquema reacciones en el catalizador

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que los pares electrón-hueco fotogenerados lleguen a la superficie del catalizador sin recombinarse, para que puedan ser útiles para la producción de hidrógeno. Factores que afectan a dicha recombinación pueden ser la cristalinidad, el tamaño de las partículas o la composición de estas entre otros.

La eficiencia de estos procesos de Water-Splitting puede mejorarse mediante cocatalizadores, véase Fig. 1, que favorecen las etapas de oxidación / reducción principalmente actuando como sitios de reacción para oxidantes y reductores, promoviendo la separación de carga y el transporte de portadores de carga. De esta manera, contribuyen significativamente a mejorar la reacción global de descomposición del agua, dando lugar a hidrógeno y oxígeno [11].

Otra vía importante para aumentar la producción de hidrógeno es el uso de agentes de sacrificios, escogidos convenientemente por su capacidad de atrapar a los huecos generados por el fotocatalizador iluminado, normalmente se usan alcoholes como metanol o etanol [7,11]. Cuando se usan estos alcoholes en la producción de hidrógeno, se lleva a cabo un proceso que se llama “photoreforming”, en él las reacciones redox se ven intensificadas, ya que hay al haber más electrones libres donados por dichos agentes de sacrificio, hay una mayor cantidad de reacciones de reducción de protones en hidrógenos, ya que estas reacciones necesitan electrones para llevarse a cabo. De tal forma que se obtiene hidrógeno mientras se mineralizan los agentes de sacrificio

2.- Objetivos

This chapter presents the different objectives considered at the beginning of this work. In particular, these objectives range from the synthesis and characterization of the photocatalysts, the calibration of the measuring instruments to the study of the different photocatalysts, with co-catalysts and sacrificial agents.

Los objetivos de este estudio interdisciplinar, entre la Física y la Química, van desde la preparación de los distintos fotocatalizadores que se pretenden estudiar hasta la medida de estos en el reactor de fotocátalisis, pasando por la puesta a punto y calibración de los instrumentos de medida y la caracterización estructural de los distintos fotocatalizadores.

Respecto a los fotocatalizadores, se va a estudiar el sulfuro de cadmio (CdS), tanto en el rango de visible como en el de ultravioleta, además de probar con dos agentes de sacrificio, en concreto se trabajará con metanol (CH₃OH) en agua (disolución de 25% de metanol) y por otro lado con sulfuro sódico y sulfito sódico (en una relación Na₂S, 0.175 moles y Na₂SO₃, 0.125 moles). Una vez estudiado el CdS, se llevará a cabo una impregnación con cobre sobre él, que actúa como co-catalizador, y se estudiarán los resultados obtenidos con ambos agentes de sacrificio. Por último, se preparará un compuesto denominado zirconio estabilizado con itria (YSZ por sus siglas en inglés), compuesto ampliamente utilizado en pilas de combustible como electrolito, y, también, como ánodo cuando se mezcla con óxido de níquel (NiO), en nuestro caso, utilizaremos una mezcla homogénea al 50% en moles. Dicha mezcla se utilizará para estudios de producción de hidrógeno con radiación visible y ultravioleta, pero en este caso solo con metanol como agente de sacrificio.

Se llevará a cabo la síntesis del CdS y YSZ-Ni, así como la posterior impregnación con cobre del sulfuro de cadmio. Una vez preparados todos los fotocatalizadores se procederá a caracterizarlos mediante Difracción de Rayos X (XRD) en un primer lugar, y posteriormente por Microscopia Electrónica de Barrido SEM.

Por último, uno de los aspectos más importantes del estudio es la puesta a punto y calibración del Espectrómetro de Masas y de los Controladores de Flujo Másico (MFC), utilizados en las medidas de fotocátalisis.

3.- Metodología

This chapter presents the whole process carried out during the work. Firstly, the synthesis and characterization of the different materials is described.

Then the experimental setup is discussed, considering all the components that make it up and how these devices work. Finally, we talk about the calibration of the different instruments, as well as the processes to take the measurements.

A lo largo de este apartado se describirá, en primer lugar, la obtención y caracterización de los distintos materiales que vamos a usar como fotocatalizadores. Posteriormente se detallarán los instrumentos utilizados para la toma de dato, así como la puesta a punto de los mismos.

3.1.- Materiales fotocatalizadores: obtención y caracterización

Los catalizadores sobre los que se llevará a cabo el estudio serán el Sulfuro de Cadmio (CdS) y un compuesto de zirconio estabilizado con itria y óxido de níquel al 50% en moles. A modo de fotocatalizador de referencia emplearemos el óxido de titanio (P25), ya que es el fotocatalizador más estudiado y además es un producto comercial. Por último, se llevará a cabo una impregnación al 2% con cobre sobre el CdS.

3.1.1.- Obtención de los fotocatalizadores.

En primer lugar, voy a referirme al P25 ya que es un producto comercial suministrado por Evonik Industries. AEROXIDE® TiO₂ P25 tiene una riqueza del 99.50 % en dióxido de titanio y el resto del compuesto está formado por distintos óxidos de aluminio, hierro y silicio [27].

Respecto a los fotocatalizadores sintetizados en el laboratorio, el primero de ellos fue el Sulfuro de Cadmio. Para la preparación se usó el método hidrotermal asistido por microondas, siguiendo las siguientes etapas:

- 1) Pesado de los reactivos, 4.62g de Tiourea (CH₄N₂S) y 4.62g de nitrato de cadmio (Cd(NO₃)₂).
- 2) Se disuelven ambos reactivos en 60 ml de Etilendiamina (C₂H₈N₂).
- 3) El contenedor específico con la disolución preparada se introduce en el horno de calentamiento asistido por microondas, modelo ETHOS de Milestone (Microwave Laboratory Systems) (USA).
- 4) Se inicia un programa de 2 horas a 150°C con rampas de 20 min de subida y bajada de temperatura, con una presión máxima de 5 bares. En la figura 2 se puede observar como por lo general la temperatura no llega a los 150°C durante el proceso, esto es debido a la alta volatilidad de la Etilendiamina lo cual genera altas presiones en el recipiente de la síntesis. Al alcanzar el límite de presión es necesario bajar la potencia y como consecuencia de ello baja la temperatura por debajo de 150 °C.

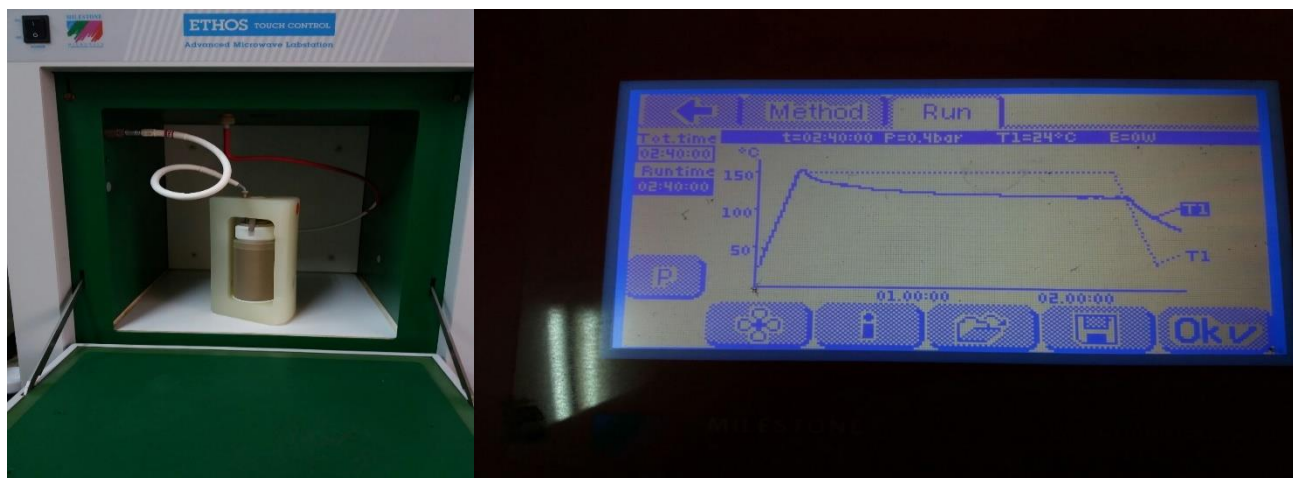


Figura 2. Disolución preparada dentro del microondas (izq.) y programa con el cual se lleva a cabo la síntesis (dcha.)

- 5) Una vez acabada la síntesis en el microondas, se lava el soluto generado. Esto se lleva a cabo mediante varias centrifugaciones (10 minutos a 4300 rpm y a 25°C) del soluto en distintos líquidos. Después del primer lavado se centrifuga dos veces con agua destilada (H₂O) y otras dos con Etanol (C₂H₅OH).
- 6) Tras el proceso de lavado se deja una noche en una estufa a 70°C para eliminar los restos de etanol y humedad que hayan quedado en el sólido. Se muele el sólido resultante y el CdS ya está listo para ser usado.



Figura 3. Disolución recién obtenida en el horno asistido por microondas, se observa el CdS de color amarillo en el fondo y la disolución sobrenadante de color más oscura (izquierda). CdS sólido después de lavar y secar (derecha)

Una vez se tiene el CdS, una parte se deja para medir como fotocatalizador en el reactor, y con la otra porción se lleva a cabo la impregnación del 2% de cobre. Para llevar a cabo este proceso se realizan los siguientes pasos:

- 1) Se pesan 0.5 gramos de CdS y 0.0382 gramos de nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O) la cantidad necesaria para conseguir un 2% en peso de cobre.
- 2) Se disuelve el nitrato de cobre trihidratado en 5 ml de etanol y se mezcla bien con el CdS. La mezcla se trata en un ultrasonido a 30°C durante 20 minutos.
- 3) Se calienta la mezcla a 60 °C para eliminar el etanol.



Figura 4. Recipiente con la disolución de CdS y Nitrato de Cobre en etanol listo para ser agitado por ultrasonidos

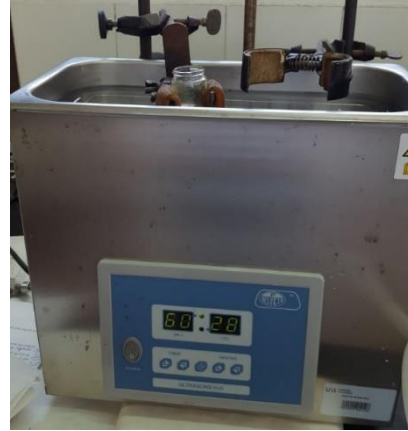


Figura 5. Imagen de la máquina de ultrasonidos en el momento inicial del proceso de agitación

- 4) Al CdS seco se le agregan 10 ml de hidróxido sódico (NaOH) y se trata en un baño de ultrasonidos a 60°C. A esta temperatura se le añade gota a gota 10 ml de una solución de glucosa al 0.2 M y se deja el baño de ultrasonidos durante 10 minutos.
- 5) Una vez acabado este proceso, se lleva a cabo el lavado del sólido resultante. Para ello se centrifuga 4 veces, dos con agua y dos con etanol, 10 minutos a 4300 rpm y a 25°C, en cada caso.
- 6) Por último, se deja una noche en estufa a 80°C, y al día siguiente se muele en mortero



Figura 6. Recipientes colocados en la centrifugadora



Figura 7. Sulfuro de Cadmio con 2% en masa de Cobre

El otro material, zirconio estabilizado con itrio con níquel metálico al 50% (YSZ-Ni) es más simple de preparar, basta con pesar la misma cantidad de moles de ambos compuestos, mezclarlos por molienda hasta conseguir una muestra lo más homogénea posible. Una vez hecho esto, se calcina la mezcla obtenida durante 4 horas a 550°C en un horno tubular con corriente de hidrógeno al 5% en argón para reducir el óxido de níquel a níquel metálico.

3.1.2.- Caracterización estructural de los materiales

La caracterización de los materiales se ha llevado a cabo mediante dos técnicas distintas, mediante Difracción de Rayos X (XRD) y mediante Microscopia Electrónica de Barrido SEM, véase Figuras 8 y 9.

A través de la primera técnica confirmamos la pureza del CdS obtenido (mediante el estudio de las distintas fases presentes en el patrón de difracción), además de permitirnos calcular una aproximación del tamaño de los cristales mediante la ec. de Scherrer [28]:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

donde d es el tamaño de los cristales, λ es la longitud de onda de los rayos X (en este caso 1.54 ångström, ya que fueron irradiadas por un anticátodo de Cu), k es una constante que depende de la forma de los cristales (0.9 para nuestras muestras), β la anchura a mitad de altura de un pico y θ posición del pico.

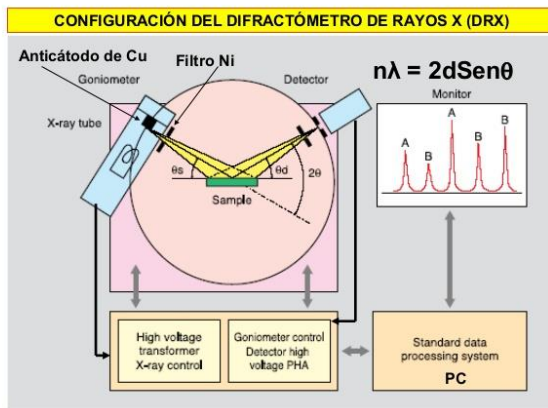


Figura 8. Esquema medición de XRD

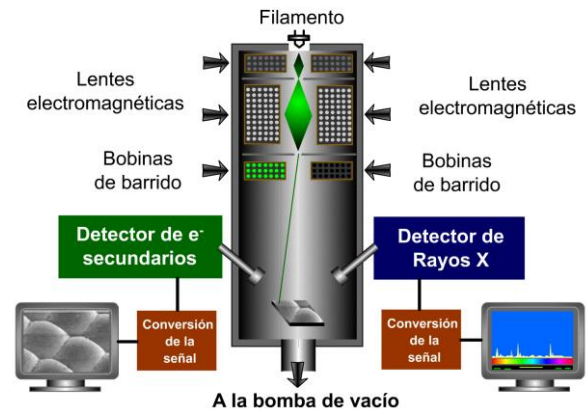


Figura 9. Esquema de Microscopio SEM

Mediante microscopia de barrido SEM se pueden obtener imágenes en alta resolución de la muestra, mediante la detección de electrones secundarios, o del contraste composicional y topográfico, por la detección de electrones retrodispersados. Así como la realización de microanálisis químicos cualitativos o semicuantitativos a partir de la energía de rayos X dispersada por la muestra, con posibilidad de obtener la distribución elemental en la superficie analizada. Otra gran utilidad de este instrumento es la de obtener un mapa de cada uno de los elementos presentes en la muestra, esto será muy importante a la hora de estudiar la distribución del cobre y confirmar que se correlaciona con la distribución de partículas de CdS. Por último, comentar que la muestra se colocó sobre un porta muestras de aluminio y fue cubierta por una capa delgada de carbono [29].

3.2.- Medidas de fotocatalisis

3.2.1.- Montaje experimental

El estudio de los distintos fotocatalizadores se lleva a cabo en un reactor, el cual se encuentra dentro de una caja de madera junto con las fuentes de iluminación (dos lamparas, una que emite en el rango de UV y otra en el visible), el reflector y un ventilador para refrigerar las lamparas. La misión de la caja en el montaje es la de controlar las condiciones lumínicas del reactor, mediante su cierre y la iluminación de las muestras con una de las lamparas. Para medir la producción de hidrógeno dentro del reactor se usa un flujo controlado, mediante un controlador de flujo másico, de nitrógeno, el cual entra al reactor y arrastra con él las moléculas generadas de hidrógeno hasta el espectrómetro de masas, el cual aporta una medición continua de la cantidad de hidrógeno respecto al 100% que lo toma en el nitrógeno. Por último, comentar, que las condiciones de temperatura dentro del reactor se controlan mediante la recirculación de agua en la doble camisa del reactor procedente de un baño termostático

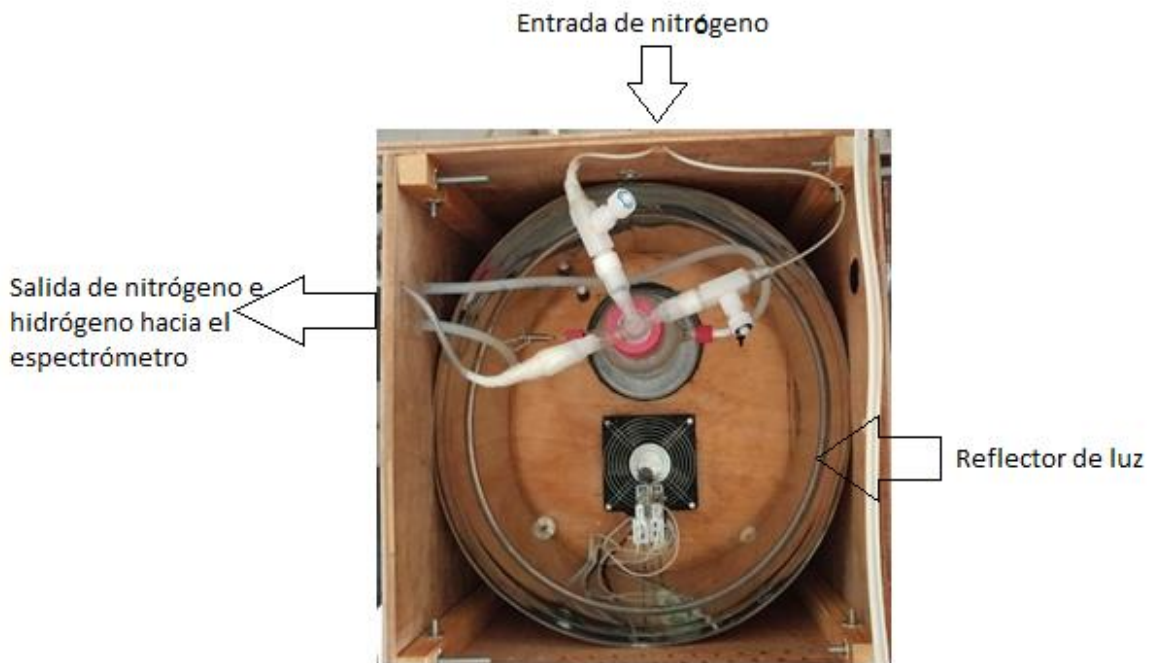


Figura 10. Esquema de la entrada y salida de gases del reactor

- Reactor, lámparas y reflector. Control de temperatura

La parte principal de todo el montaje es sin lugar a dudas el reactor, ya que es donde se produce la fotocatalisis. Como se puede ver en la Figura 11 el reactor consta de dos partes, una interior que es donde se lleva a cabo el proceso, y otro exterior por la cual se hace pasar un flujo de agua a 25°C con la intención de controlar la temperatura de la disolución donde está suspendido el fotocatalizador y, por tanto, las condiciones de la fotocatalisis.

Respecto a la entrada del nitrógeno en el reactor, esta se lleva a cabo con un tubo delgado que se introduce directamente en la disolución del fotocatalizador, consiguiendo de esta forma un arrastre más eficiente de hidrógeno molecular generado en la reacción.

El segundo aspecto más importante del montaje son las fuentes de iluminación, ya que sin estas no se llevaría a cabo reacción alguna. Como se comentó anteriormente, en el montaje disponemos de dos lámparas que emiten en rangos distintos, una en ultravioleta y la otra en visible. A continuación, se pondrán y comentarán los espectros de ambas lámparas, destacar que los espectros se midieron en el centro de reactor (a unos 20 mm de la superficie interior) y a 5 mm de la superficie interior.

En la Figura 12 se puede observar que la lámpara de visible, también presenta emisión en infrarrojo cercano (de 750 nm en adelante), además de una bajada considerable de la irradiancia conforme nos adentramos en el reactor, con la consiguiente disminución de energía que recibe la disolución

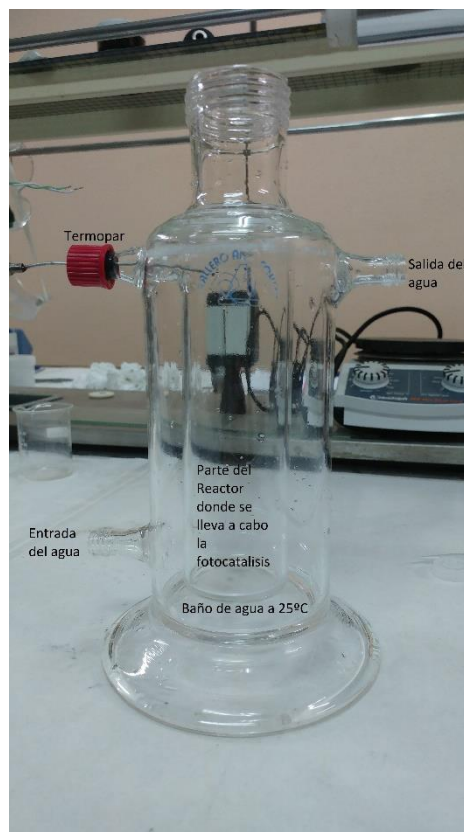


Figura 11. Reactor

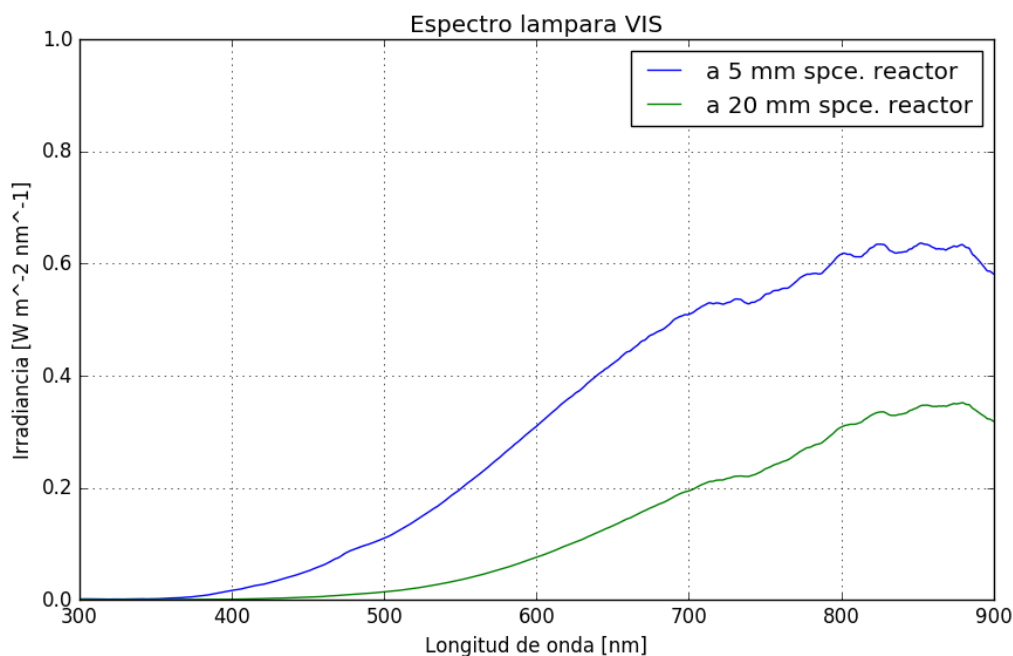


Figura 12. Espectro lámpara visible

acuosa en la que está suspendido el fotocatalizador. Esto hace pensar que la mayor parte de la producción de hidrógeno mediante Water-Splitting se producirá en las zonas del reactor más próximos a la superficie del mismo.

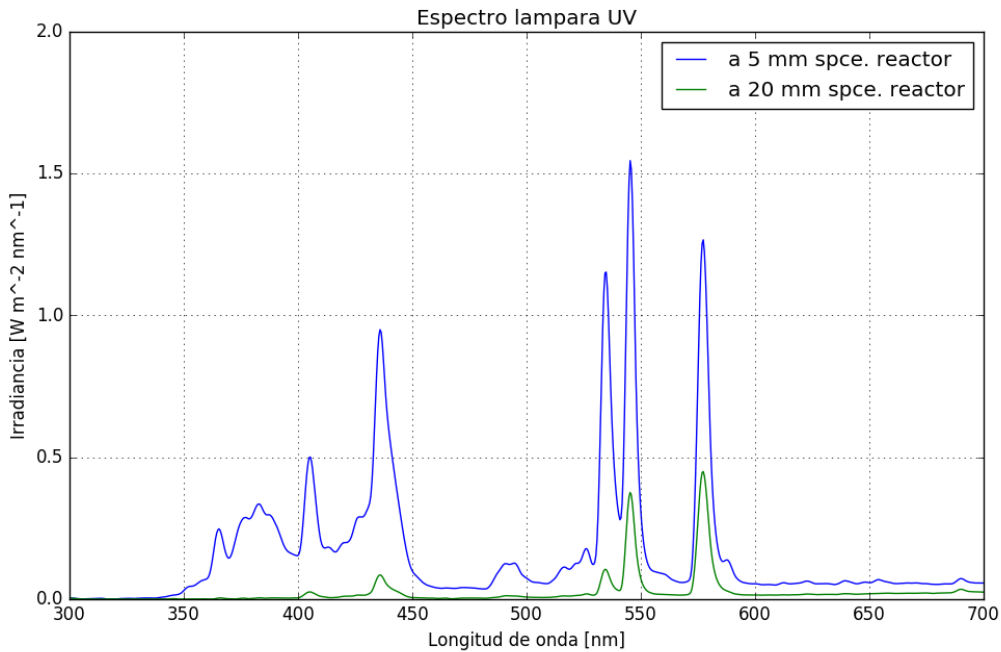


Figura 13. Espectro lámpara en el rango ultravioleta

En el caso de la lámpara de ultravioleta se puede ver (figura 13) que no solo emite en el rango ultravioleta ya que tiene varios picos entre 500 y 600 nm, es decir, además de emitir en UV, también emite en visible. Este efecto se ve acentuado conforme nos alejamos de las paredes del reactor, perdiendo casi por completo la irradiancia en el rango UV, quedando la correspondiente al rango visible.

Por último, dentro de este apartado, destacar el reflector elíptico de acero inoxidable (figura 14) dentro del cual están colocados tanto el reactor como las lámparas. Dicho elemento tiene una función muy importante a la hora de aumentar el rendimiento de la fotocatalisis, ya que tanto las lámparas como el reactor están situados en sus focos consiguiendo, por lo tanto, que la mayor parte de la luz emitida por las lámparas en un foco se refleje y llegue al reactor de manera eficiente.

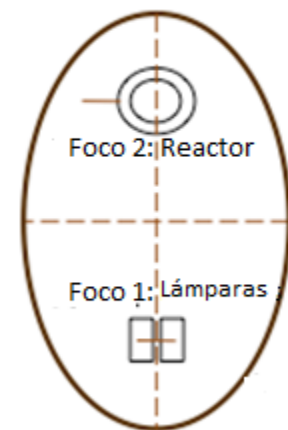


Figura 14. Esquema reflector y focos

- Espectrómetro de masas

En términos generales, las moléculas tienen masas diversas, hecho que un espectrómetro de masas utiliza para determinar qué moléculas están presentes en una muestra.

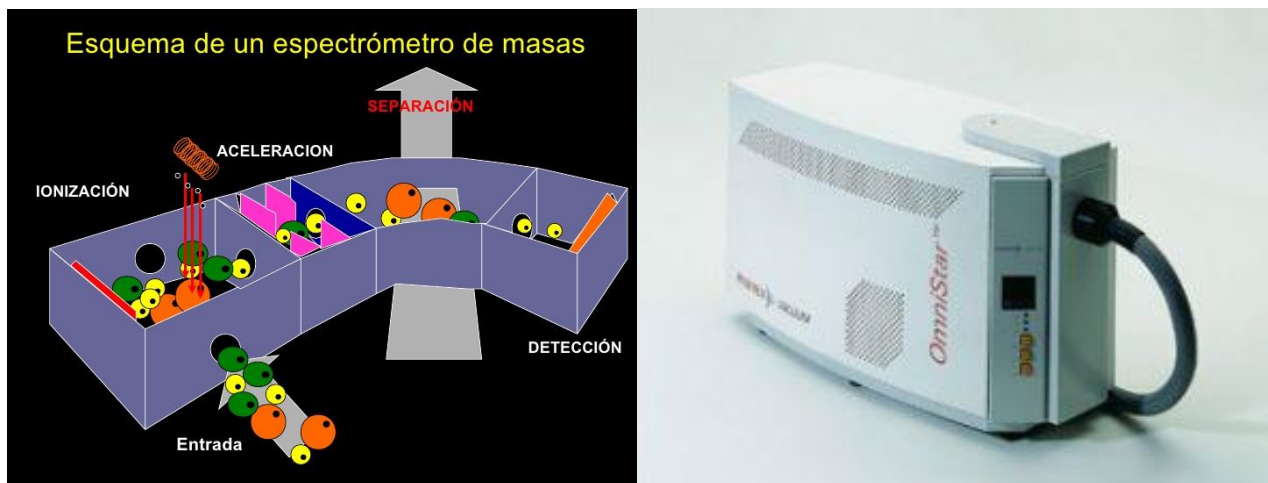


Figura 15. Esquema funcionamiento espectrómetro de masas (izq.) y modelo usado (dcha.)

En la primera parte de un espectrómetro de masas se produce la ionización y fragmentación de las moléculas del gas que se quiere analizar. Para este fin se utiliza un haz de electrones de alta energía que impactan contra las moléculas. Los iones resultantes se envían a un compartimiento donde se aceleran mediante un campo eléctrico. A continuación, se les aplica un campo magnético perpendicular a la trayectoria que los desvía sobre un detector. Naturalmente, los iones más ligeros se desviarán más que los iones pesados porque la fuerza aplicada sobre ellos es igual, suponiendo que tienen la misma carga. El detector analiza cuanto se desvían los distintos iones y a partir de ese dato se calcula el "cociente masa por unidad de carga". Con esta información es posible determinar con un alto nivel de certeza cuál es la composición química de la muestra original [30].

El modelo de Espectrómetro de Masas que se usa en la toma de datos es OmniStar de Pfeiffer Vacuum Co. (Aßlar, Germany), que es un espectrómetro de masas cuadrupolar capaz de monitorizar gases con concentraciones menores de 10 ppb con rangos de masas disponible de 1 a 100 uma. Este instrumento, tiene la posibilidad de hacer barridos de los gases entrantes dando una gráfica de corriente de iones frente a masa como en la figura 16 [31]. También puede medir de forma continua la señal en distintos canales para monitorizar simultáneamente la evolución temporal de distintos gases.

En la figura 16 en concreto, se mide el espectro del aire, en él se pueden ver los distintos compuestos que hay en la atmosfera como oxígeno, dióxido de carbono o vapor de agua entre otros. Los iones observados proceden de la fragmentación de los compuestos moleculares cuando entran en el Espectrómetro. Esto hay que tenerlo en consideración a la hora de medir

la producción de hidrógeno en los procesos de catálisis, ya que parte del hidrógeno detectado podría proceder del agua que se evapora de la disolución. No obstante, la fragmentación del agua no da lugar a una concentración apreciable de hidrógeno molecular, solo contribuye a la señal de iones de hidrógeno atómico (protones). Por lo tanto, la lectura de iones diatómicos de hidrógeno procede principalmente del hidrógeno generado en la reacción fotocatalítica [32].

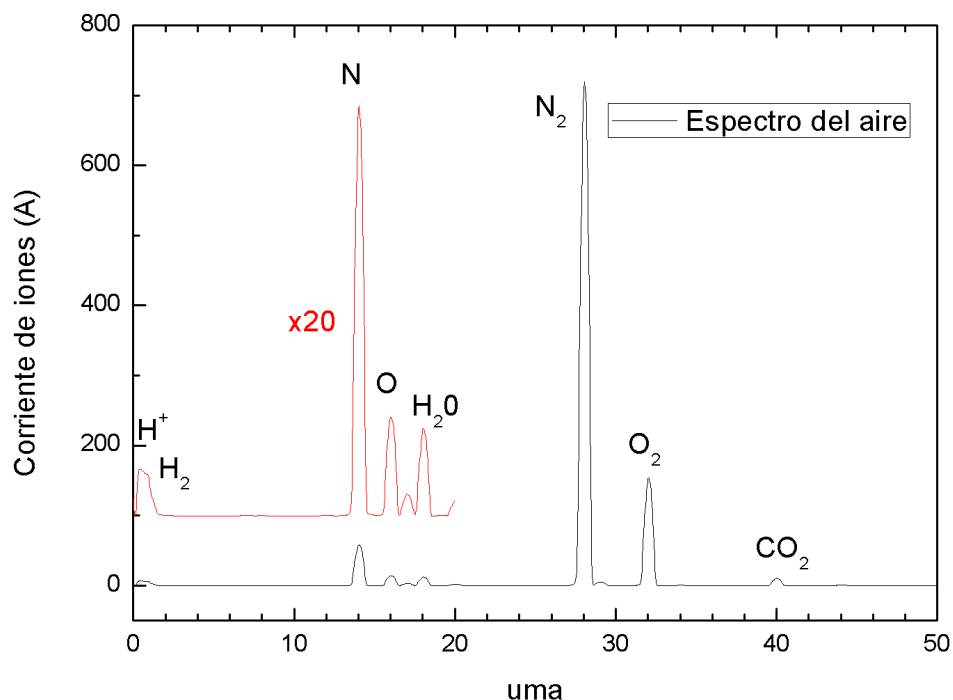


Figura 16. Espectro del aire

- Controlador de flujo másico

El funcionamiento de los controladores de flujo másico (Figura 17) se basa en que una vez el caudal del gas que se quiere controlar entra por 6, se encuentra con una región porosa (1) que hace que una fracción conocida del gas total que entra suba hacia los puntos 2-4, mientras que la otra sigue hacia adelante. La fracción desviada hacia arriba pasa en un primer momento por un sensor de temperatura (2) el cual toma la temperatura del gas en el tramo inicial de ese fragmento. A continuación, pasan por un calentador (3) el cual aplica una determinada energía al gas, al que posteriormente le será medida la temperatura (4). A partir de ese incremento de temperatura se determina el flujo de gas que pasa a través del dispositivo. Una vez sabido el flujo que tenemos en el controlador la parte informática del instrumento compara dicha medida con el caudal que se le está pidiendo y en función de eso

abre o cierra el pistón de salida (5), monitorizando así que se tenga el caudal deseado a la salida del instrumento.

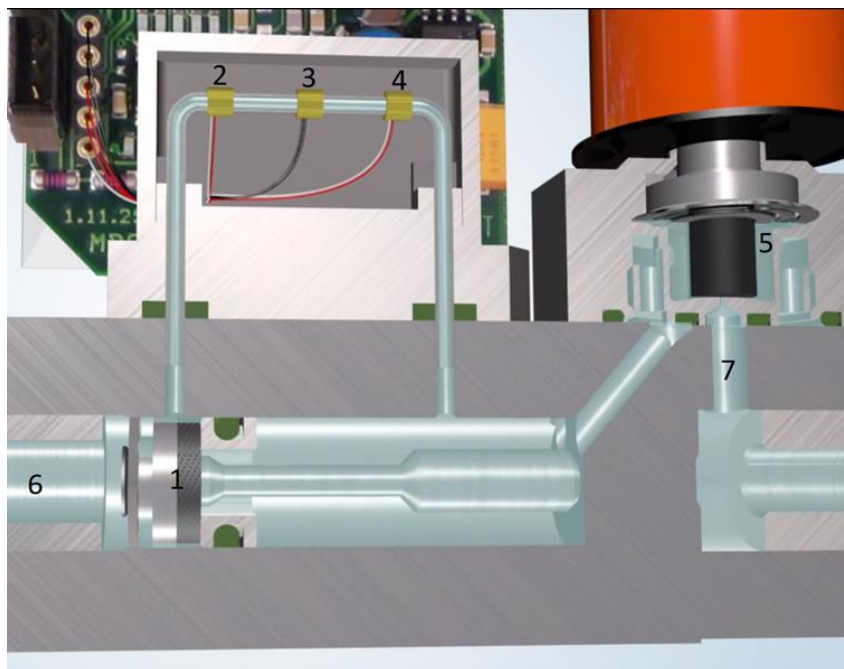


Figura 17. Esquema controlador de flujo másico

En concreto, a lo largo de la calibración instrumental y de la toma de datos se usarán dos controladores de flujo distintos, de la marca Bronkhorst, uno de caudal máximo de 200 ml/min para el nitrógeno y otro de caudal máximo de 50 ml/min para el hidrógeno necesario en la parte de la calibración [33].

3.2.2.- Calibración y toma de datos

Antes de comenzar a tomar medidas de la fotocatalisis en el reactor hay que llevar a cabo un calibrado de los instrumentos. En concreto, los aparatos de medida a calibrar son tanto los controladores de flujo como el espectrómetro de masas, por tanto, podemos diferenciar dos partes en la calibración, la cuales se describen a continuación.

- Calibración flujo de gases

En la primera parte de la calibración se busca obtener la relación entre la cantidad de flujo que se le pide al controlador de flujo másico y el caudal real que este otorga.



Figura 18. Controlador de flujo másico



Figura 19. Caudalímetro

Para obtener dicho coeficiente se procedió de la siguiente manera:

1. Se conectan dos controladores de flujo másico, como el de la figura 18, a las llaves de hidrógeno y nitrógeno.
2. Se conecta la salida de los controladores de flujo al caudalímetro de la Figura 19.
3. Con el montaje correcto, y una vez se ha comprobado que están abiertas las válvulas correspondientes para dirigir el caudal al punto que queremos y corroborar que no hay pérdidas, se abre la llave del nitrógeno a una presión de 2 bares.
4. Se llevan a cabo las tomas de medidas necesarias que en este caso son, para un flujo determinado, generar pompas con presionando la goma de la parte inferior del caudalímetro y medir el tiempo que tardaba en recorrer un determinado volumen. Se tomaron 5 medidas para cada uno de los 4 flujos (5, 10, 15 y 20 ml/min).
5. Una vez se tenían todas las medidas se realizaba el siguiente tratamiento:

Tabla 1. Resultados calibración de los controladores de flujo másico. Q nominal es el flujo que se le pide al controlador y Q exp es el flujo medido mediante el caudalímetro

Q teórico (ml/min)	T1	T2	T3	T4	T5	T (seg)	T(min)	Q exp	Factor de conversión (F)
5	67.01	66.92	66.37	68.01	68.2	67.302	1.1217	8.915039672	1.783007934
10	40.93	41.03	41.53	41.64	41.44	41.314	0.688566667	14.52292201	1.452292201
15	29.47	29.41	29.65	29.3	29.54	29.474	0.491233333	20.35692475	1.357128316
20	22.61	22.95	22.95	22.78	22.83	22.824	0.3804	26.28811777	1.314405889

El caudal experimental se ha calculado mediante la siguiente expresión:

$$Q_{exp} = \frac{V}{T} \quad (2)$$

donde T es la media aritmética de las 5 medidas en unidades de minutos y V es el volumen que ha recorrido la pompa durante la medida (10 ml en todas las medidas).

Por otro lado, el factor de conversión (F) se calcula dividiendo el caudal experimental entre el teórico. El factor F que se utilizará a posteriori en el tratamiento de datos de las medidas será la media aritmética de los cuatro valores de F que es 1.48. Este valor se usará posteriormente para relacionar el caudal nominal con el experimental en el tratamiento de datos.

Un procesamiento análogo a partir del punto 3 se llevó a cabo para el hidrógeno, dando un factor de conversión de 1.38.

- Calibración del Espectrómetro de Masas

La segunda parte de este proceso previo a la toma de medidas es la calibración del espectrómetro de masas que posteriormente usaremos para medir los gases presentes en el reactor. La primera acción a llevar a cabo es cambiar el tubo que en la parte anterior conectamos al caudalímetro y conectarlo directamente a la entrada, a presión ambiente, del espectrómetro de masas. Una vez está todo bien conectado entre los controladores de flujos y el espectrómetro, abrimos las llaves de paso del hidrógeno y nitrógeno a una presión de 2 bares, que será la presión con la que se trabajará siempre. El programa encargado de mostrar los datos obtenidos con el espectrómetro está ajustado de tal forma que vierta porcentajes respecto al 100% de nitrógeno. La idea en la que se basa esta parte de la calibración es en que al trabajar con los caudales que antes se estudiaron, se sabe el flujo que tenemos en la entrada del espectrómetro tanto de hidrógeno como nitrógeno, por lo tanto, sabemos el porcentaje que hay de hidrógeno. El siguiente paso es comparar dicho valor con el dato que nos aporta el espectrómetro de masas, pudiendo así determinar un factor que relacione el porcentaje de medida con el porcentaje real. Los datos tomados para una caudal nominal de 10 ml/min de nitrógeno son los siguientes:

Tabla 2. Resultado segunda parte de la calibración. La notación en los caudales es la misma que en la tabla 1, respecto a los porcentajes: esp significa el medido por el espectrómetro y calc significa el calculado dividiendo los caudales experimentales.

Q nominal N ₂	Q exp N ₂	Q nominal H ₂	Q exp H ₂	% esp	% calc	Factor (C)
10 ml/min	14.52 ml/min	2.5 ml/min	3.29 ml/min	10.284	22.688	2.21
10 ml/min	14.52 ml/min	5 ml/min	6.4 ml/min	19.485	44.086	2.26
10 ml/min	14.52 ml/min	10 ml/min	12.7 ml/min	38.955	87.19	2.23

El factor C, que se empleará en el tratamiento de los datos obtenidos durante la fotocatalisis, será el valor resultante de la media aritmética de los tres que se observan en la tabla 2 y que es 2.23. Se utiliza un caudal de 10 ml/min de nitrógeno por que será el caudal que se utilizará en la toma de medidas. Este factor, junto al anteriormente calculado, será de vital importancia a la hora del tratamiento de datos.

- Toma de datos

Una vez finalizado el proceso de calibración de los aparatos de medida involucrados en la toma de datos ya se está preparado para iniciar las medidas de producción de hidrógeno de los distintos fotocatalizadores que se emplearan en este estudio. Respecto al montaje experimental de la toma de datos es muy similar al empleado en la calibración del espectrómetro de masas con la diferencia de que la salida del controlador de flujo se conecta a la entrada del nitrógeno en el reactor y posteriormente se conecta la salida del reactor a la entrada del espectrómetro de masas (Figura 10).

Una vez está montado todo correctamente se puede comenzar a tomar las medidas de producción de hidrógeno, en la cuales se procede de la siguiente forma. Una vez se haya montado el reactor con la pertinente disolución, se enciende el agitador magnético, que está situado en la base del reactor, se cierra la caja en la que está el reactor, se enciende el ventilador y se hace circular por el reactor un flujo nominal de 100 ml/min de nitrógeno para desplazar el aire contenido en el reactor. Una vez se ha estabilizado la medida en el Espectrómetro de Masas con un flujo de 100 ml/min de nitrógeno, se cambia el flujo a 10 ml/min y se espera a que se vuelva a estabilizar la medida. Una vez el flujo de hidrógeno se haya estabilizado con este segundo caudal se enciende la lámpara de visible durante 100 minutos y posteriormente la de ultravioleta durante otros 100 minutos, periodo una vez finalizado marca el final de la toma de datos.

El programa encargado de controlar el espectrómetro de masas se llama “PFEIFFER VACUUM QUADSTAR 32-bit Measurement”. Dicho programa se puede ajustar de tal forma que de porcentajes relativos de los gases que entran al espectrómetro, o bien, que tome como referencia uno de los gases que le indiquemos y da el resto de medidas como porcentajes respecto a ese 100%. En nuestro caso es mucho más útil este segundo ajuste ya que al conocer la cantidad de flujo de nitrógeno, el cual se dice al programa que tome como referencia, que entra en el espectrómetro, podemos obtener de forma sencilla la cantidad de hidrógeno que se genera en el reactor. Por lo tanto, con el programa ajustado de tal forma que nos de porcentajes respecto al nitrógeno, hay que aplicar una serie de pasos para pasar dichos resultados en porcentajes respecto al nitrógeno, a micro moles de hidrogeno por gramos de fotocatalizador y hora. El procesado de datos es el siguiente:

- 1) Pasar el porcentaje de hidrógeno, una vez se le ha restado el valor inicial el cual se toma como fondo, a caudal (Q_{H_2}) en ml/min, para ello se multiplica el caudal nominal de nitrógeno (Q_{N_2}) por el factor ($F=1.48$) calculado en la primera parte de la calibración, se multiplica el factor ($C=2.23$) por el porcentaje de hidrogeno ($\%H_2$) que nos da la interfaz de medida, y por último se multiplican ambos resultados.

$$Q_{H_2} \left(\frac{ml}{min} \right) = Q_{N_2} \left(\frac{ml}{min} \right) * F * C * (\%H_2) \quad (3)$$

- 2) Pasar el caudal de hidrógeno a $\mu\text{mol/h}$, para ello se multiplica el resultado del paso anterior por $6*10^7$ y se divide por 24042 (factor (n) para pasar de ml/ moles, se calcula a partir de la ec. de gases ideales $PV=nRT$, tenemos un volumen y queremos pasarlo a moles).

$$n = \frac{P}{R*T} = \frac{1}{82.057*293.16} \approx 24042 \quad (4)$$

$$Q_{H_2} \left(\frac{\mu mol}{h} \right) = \left[Q_{N_2} \left(\frac{ml}{min} \right) / 24042 \right] * 1000000 * 60 \quad (5)$$

- 3) Por último, solo falta dividir por la cantidad de gramos de fotocatalizador que pusimos en el reactor, este factor será constante a lo largo del trabajo, ya que siempre trabajamos con 0.2 gramos de fotocatalizador.

$$Q_{H_2} \left(\frac{\mu mol}{h*g} \right) = Q_{N_2} \left(\frac{ml}{min} \right) / 0.2 \quad (6)$$

Una vez llevado a cabo este procedimiento ya tenemos la producción de hidrógeno con las unidades adecuadas y las correcciones pertinentes hechas.

Respecto a la preparación de la disolución del fotocatalizador y agente de sacrificio, a lo largo del estudio se han utilizado dos tipos de disoluciones. La primera de ellas es en la que se usa metanol como agente de sacrificio. La forma de prepararse es mezclar 150 ml de agua destilada con 50 ml de etanol y 0.2 gramos del fotocatalizador que se desea medir, todos los fotocatalizadores fueron medidos en esta disolución. En cambio, para los fotocatalizadores de CdS y CdS-Cu se usaron también sulfuro y sulfato de sodio como agentes de sacrificio en el agua. En concreto, se usó una disolución 0.175 M de Sulfuro de sodio (5.46 gramos en 200 ml de agua destilada) y 0.125 M de sulfato de sodio (6.30 gramos en 200 ml de agua destilada). En esta segunda preparación se echan los 200 ml de agua en el reactor y posteriormente se añaden las cantidades indicadas de cada uno de los agentes de sacrificio y los 0.2 gramos del correspondiente fotocatalizador [34].

4.- Resultados y discusión

In this chapter, the results of the characterization of the photocatalytic materials by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) are presented.

Then, the results of hydrogen production of every one of the photocatalytic materials studied in this work are shown. These results are presented all together in one graph for visible light and other one for UV light, making easy the comparison between them.

En esta sección se presentarán y discutirán tanto los resultados de la caracterización de los materiales empleados en la fotocatalisis como los resultados de las producciones de hidrógeno obtenidos para cada material con sus respectivos agentes de sacrificio.

4.1.- Caracterización

4.1.1.- Difracción de Rayos X

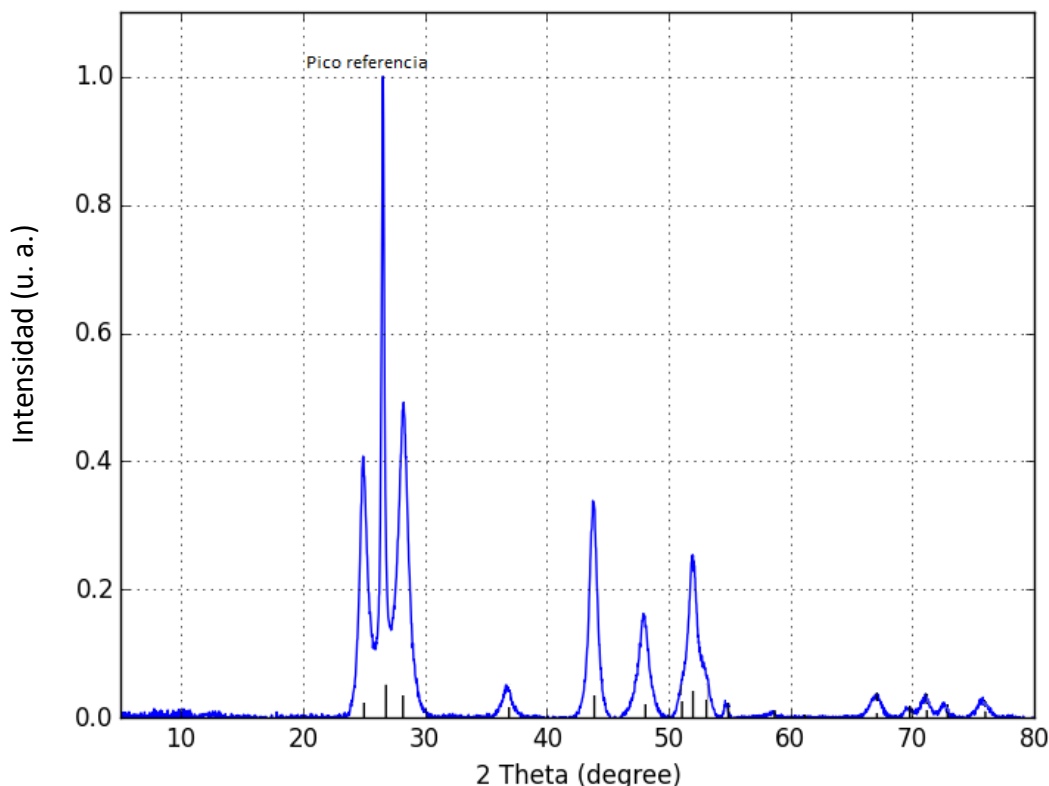


Figura 20. Patrón de difracción de Rayos X de CdS

El patrón de difracción de Rayos X de la muestra de CdS se presenta en la Fig. 20. Las posiciones y alturas relativas de los picos observados están en buen acuerdo con las encontradas en la base de datos JCPDS para esta fase cristalina, también mostradas en la figura 20, por lo que se puede asegurar que en la síntesis llevada a cabo en el laboratorio se

obtuvo sulfuro de cadmio puro. Respecto a la impregnación de cobre, como se puede observar comparando las figuras 20 y 21, la presencia del cobre no se detecta en estas medidas debido a la baja concentración de este respecto al total de la muestra, en torno a un 2%. Por lo tanto, este resultado no permite asegurar que la muestra impregnada tenga cobre.

Por último, el patrón de YSZ-Ni, después de reducir con hidrógeno al 5%, está en buen acuerdo con la fase esperada (YSZ) según la base de datos de patrones de difracción de Rayos X JCPDS, véase figura 22.

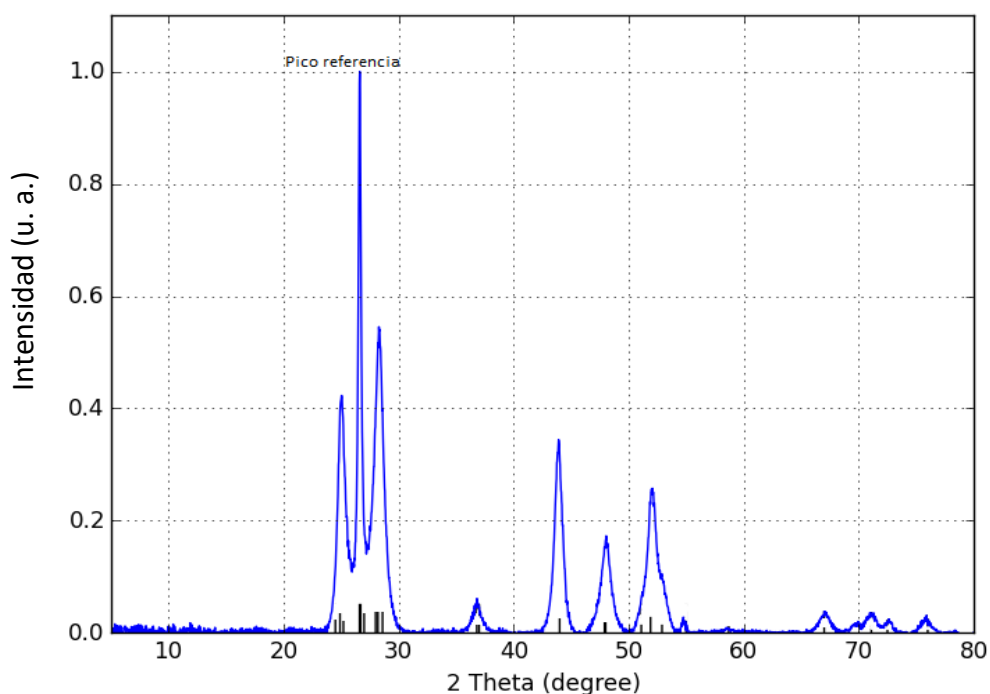


Figura 21. Patrón de difracción de Rayos X de CdS impregnado con Cu

A partir de la ec. de Scherrer (1) y con los datos presentados en las figuras 20-21-22 (sabiendo que $k=0.94$ y $\lambda= 1.94 \text{ \AA}$), usando los picos marcados en las diferentes gráficas como pico referencia, se obtienen los siguientes tamaños de cristales para los materiales:

Tabla 3. Tamaño cristales fotocatalizadores

	β [°]	θ [°]	d[nm]
CdS	0.3	26.54	29.59
CdS-2%Cu	0.3	26.62	29.61
YSZ- Ni	0.19	30.1	48.31

Como era de esperar los tamaños de los cristales de CdS y CdS-Cu son prácticamente iguales, ya que esos 0.02 nm de diferencia están dentro del error experimental. El tamaño de los cristales de YSZ-Ni es aproximadamente el doble que para el CdS.

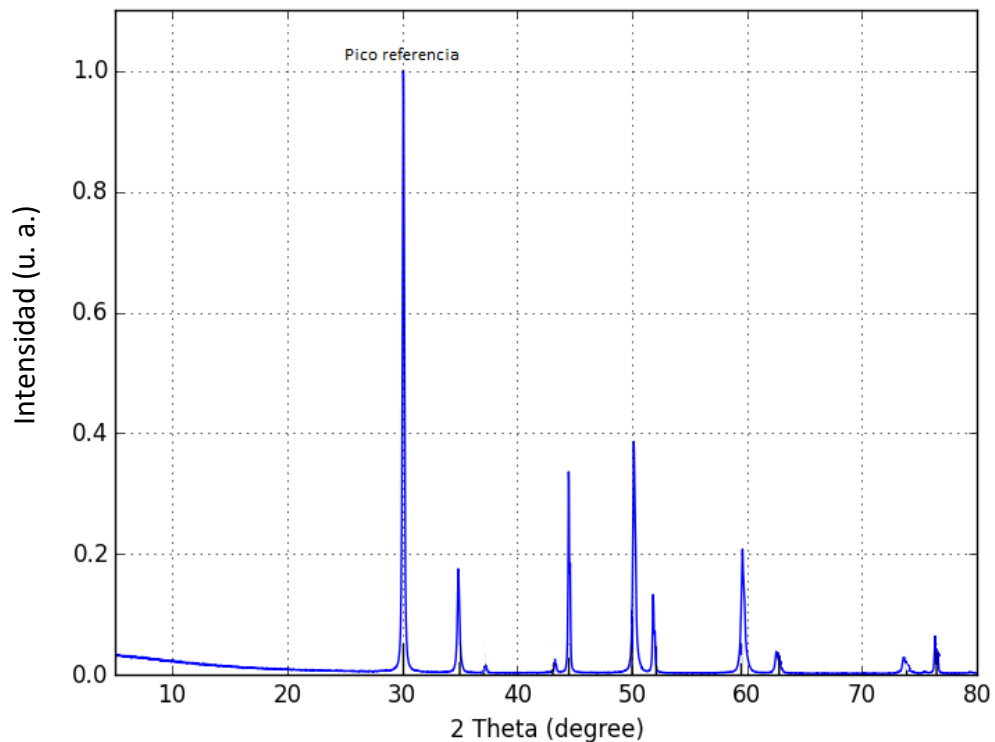


Figura 22. Patrón de difracción de Rayos X de YSZ-Ni

4.1.2.- Microscopia Electrónica de Barrido SEM

Los datos obtenidos con este instrumento son relevantes para la caracterización del sulfuro de cadmio impregnado con cobre dado que permiten hacer un análisis de los componentes de la muestra cómo se presenta el de la figura 23.

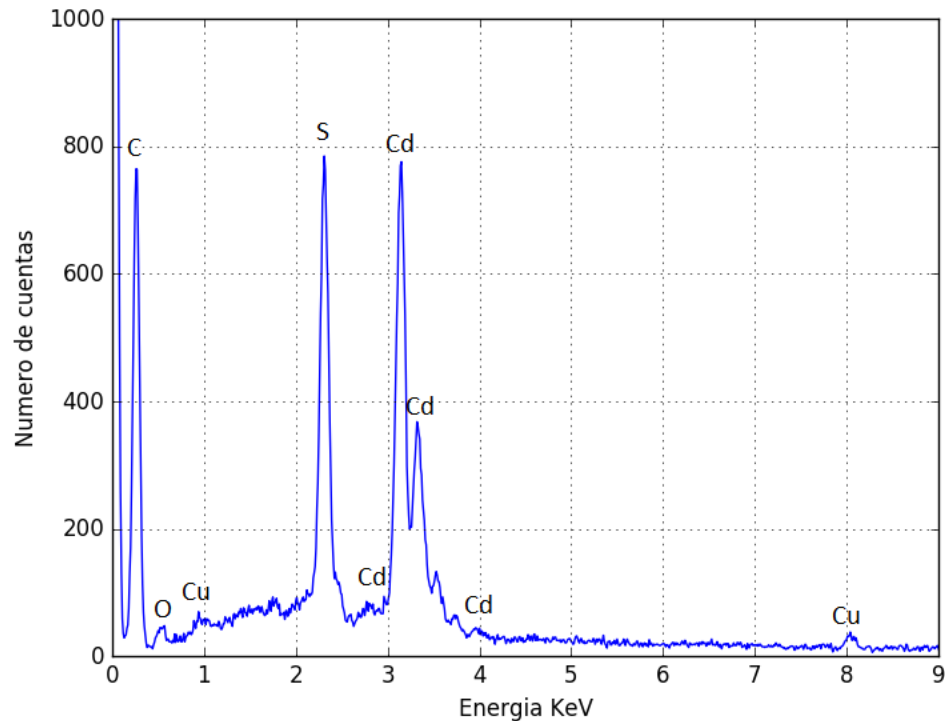


Figura 23. Microanálisis químico cualitativo de la muestra de CdS-Cu

La presencia de carbono en la figura 23 es debida a aquellas zonas del porta muestras que no fueron cubiertas con la muestra, mientras que el oxígeno es debido al proceso de preparación de la muestra. Mediante esta herramienta si se puede asegurar que el CdS está impregnado con Cu. Otro dato que aporta este método es el tanto por ciento atómico de cada uno de los componentes, dando en este caso más de un 65.5% de CdS y un 3.5% de Cu, siendo el resto oxígeno.

En la figura 24 se puede observar como el cobre está distribuido de igual forma que el cadmio o el azufre, aumentando su intensidad en aquellas zonas con más agregados del CdS y disminuyendo en aquellas con menos. Esto es señal que el cobre se ha impregnado en los nanocristales de CdS, y, por lo tanto, no ha formado cristales a parte del CdS.

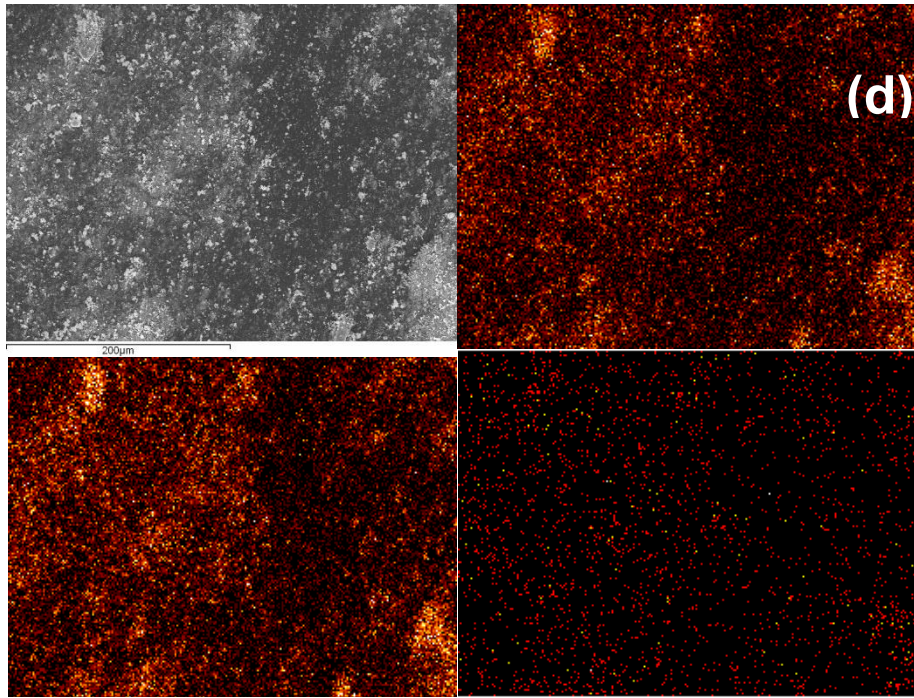


Figura 24. (a) Imagen SEM (la barra de escala corresponde a 200 μm), (b) mapping de S, (c) mapping de Cd y (d) mapping de Cu

4.2.- Medidas de fotocatalisis

A continuación, se exponen los resultados obtenidos tanto en visible como en ultravioleta con los distintos fotocatalizadores.

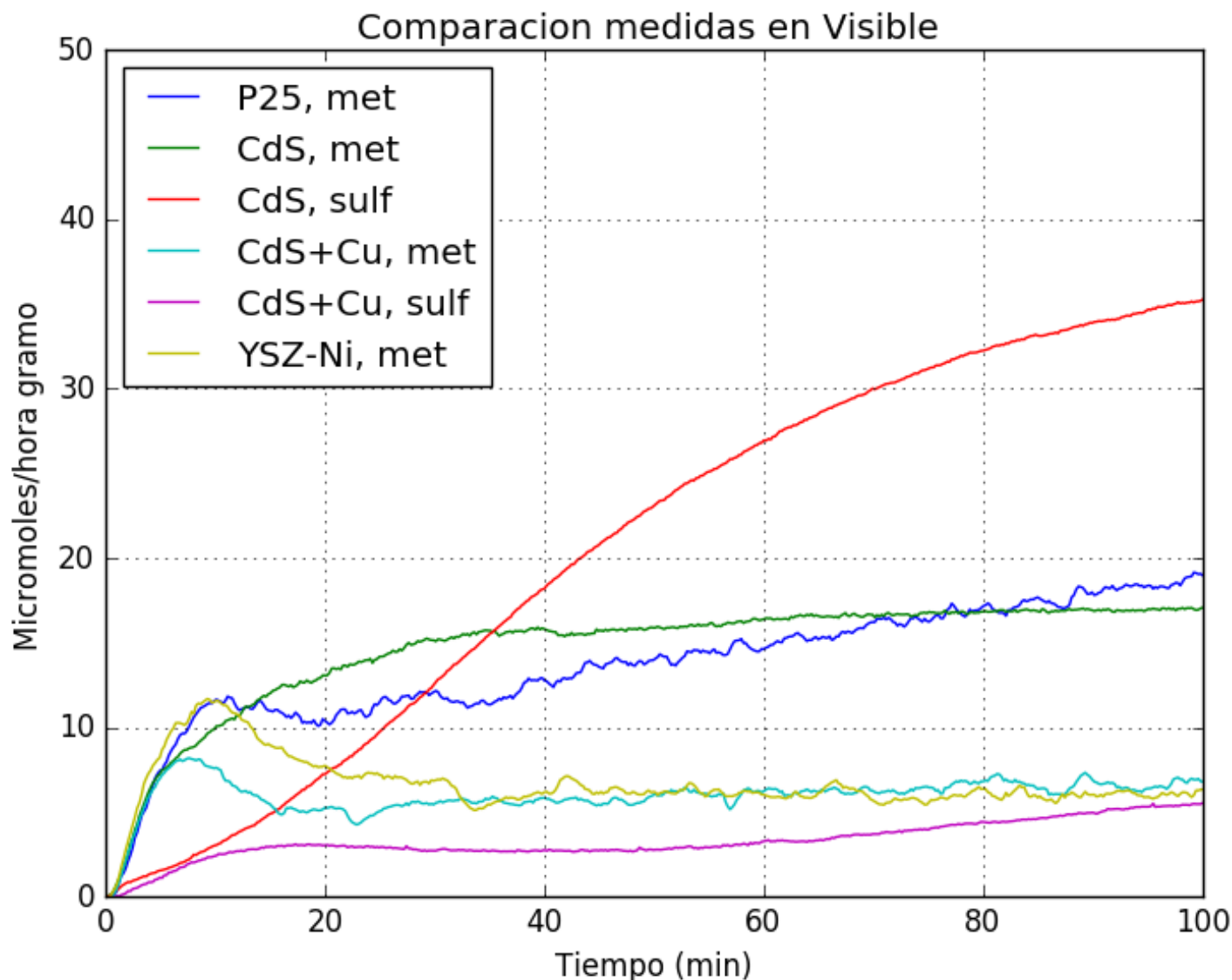


Figura 25. Resultados producción de hidrógeno en visible. La notación met y sulf en los fotocatalizadores hace referencia a los agentes de sacrificio que se emplearon en la disolución, met hace corresponde a la preparación con metanol y sulf con sulfito y sulfuro de sodio

En la figura 25 se puede ver como el fotocatalizador que mejor funciona en el rango visible de todos los usados es el sulfuro de cadmio con el sulfuro sodio y sulfito de sodio como agentes de sacrificio, mejorando con estos casi un 100% de la producción a los 100 minutos de medida respecto a la obtenida usando metanol como agente de sacrificio. Sin embargo,

hasta aproximadamente los primeros 35 minutos de medida el sulfuro de cadmio con metanol tiene una producción mayor. se observa como la respuesta del fotocatalizador es más rápida con metanol. Sin embargo, la producción de hidrógeno con metanol para de crecer prácticamente tras 40 minutos de medida, es decir, se estabiliza una vez pasado ese tiempo, mientras que la producción de hidrógeno con sulfuro de sodio y sulfito de sodio continúa aumentando durante los primeros 100 minutos.

La medida de producción del P25 en este trabajo es a modo de referencia, ya que es el fotocatalizador más estudiado en la actualidad y está disponible de forma comercial. Su producción de hidrógeno es muy similar a la del sulfuro de cadmio con metanol, con algunas diferencias. Por ejemplo, la respuesta del P25 es más rápida aun, pero tras esta primera subida tiene un pequeño descenso en la producción tras el cual vuelve a subir su rendimiento para en la parte final de la medida en visible llegar a superar la producción del sulfuro de cadmio, quedando por lo tanto como segundo mejor fotocatalizador en visible tras 100 minutos de medida.

Respecto a las medidas de los fotocatalizadores impregnados con cobre todas ellas bajan su rendimiento, sobre todo la que emplea como agentes de sacrificio el sulfuro de sodio y sulfito de sodio, bajando casi un 80% su rendimiento. Por otro lado, aquella con el metanol como agente de sacrificio también ve reducido su rendimiento, pero en este caso algo menos que el anterior ya que es entorno al 50%, pasando de superar solo en el inicio a la curva de producción de hidrógeno del CdS-Cu con el sulfuro de sodio y sulfito de sodio a estar durante todo el tiempo de medida por encima de ella, es decir, con un mayor rendimiento en la producción de hidrógeno, dentro del bajo rendimiento de ambas.

Por último, en esta parte de la toma de datos la producción del compuesto YSZ-Ni parecía ser muy prometedora en los primeros compases de la toma de datos, pero tras llegar a su máximo de producción en torno a los 10 minutos de media en unos $12 \frac{\mu\text{moles}}{\text{h}\cdot\text{g}}$ comenzó a descender rápidamente, mostrando un rendimiento muy similar a la curva del CdS-Cu con metanol. Todas ellas con un rendimiento del 50% del P25.

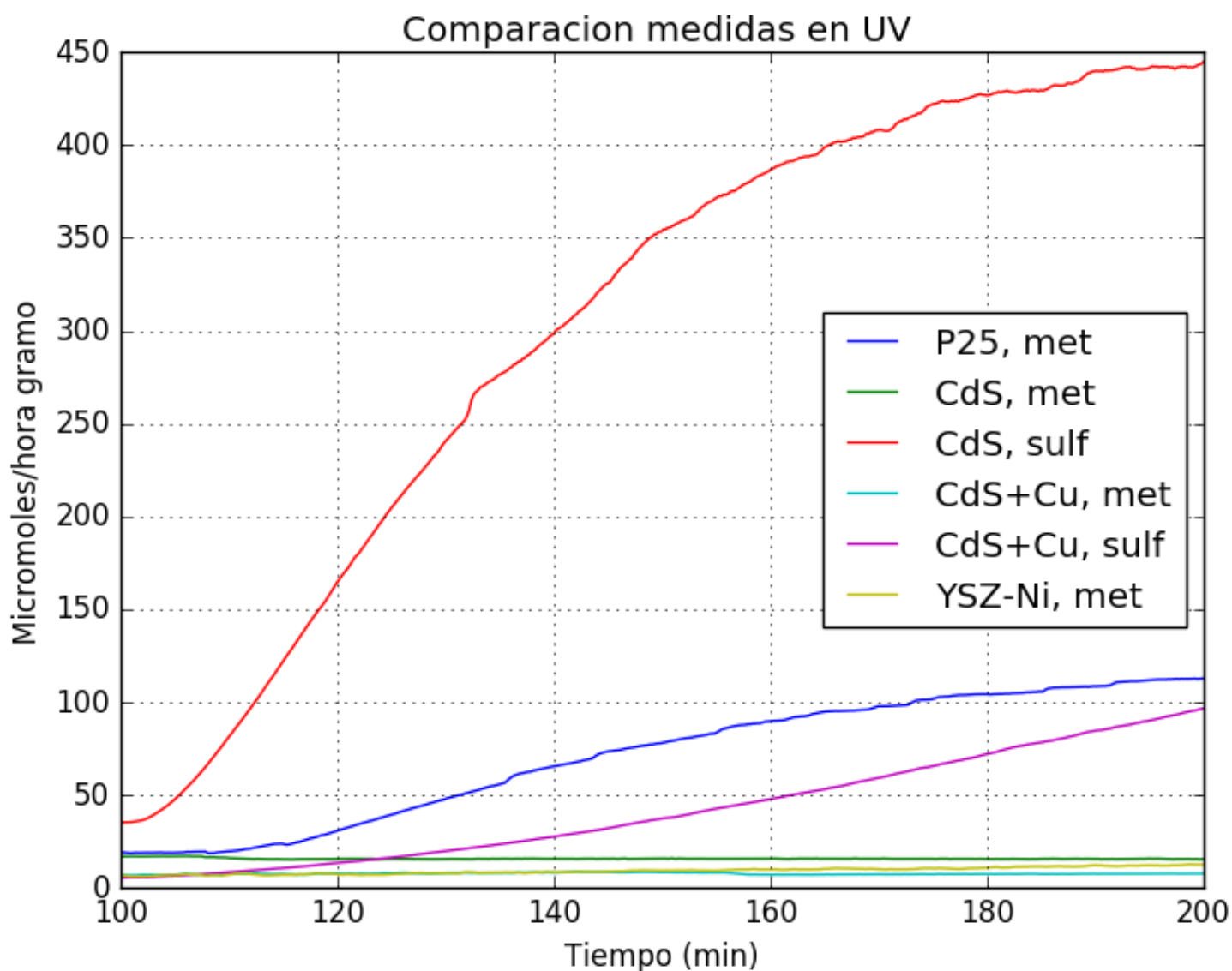


Figura 26. Resultados producciones de hidrógeno en UV. La notación empleada es la misma que en la figura 25.

Respecto a la producción en el rango UV se observa como el gran destacado es el CdS con el sulfuro de sodio y sulfito de sodio con un rendimiento 4 veces mayor que la del fotocatalizador de referencia, el P25. Las demás producciones descienden respecto a las obtenidas en el visibles menos la de P25 y la de CdS-Cu con el sulfuro y sulfito sódico.

Cabe destacar que en el caso de CdS con el sulfuro sódico y sulfito sódico, como al final de la medida en visible, la producción de hidrógeno seguía aumentando al llegar a 100 min de medida. Lo mismo ocurre con la medida de CdS-Cu con los mismos agentes de sacrificio, pero en este segundo caso la pendiente de la curva en el último tramo de medida es mayor que la del CdS.

Hablando de los rendimientos de los fotocatalizadores de YSZ-Ni, CdS-Cu y CdS con metanol ambas, apenas parecen notar el cambio de iluminación, incluso la del CdS parece

bajar su rendimiento al pasar al UV. El YSZ-Ni se mantiene con el mismo rendimiento con el que finalizó tras 100 minutos con visible, y el CdS-Cu eleva levemente su rendimiento.

5.- Conclusiones

In this chapter, the final conclusions are presented and some ideas on future projects that have not been addressed in this text will arise

A lo largo de este trabajo se ha llevado a cabo todos los procesos necesarios para desarrollar un estudio de fotocátalisis. Para ello, en un primer momento se realiza la síntesis de CdS mediante la técnica hidrotermal asistida por microondas. A continuación, se procede a la caracterización por difracción de Rayos X del sulfuro de cadmio, obteniendo resultados positivos en cuanto a la preparación del material desde el primer momento.

El siguiente paso es la calibración y puesta a punto de los distintos instrumentos de medida necesarios para la toma de datos. En concreto, se calibran los controladores de flujo másico de nitrógeno e hidrógeno empleando un caudalímetro y, a partir de aquí, se calibra el Espectrómetro de Masas.

Respecto a las diferentes medidas de fotocátalisis, queda notablemente claro que el sulfuro de cadmio con sulfuro sódico y sulfito sódico como agentes de sacrificio es un fotocatalizador muy prometedor, ya que al final del tiempo de medida con luz visible la producción de hidrógeno del CdS es prácticamente el doble que la del P25. Siendo aún mayor la diferencia tras 100 minutos con luz ultravioleta, momento en el cual la producción de hidrógeno es cuatro veces mayor que la del material de referencia. En cuanto a la impregnación con cobre no se obtuvieron resultados positivos, por lo que el método de impregnación o el tanto por ciento de cobre en sulfuro de cadmio ha de seguir siendo estudiado. Algo similar ocurre con el YSZ-Ni ya que los resultados obtenidos no son los de un buen fotocatalizador.

En definitiva, la producción de hidrógeno mediante energía solar por Water-Splitting es una técnica con un gran futuro por delante como forma de obtener hidrógeno de forma respetuosa con el medio ambiente y renovable. El Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE, por sus siglas en inglés) ha establecido el objetivo del 20 % de eficiencia para 2020 en cuanto a la conversión de energía solar a hidrógeno producido lo que requiere una investigación exhaustiva para mejorar el estado actual tanto de las técnicas como de los materiales empleados como fotocatalizadores o agentes de sacrificio [35].

6.- Bibliografía

1. Pao, H.-T.; Tsai, C.-M. CO₂ emissions, energy consumption and economic growth in BRIC countries. *Energy Policy* 2010, 38, 7850–7860.
2. Davis, S.J.; Caldeira, K. Consumption-based accounting of CO₂ emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2010, 107, 5687–5692.
3. Dodman, D. Blaming cities for climate change an analysis of urban greenhouse gas emissions inventories. *Environ. Urban.* 2009, 21, 185–201.
4. Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. *J Photochem Photobiol C - Photochem Rev* 2011; 12:237-68.
5. Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev* 2007; 11:401-25.
6. Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol C e Photochem Rev* 2010:11-179.
7. Jafari T, Moharreri E, Amin AS, Miao R, Song W, Suib SL. Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules* 21 (7) (2016) 900.
8. Turner, J. A Sustainable hydrogen production. *Science* 2004, 305, 972–974.
9. Melián, E.P.; Díaz, O.G.; Méndez, A.O.; López, C.R.; Suárez, M.N.; Rodríguez, J.M.D.; Navío, J.A.; Hevia, D.F.; Peña, J.P. Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* 2013, 38, 2144–215
10. Zhu, J.; Zäch, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2009, 14, 260–269.
11. Clarizia L.; Spasiano D.; Di Somma I.; Marotta R.; Andreozzi R.; Dionysiou D. Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review; *International Journal Of Hydrogen Energy* 2014, 39, 16812-16831.
12. Byrne, J.; Hughes, K.; Rickerson, W.; Kurdgelashvili, L. American policy conflict in the greenhouse: Divergent trends in federal, regional, state, and local green energy and climate change policy. *Energy Policy* 2007, 35, 4555–4573.
13. Solomon, S.; Plattner, G.-K.G.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2009, 106, 1704–1709.
14. Dincer, I.; Zamfirescu, C.; Dinçer, I.; Zamfirescu, C.; Dincer, I.; Zamfirescu, C. *Sustainable Energy Systems and Applications*; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, 2011; Volume 6.

15. Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 1625–1636.
16. Xie, W.T.; Dai, Y.J.; Wang, R.Z.; Sumathy, K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 2588–2606.
17. Zamfirescu, C.; Dincer, I.; Naterer, G.F.; Banica, R. Quantum efficiency modeling and system scaling-up analysis of water splitting with Cd_{1-x}Zn_xS solid-solution photocatalysts. *Chem. Eng. Sci.* 2013, 97, 235–255.
18. Midilli, A.; Ay, M.; Dincer, I.; Rosen, M.A. On hydrogen and hydrogen energy strategies I: Current status and needs. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2005, 9, 255–271.
19. Xie, Q.; Wang, Y.; Pan, B.; Wang, H.; Su, W.; Wang, X. A novel photocatalysts LaOF: Facile fabrication and photocatalytic hydrogen production. *Catal. Commun.* 2012, 27, 21–25.
20. Luo, J.; Im, J.-H.; Mayer, M.T.; Schreier, M.; Nazeeruddin, M.K.; Park, N.-G.; Tilley, S.D.; Fan, H.J.; Gratzel, M. Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts. *Science* 2014, 345, 1593–1596.
21. Wu, N.L.; Lee, M.S. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *Int. J. Hydrog. Energy* 2004, 29, 1601–1605.
22. Liao, C.-H.; Huang, C.-W.; Wu, J.C.S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts* 2012, 2, 490–516.
23. Steinfeld, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int. J. Hydrog. Energy* 2002, 27, 611–619.
24. Lewis, N.S.; Nocera, D.G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, 103, 15729–15735.
25. Kudo, A. Photocatalysis and solar hydrogen production. *Pure Appl. Chem.* 2007, 79, 1917–1927.
26. Cheng W.; Yu T.; Chao K.; Lu S. Cu₂O-decorated CdS nanostructures for high efficiency visible light driven hydrogen production; *International Journal Of Hydrogen Energy* 2013, 38, 9665-9672.
27. <https://www.aerosil.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf>
28. Cullity BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Massachusetts; 1978
29. <http://www.segai.ull.es/services/20-servicio-de-microscopia-electronica>
30. https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_metro_de_masas
31. http://www.vtcmag.com/showcase/index_1008.html
32. <http://science.widener.edu/svb/massspec/massspec.pdf>
33. <https://www.youtube.com/watch?v=G62ma2IFh9o>

34. Cheng W.; Yu T.; Chao K.; Lu S. Cu₂O-decorated CdS nanostructures for high efficiency visible light driven hydrogen production; International Journal Of Hydrogen Energy 2013, 38, 9665-9672.
35. Department of Energy. Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan. Disponible online: https://energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f23/fcto_myrdp_production.pdf