

Tabla de contenido

Índice de tablas	vi
Índice de figuras	vi
Nomenclatura	1
1 Introducción	7
1.1 Hidrógeno: una solución a la crisis energética global	7
1.2 Radiación solar	10
1.3 Celdas electroquímicas y producción de hidrógeno	16
2 Fundamentos teóricos	20
2.1 Electroquímica	21
2.1.1 Fundamentos termodinámicos de electroquímica	21
2.1.2 Estabilidad redox de especies en solución acuosa: Diagramas de Pourbaix y Latimer	27
2.1.3 Fundamentos cinéticos de electroquímica	29
2.2 Semiconductores	35
2.2.1 Aspectos básicos	35
2.2.2 Niveles energéticos de los electrones en semiconductores	38
2.2.3 Interfase semiconductor/electrolito	40
2.3 Fotoquímica	42
2.3.1 Conceptos básicos	42
2.3.2 Ley de Lambert-Beer	43
2.3.3 Efecto fotoeléctrico	44
2.3.4 Espectro de absorción y ancho de banda prohibida de un semiconductor	45
2.4 Foelectroquímica	46
2.4.1 Generación de un fotovoltaje	46
2.4.2 Requerimientos energéticos para la hidrólisis del agua	48
2.4.3 Fenomenología de la hidrólisis del agua en una CFE	48
3 Revisión literaria	52
3.1 Química del molibdeno en solución acuosa	55
3.1.1 Especies sólidas de Mo	56
3.1.2 Especies de Mo en solución acuosa	61
3.2 Química del citrato en solución acuosa	62
3.2.1 Características del ácido cítrico	62

3.2.2	Complejación de molibdato con citrato	63
3.3	Óxido de estaño como sustrato en procesos de electrodeposición	64
3.4	Estado del arte de la producción de películas delgadas de óxidos de molibdeno mediante electrodeposición	65
3.5	Recapitulación y objetivos	66
4	Metodología	68
4.1	Antecedentes	68
4.1.1	El fotoánodo	68
4.1.2	Soluciones para la electrodeposición	69
4.1.3	Plan de trabajo	69
4.2	Termodinámica del sistema molibdeno/citrato en solución acuosa	70
4.2.1	Recopilación de una base de información termodinámica	70
4.2.2	Modelo de especiación de molibdeno y citrato en solución acuosa	71
4.3	Fabricación del fotoánodo	79
4.3.1	Celda electroquímica	79
4.3.2	Preparación de las soluciones	79
4.3.3	Preparación del electrodo de trabajo	82
4.3.4	Preparación de la celda y electrodos auxiliares	84
4.3.5	Mediciones Voltamétricas	86
4.3.6	Fabricación de fotoánodos mediante técnicas cronoamperométricas	90
4.4	Caracterización de los depósitos formados	91
4.4.1	Espectroscopía UV-visible	91
4.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	92
4.4.3	Espectroscopía de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)	93
4.4.4	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	93
4.5	Mediciones fotoelectroquímicas	94
4.5.1	Mediciones de potencial de circuito abierto en luz y oscuridad	94
4.5.2	Voltametría de barrido en luz y oscuridad	96
5	Resultados y discusiones	98
5.1	Base de datos termodinámicos recopilada para el sistema molibdeno/agua	98
5.1.1	Reacciones del agua	98
5.1.2	Especiación de molibdeno en agua en medio ácido	99
5.1.3	Equilibrio de solubilidad	99
5.1.4	Hidroxoácidos del molibdato y de poliisomolibdatos	100
5.1.5	Protonaciones del citrato	100
5.1.6	Complejación (citrato-molibdatos)	100
5.1.7	Diagrama de Pourbaix	101
5.1.8	Diagrama de Latimer	101
5.1.9	Discusión	102
5.2	Cálculo de concentraciones de especies de molibdeno y citrato en solución acuosa en el equilibrio	105
5.2.1	Especiación de molibdeno en agua	105

5.2.2	Especiación de molibdeno y citrato en agua	106
5.2.3	Respuesta del pH de los sistemas molibdeno/citrato/agua al adicionar hidróxido de sodio	108
5.2.4	Elección de un pH adecuado para la electrodeposición	109
5.2.5	Comparación del modelo con la realidad	111
5.2.6	Limitaciones del modelo, error asociado y recomendaciones	113
5.3	Mediciones electroquímicas	113
5.3.1	Voltametrías cíclicas	113
5.3.2	Fotoelectrodos fabricados mediante cronoamperometrías	117
5.4	Caracterización de los depósitos producidos	121
5.4.1	Espectroscopía UV-visible	122
5.4.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	123
5.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	126
5.4.4	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva	128
5.5	Mediciones fotoelectroquímicas	132
5.5.1	Mediciones de potencial de circuito abierto en luz y oscuridad	132
5.5.2	Voltametrías de barrido lineal en luz y oscuridad	135
6	 Conclusiones	137
	Bibliografía	139
	Anexos	146
A	 Espectro electromagnético	147
B	 Cálculos termodinámicos	150
B.1	Cálculo de potenciales estándar en medio básico a partir del potencial estándar en medio ácido	150
B.2	Variación del potencial de equilibrio en función del pH	150
C	 Códigos de MATLAB para obtener la resolución del problema de especiación en el sistema molibdeno-citrato	152
C.1	Código para resolver problema de especiación de solución diluida de molibdeno	152
C.1.1	Código principal	152
C.1.2	Código función sistema de ecuaciones caso sin equilibrio de solubilidad	154
C.1.3	Código función sistema de ecuaciones caso con equilibrio de solubilidad	154
C.2	Código para resolver problema de especiación de solución diluida de molibdeno y citrato	155
C.2.1	Código principal	155
C.2.2	Código función sistema de ecuaciones caso sin equilibrio de solubilidad	157
C.2.3	Código función sistema de ecuaciones caso con equilibrio de solubilidad	158
D	 Áreas de electrodos	160
E	 Ejemplo de cálculo	162

E.1	Cálculo de la energía mínima para la hidrólisis del agua	162
E.2	Cálculo del espesor de los depósitos	162
F	Resultados adicionales de XPS	164
F.1	Espectros globales	165
F.2	Espectros de oxígeno	167
F.3	Espectro de carbono	168
F.4	Espectro de estaño	169
F.5	Picos en el espectro XPS reportados del doblete Mo3d para distintos óxidos de molibdeno	170

Índice de tablas

1.1	Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno	9
1.2	Densidad de energía de distintos combustibles	10
1.3	Resumen de diversos métodos de producción de hidrógeno	11
2.1	Interacción radiación-materia	43
3.1	Métodos de elaboración de películas delgadas sobre electrodos para CFE's	54
3.2	Propiedades seleccionadas del elemento molibdeno	55
3.3	Estado del arte de la síntesis de óxidos de molibdeno	58
3.4	Estado del arte de la síntesis de óxidos de molibdeno (continuación)	59
3.5	Principales poliisomolibdatos y sus nombres	61
4.1	Expresiones utilizadas para las especies de molibdeno y citrato	74
4.2	Constantes de equilibrio utilizadas en el modelo.	75
4.3	Composición de soluciones precursoras	81
4.4	Parámetros utilizados en los experimentos de voltametría cíclica	90
4.5	Experimentos de voltametría cíclica	90
4.6	Experimentos de cronoamperometría	91
4.7	Parámetros utilizados en los experimentos de voltametría de barrido lineal.	97
5.1	Constantes de equilibrio de formación de los complejos de citrato y molibdeno	101
5.2	Resultados del modelo de especiación a pH 8,0	112
5.4	Estimación del grosor de los depósitos	120
5.3	Mediciones de potencial de circuito abierto y de pH durante algunas cronoamperometrías.	120
5.5	Resumen de resultados de análisis XPS.	126
5.6	Composición porcentual del total de conteos registrados según elemento	126
5.7	FTO antes de la electrodeposición	128

5.8	Fotografías de los depósitos tomadas con SEM	129
5.9	Fotografías de los depósitos tomadas con SEM	130
5.10	Composición elemental de los distintos fotoánodos	131
A.1	Rangos de longitud de onda del espectro electromagnético	147
A.2	Espectro electromagnético en el rango visible	148
D.1	Áreas expuestas a la solución de electrodos en mediciones de voltametría cíclica.	160
D.2	Áreas expuestas a la solución de cada electrodo en mediciones cronoamperométricas.	160
D.3	Áreas expuestas a la solución de cada electrodo en mediciones de voltametría de barrido lineal en luz y oscuridad.	161
F.1	Espectro XPS de Mo3d en distintos óxidos de molibdeno según <i>Choi et al</i>	170

Índice de figuras

1.1	Población y consumo anual de energía a nivel mundial	8
1.2	Suministro primario de energía a nivel mundial	8
1.3	Estructura electrónica de la molécula de hidrógeno	9
1.4	Productos que pueden obtenerse desde el gas de síntesis	12
1.5	Espectro de radiación solar en la Tierra	14
1.6	Mapa de energía solar promedio recibida por m^2	15
1.7	Esquema de una CFE para la hidrólisis del agua	18
1.8	Esquema de una celda de combustible de hidrógeno	18
1.9	Triángulo energético: radiación solar - hidrógeno - electricidad	19
2.1	Disciplinas en las que se basa la fotoelectroquímica	20
2.2	Diagrama de Pourbaix del sistema molibdeno/agua	28
2.3	Diagrama de Latimer del sistema molibdeno/agua en medio ácido	29
2.4	Diagrama de Latimer del sistema molibdeno/agua en medio básico	29
2.5	Etapas generales del proceso de electrodeposición	30
2.6	Formación de bandas en una cadena de átomos de silicio	36
2.7	Bandas en aislantes, semiconductores y conductores	36
2.8	Función de distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor intrínseco	38
2.9	Población de la banda de conducción a distintas energías	39
2.10	Variación del nivel de Fermi con el dopaje.	40
2.11	Equivalencia entre potenciales redox y energías de electrones en bandas	41
2.12	Equivalencia entre potenciales redox y energías de electrones en bandas	42
2.13	Transiciones directas e indirectas en un semiconductor	45
2.14	Diagrama de potenciales en una CFE para la hidrólisis del agua	47

2.15	Fenomenología de la evolución de oxígeno en un ánodo fotosensible	49
2.16	Mecanismo general de oxidación del agua sobre una superficie	50
3.1	Posiciones relativas de bandas de distintos semiconductores	53
3.2	Eficiencia máxima de una CFE según el límite óptico	54
3.3	Aspecto visual y estructuras cristalinas del MoO ₃ y el MoO ₂	60
3.4	Estructuras de Lewis del MoO ₄ ²⁻ y sus formas protonadas	61
3.5	Estructura de Lewis del ácido cítrico	62
3.6	Estructura de Lewis del citrato-molibdato más simple	63
4.1	Diseño del fotoánodo	68
4.2	Metodología de trabajo	69
4.3	Algoritmo de resolución al problema de especiación	78
4.4	Vista superior de la celda montada	80
4.5	Vista lateral de la celda	80
4.6	Vista de las conexiones de la celda	86
4.7	Variación del potencial del ET en el tiempo y voltamograma en una VC tipo.	87
4.8	Sistema de cinética electroquímica reversible e irreversible	89
4.9	Efecto de la intensidad luminosa en la curvatura de las bandas del fotoánodo.	95
4.10	Comportamiento esperado de la curva j versus E de un fotoánodo	97
5.1	Diagrama de Pourbaix del molibdeno	102
5.2	Diagramas de Latimer del molibdeno	103
5.3	Efecto de la fuerza iónica en el coeficiente de actividad	104
5.4	Diagrama de especiación de molibdeno en agua	107
5.5	Diagrama de especiación de molibdeno en agua	107
5.6	Diagrama de especiación de molibdeno en agua y citrato	108
5.7	Relación cantidad de NaOH - pH	110
5.8	VC en agua destilada	114
5.9	VC en 0,01 mol dm ⁻³ NaOH	114
5.10	VC 0,01 mol dm ⁻³ Na ₃ Hcit	115
5.11	VC en 0,01 mol dm ⁻³ MoO ₃	115
5.12	VC en 0,01 mol dm ⁻³ MoO ₃ y 0,01 mol dm ⁻³ Na ₃ Hcit	116
5.13	CA a -1,1 V vs Ag AgCl, KCl (sat.)	119
5.14	CA a -1,2 V vs Ag AgCl, KCl (sat.)	119
5.15	Interpretación del color de los depósitos	120
5.16	Espectro de absorción en rango visible	123
5.17	Diagrama de Tauc para transiciones directas permitidas	124
5.18	Diagrama de Tauc para transiciones indirectas permitidas	124
5.19	Espectro XPS Molibdeno SC11	127
5.20	Espectro XPS Molibdeno CC11	127
5.21	Transiente del PCA en el tiempo	132
5.22	PCA en luz y oscuridad para SC11	133
5.23	PCA en luz y oscuridad para CC11	134
5.24	PCA en luz y oscuridad para SnO ₂ :F	134
5.25	Voltametría de barrido en luz y oscuridad para electrodos SC	135

5.26	Voltametría de barrido en luz y oscuridad para electrodos CC	135
A.2	Ruleta de colores complementarios	148
A.1	Espectro electromagnético	149
F.1	Espectro XPS general SC11	165
F.2	Espectro XPS general CC11	166
F.3	Espectro XPS oxígeno SC11	167
F.4	Espectro XPS oxígeno CC11	167
F.5	Espectro XPS carbono SC11	168
F.6	Espectro XPS carbono CC11	168
F.7	Espectro XPS estaño SC11	169
F.8	Espectro XPS estaño CC11	169