

**MEJORAMIENTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UN
FOTOELECTROREACTOR PARA PRODUCIR HIDRÓGENO POR
FOTOELECTRÓLISIS DE AGUA**

**GERMAN ANDRES RENDÓN ROJAS
HAIANNY RESTREPO MONTES**

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

**Director:
Rubén Jesús Camargo Amado, M.Sc., Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2012**

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS	7
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
MARCO TEÓRICO.....	8
ANTECEDENTES.....	8
FOTOELECTRÓLISIS	10
FOTOCATÁLISIS	12
FOTOELECTROREACTOR	13
DIÓXIDO DE TITANIO.....	14
POTENCIOSTATO	15
VOLTAMETRÍA	15
DIP- COATING	16
SPIN- COATING.....	17
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	18
SELECCIÓN MATERIAL CONDUCTOR.....	18
FOTOCATALIZADOR.....	19
AGLUTINANTE.....	21
DEFINICIÓN DE SUSTRATO.....	21
METODO DE PRE - TRATAMIENTO	21
METODO DE DEPOSICIÓN DE LA PELICULA	22
Construcción del equipo Dip-Spin Coating.....	22
Pruebas deposición: colbón-agua	23
Método de deposición final.....	24
METODO DE POST - TRATAMIENTO	25
ELECTROLITO	25
ENSAYOS EXPERIMENTALES.....	26
Evaluación de Fuente + Sustrato.....	26
Voltametría Cíclica.....	28

Cronoamperometrías	29
ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
Evaluación de Fuente + Sustrato	31
Cronoamperometrías	33
CONCLUSIONES	35
RECOMENDACIONES	36
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
ANEXOS	40
ANEXO 1 – PREPARACIÓN DE CATALIZADOR POR SOL - GEL	40
ANEXO 2 – DIFERENCIAS DE POTENCIAL – UV	42
ANEXO 3 – DIFERENCIAS DE POTENCIAL – Xe	43
ANEXO 4 – CRONOAMPEROMETRÍA – V_0	44
ANEXO 5 – CRONOAMPEROMETRÍA – $V_0 + 1$	45
ANEXO 6 – CRONOAMPEROMETRÍA – $V_0 - 1$	46
ANEXO 7 – POTENCIOSTATO	47

RESUMEN

Se realizaron pruebas experimentales de electrólisis de agua utilizando un fotoelectroreactor a escala laboratorio con el fin de obtener hidrógeno. El desempeño del proceso de fotoelectrólisis de agua se vio afectado por la fuente de luz utilizada para realizar los ensayos, y el sustrato sobre el cual se generó la reacción.

Como fotoánodo se utilizó una película delgada de dióxido de titanio sintetizada por el método Dip Coating, utilizando como aglutinante Nafion, preparando sustratos a diferentes concentraciones (2%, 3%, 4% y 6%) de TiO_2 ; depositado sobre una malla de acero inoxidable AISI SAE 304. Como fuente de fotones se utilizaron lámparas de UV y Xe.

Para determinar el mejor sustrato y la mejor fuente de radiación, se realizaron mediciones de diferencia de potencial sin fuente externa de electrones. De estas mediciones se escogió el sustrato al 4% de TiO_2 expuesto a la fuente de radiación ultravioleta debido a que mostró una diferencia de potencial de 190 mV, siendo esta la más alta. Sin embargo este potencial no logra sobrepasar el mínimo requerido para realizar la electrólisis del agua.

Se realizaron mediciones cronoamperométricas al fotoánodo seleccionado, aplicando un potencial fijo en presencia y ausencia de radiación UV. Los resultados mostraron sensibilidad del fotoánodo a la radiación. Posteriormente se realizó una estimación teórica de la cantidad de hidrógeno que se podría generar con la intensidad de corriente obtenida, suponiendo que tuviese el potencial requerido para realizar la electrólisis del agua. Se evidenció una inviabilidad operativa del equipo ya que requerirían de mínimo 20 días para la obtención de 1g de hidrógeno al ser operado como una monocelda.

INTRODUCCIÓN

La situación energética mundial lleva a pensar en el desarrollo inmediato de nuevas fuentes o técnicas para la obtención de energía, cuya principal característica es que sean completamente amigables con el medio ambiente. El aprovechamiento de la energía lumínica es un campo de estudio para el cual ya se han desarrollado significativos avances. La finalidad de éste es la implementación de equipos y dispositivos en diferentes procesos industriales que permitan aprovechar la radiación solar para lograr reducir costos y cooperar con la disminución de los niveles de contaminación ambiental.

La electrólisis es el proceso de disociación de compuestos y elementos enlazados sometidos a una corriente eléctrica. En la electrólisis de agua esta se descompone en hidrógeno y oxígeno gaseosos, con la ayuda de un electrolito que sirve como medio de conducción de iones. Este proceso se lleva a cabo en una celda que consta de dos electrodos, cátodo y ánodo, donde ocurren simultáneamente las reacciones de oxidación y reducción, formando hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo. De igual forma la fotoelectrólisis es una electrólisis en la cual por medio de la energía lumínica se genera el voltaje necesario para separar las moléculas de agua. Este último es considerado como uno de los métodos renovables más eficientes para la producción de hidrógeno. [Zeng, Zhang, 2010]

La producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de agua utilizando energía lumínica es una tecnología que se encuentra actualmente en desarrollo. Este proceso permite producir hidrógeno, el cual puede utilizarse para alimentar celdas de combustible. Las celdas de combustible producen agua, la cual nuevamente puede ser aprovechada para producir hidrógeno, permitiendo establecer ciclos químicos de operación en un proceso tecnológico práctico y de avanzada que contribuye al desarrollo sostenible. La producción de hidrógeno a pesar de tener las desventajas de una producción a pequeña escala, se ha convertido en los

últimos años un método muy popular ya que es concebido como un combustible limpio, puede producirse a partir de fuentes renovables de energía y además funciona con celdas de combustibles sirviendo como una solución al suministro de energía sostenible.

El problema de la aplicación, viabilidad y sostenibilidad de sistemas como la fotoelectrólisis frente a los sistemas actualmente existentes radica en la complejidad de los procesos internos, los medios, los materiales de construcción, las interacciones y la construcción de equipos, ya que la eficiencia respecto al aprovechamiento de la energía lumínica es muy reducida. Los desafíos para lograr un uso generalizado de la fotoelectrólisis de agua se resumen en reducir los consumos de energía, disminuir los costos de instalación, operación y mantenimiento, además de la necesidad de incrementar su confiabilidad, durabilidad y operatividad. Por esta razón es necesario continuar con la investigación de las diferentes variables que intervienen, individualmente y como un conjunto, para lograr en un futuro preferiblemente cercano la implementación global de estos sistemas limpios.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Mejorar las condiciones de operación de un fotoelectroreactor para producir hidrógeno por medio de la fotoelectrólisis de agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto del uso de dos fuentes artificiales de fotones, sobre la densidad de corriente generada para medir la eficiencia de conversión de energía radiante a energía eléctrica.
- Evaluar el efecto del uso de dos sustratos diferentes en el fotoánodo y medir el efecto de una fuente externa de potencial eléctrico, sobre la densidad de corriente generada.
- Determinar la cantidad producida de hidrógeno - oxígeno en el valor máximo y mínimo para la variable de respuesta densidad de corriente.

MARCO TEÓRICO

ANTECEDENTES

La necesidad actual de desarrollar tecnologías limpias se ha orientado a buscar los usos del hidrógeno como combustible donde las alternativas limpias para su obtención son la producción biológica y la producción foto-electroquímica, siendo esta última capaz de implementarse en un ciclo completamente limpio de obtención de energía que sea capaz de sustituir los hidrocarburos como combustibles, dejando al hidrógeno producido por fotoelectrólisis como uno de los mejores candidatos debido a la abundancia de la materia prima (agua) y a su capacidad de ser producido de manera limpia (por efecto del sol).

La electrólisis de agua es un importante método que partió del desarrollo de tres estudios fundamentales a lo largo de la historia.

Primero se dio el descubrimiento del hidrógeno como elemento, inicialmente denominado “aire inflamable”, que fue atribuido al físico y químico Henry Cavendish en el año 1766. A partir de este hecho histórico, se han venido desarrollando nuevos avances en la producción y utilización de ese elemento. [Grimes, Varghese, Ranjan, 2008]

Posteriormente en el año 1800 fue descubierta ya la electrólisis por el cirujano Sir Anthony Carlise y el químico William Nicholson cuando buscando aumentar la estabilidad eléctrica de una pila voltaica¹ sometieron una muestra de agua a una corriente eléctrica obteniendo así hidrógeno y oxígeno diatómicos. [Grimes, Varghese, Ranjan, 2008]

Finalmente en el año de 1839, el físico Francés Alexandre-Edmond Becquerel se dio cuenta que al sumergir dos electrodos en un electrolito e iluminarlos se obtenía

¹ Consultado en: <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2003/August/electrolysis.asp>

una diferencia de potencial entre los electrodos a lo que se le denominó “Efecto Becquerel”. [Korlyakov, 1969]

Pero es necesario seguir investigando en el perfeccionamiento de esta técnica ya que no estará disponible masivamente para corto plazo mientras no presente altas eficiencias (se reportan eficiencias hasta del 12.4%). [Holladay et al, 2009]

En el año 1990 se estableció al sur de Alemania la primera planta de producción de hidrógeno por medio de energía solar y hasta la fecha de hoy ya se han desarrollado celdas de hidrógeno para producción masiva principalmente aplicadas a vehículos y submarinos. En casi 20 años se ha dado un avance en la producción de tecnologías relacionadas con el hidrógeno mayor al que se había dado cuando era solamente una teoría lo cual indica que no habrá que esperar mucho para tener una industria y una economía mundial basada en este gas diatómico. [Grimes, Varghese, Ranjan, 2008]

Los estudios más recientes para fotoelectrólisis de agua evalúan principalmente la producción de hidrógeno, bien sea medida experimentalmente o evaluando la densidad de corriente, enfocándose principalmente en el sustrato.

Un estudio evalúa la corriente producida en el proceso de electrólisis de agua utilizando láminas delgadas de titanio modificadas por medio de oxidación térmica obteniendo de esta manera TiO_2 tipo n, donde se reportan valores de corriente de $1.60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y una reducción de la banda ancha hasta 2.7 eV utilizando un contra electrodo de platino, un potencial asistido de 0.4V y una lámpara de xenón (150 W). [Frites, Khan, 2009]

Otro estudio compara la producción molar de hidrógeno utilizando una capa de TiO_2 dopado con cromo y hierro aplicada sobre una lámina delgada de vidrio conductor (ITO) por el método sol – gel reportando una mayor producción para el TiO_2 dopado con Fe ($15.5 \mu\text{mol}/\text{h}$) que para el dopado con Cr ($5.3 \mu\text{mol}/\text{h}$) utilizando una lámpara de Tungsteno (250 W). [Dholam et al, 2009]

Un tercer estudio utiliza también TiO_2 dopado con hierro aplicado sobre una lámina delgada de vidrio conductor (ITO) por el método sol – gel reportando una densidad de corriente de $0.92 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sin asistencia de potencial (0.0 V) y una reducción de la banda ancha hasta 2.89 eV. [Singh et al, 2008]

Este estudio parte de los resultados obtenidos en el proyecto “Diseño montaje y puesta en marcha de un fotoelectroreactor” [Donneys, 2010] en el cual se construyó un equipo para realizar fotoelectrólisis, en el que se obtuvieron resultados no satisfactorios debido a que no se observó actividad. Adicionalmente se encontró un cuarteamiento de las películas preparadas y óxidos en la interface dando paso a enfocar la investigación actual en la preparación de las películas y los materiales conductores.

FOTOELECTRÓLISIS

Es un proceso de electrólisis donde se utiliza la incidencia de luz, la cual es transformada en una corriente eléctrica que permite la disociación de compuestos químicos en sustancias menos complejas. Para llevar a cabo este proceso se necesita usar una solución de electrolito apropiada que se comporte como un medio de conducción debido a la presencia de iones en estas. La fotoelectrólisis se lleva a cabo en una celda donde ocurren reacciones de oxidación y reducción en el ánodo o electrodo de trabajo, y en el cátodo o contraelectrodo, respectivamente, con el uso de un semiconductor, encargado de absorber la energía lumínica y generar el voltaje necesario para que se dé la disociación de las partículas en otras más simples (Ver Figura 1).

El semiconductor, generalmente el electrodo de trabajo, también es llamado fotoelectrodo o fotoánodo debido a las reacciones fotoelectrolíticas que se llevan a cabo en la superficie de este debido a la incidencia de luz. Los fotones de luz que inciden en el semiconductor deben tener la misma o mayor energía ($h\nu$) que la banda ancha (bandgap), diferencia entre la energía de la banda de valencia y la

banda de conducción, del semiconductor resultando en la presencia de electrones de la banda de valencia en la banda de conducción y los respectivos huecos en la banda de valencia.

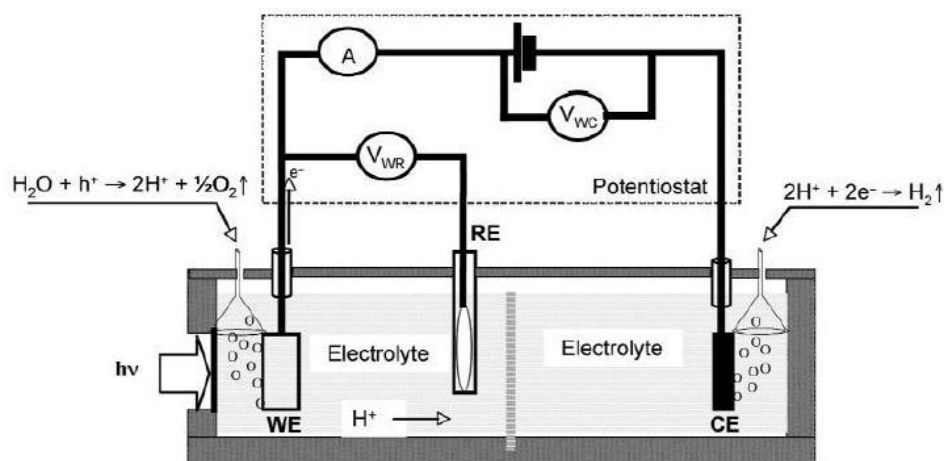
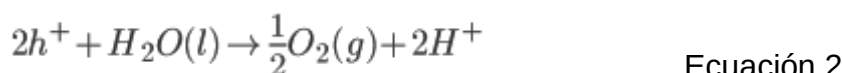
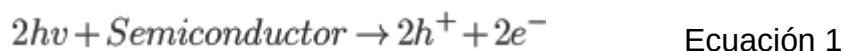


Figura 1. Representación esquemática de una celda fotoelectroquímica convencional de tres electrodos para fotoelectrólisis de agua. [Grimes, Varghese, Ranjan, 2008]

En la fotoelectrólisis del agua esta se disocia en hidrógeno y oxígeno gaseoso en el cátodo y el ánodo respectivamente. El mecanismo de reacción es:



Los huecos (h^+) generados en el fotoelectrodo reaccionan con el agua para formar oxígeno e iones de hidrógeno (H^+) los cuales se conducen a través de la solución electrolítica hasta el cátodo. Simultáneamente los electrones generados viajan a través del circuito externo hasta el cátodo donde reaccionan con los iones de hidrógeno presentes, formando hidrógeno gaseoso. [Grimes, Varghese, Ranjan, 2008]

FOTOCATÁLISIS

Es un proceso catalítico donde se lleva a cabo una reacción foto catalítica. Esta reacción excita un semiconductor (fotocatalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor. En la superficie del catalizador se desarrollan reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, que reaccionan con las especies a su alrededor rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciéndolas u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas. [Garcés et al, 2006]

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones sin que el catalizador sufra cambios químicos, aquí la excitación es directa, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso. [Doménech et al, 2001]

La Figura 2 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el orden de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa.

Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A. [Doménech et al, 2001].

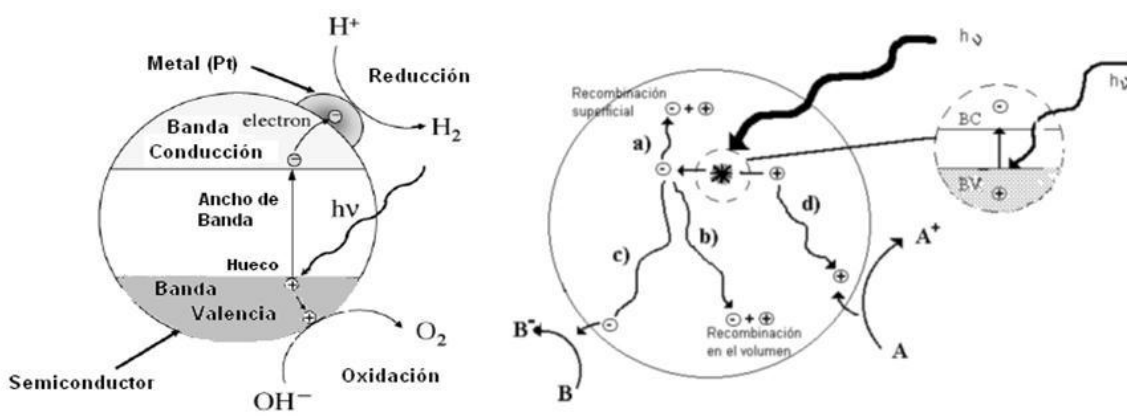


Figura 2. Representación de un sistema semiconductor para fotocatalisis heterogénea y los procesos que ocurren en este. [Doménech et al, 2001]

FOTOELECTROREACTOR

Los reactores fotoelectroquímicos deben tener en cuenta varios factores para su correcto funcionamiento y para obtener eficiencias significativas. Un aspecto muy importante a tener en cuenta es el potencial aplicado. Este potencial no debe ser mayor a 2 V ya que podrían dar lugar a reacciones secundarias generando pérdidas de energía sin ninguna ganancia ya que los potenciales más positivos que el mencionado no benefician la separación hueco electrón.

En cuanto a los electrodos, el electrodo de trabajo o semiconductor debe ser seleccionado para que resista la corrosión a largo plazo producida por la solución. Generalmente estos electrodos son películas delgadas para que la resistencia a la corriente eléctrica sea baja. En el contraelectrodo o cátodo generalmente se lleva a cabo la reacción de reducción, ya que esta tiene menor sobrepotencial. El material más utilizado para la elaboración de contraelectrodos en reactores para la fotoelectrólisis del agua es el platino ya que es uno de los mejores materiales conductores.

Los modelos de los fotoelectroreactores pueden ser de un compartimiento o de dos compartimientos. Los modelos con dos compartimientos son más usados ya que al estar los electrodos separados no hay una mezcla de los productos

generados en cada uno de estos. Estos dos compartimientos están divididos por separadores que permiten el intercambio iónico entre ellos. Estos separadores pueden ser permeables (diafragmas) los cuales limitan el paso de aniones y cationes entre compartimientos; o separadores semipermeables (membranas) los cuales permiten la migración selectiva de aniones o cationes sin permitir el paso del solvente ni de moléculas no ionizadas.

La iluminación en un fotoelectroreactor debe ser homogénea sobre el fotoelectrodo por lo cual la fuente de luz debe estar correctamente posicionada sobre este electrodo. Por esta razón los fotoelectrodos utilizados son transparentes y delgados pero resistentes que permitan la incidencia de la luz a la superficie del electrodo. [Bilmes et al, 2001]

DIÓXIDO DE TITANIO

El óxido de titanio es un semiconductor muy utilizado como catalizador para el proceso de fotocátalisis. Se encuentra en la naturaleza en tres formas de cristal: rutilo (estructura octaedral), anatasa (estructura tetragonal) y broquita (estructura ortorrómbica). El dióxido de titanio, TiO_2 , es un pigmento inorgánico producido industrialmente en grandes cantidades. Debido a su color blanco refleja la mayor parte de la radiación que incide sobre este. Es una sustancia estable químicamente y muy importante debido a que no es toxico².

El dióxido de titanio (TiO_2) es útil para la fotocátalisis de agua, pero su amplia banda prohibida (de 3.2eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo) limita su respuesta a una pequeña fracción de la energía solar incidente. Debido a esto, el TiO_2 absorbe únicamente una pequeña fracción de la energía lumínica. Menos del 5% del espectro solar puede ser aprovechado por este material, que corresponde a longitudes de onda menores a 387nm.

² Consultado en: <http://www.quiminet.com.mx/pr0/Oxido%2Bde%2Btitanio.htm>

POTENCIOSTATO

El potencióstato es un dispositivo electrónico que controla el potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, manteniéndolo constante y simultáneamente midiendo la corriente resultante a lo largo de la celda. Un voltaje es suministrado a la celda, generando en el contraelectrodo la corriente necesaria para alcanzar la diferencia de potencial deseada entre el electrodo de trabajo y el de referencia. El voltaje puede ser suministrado por un controlador de potencial ubicado dentro del potencióstato o a través de una fuente generadora externa³.

El potencióstato puede ser utilizado como galvanostato si en vez de utilizar el potencial en el electrodo de trabajo como control se utiliza una caída de voltaje a lo largo de una resistencia externa. El valor de esta resistencia, situada entre la terminal del electrodo de trabajo y la terminal del electrodo de referencia, define el intervalo de la corriente⁴.

VOLTAMETRÍA

En la Voltametría cíclica un componente de una solución se electroliza (se reduce o se oxida) al ponerlo en contacto con un electrodo. Este electrodo es llevado a un voltaje lo suficientemente positivo o negativo para forzar la transferencia de electrones. La superficie del electrodo inicialmente se encuentra en un voltaje específico con respecto a una semi-celda de referencia. El voltaje en el electrodo se aumenta o se disminuye linealmente, y finalmente el voltaje se lleva a su valor inicial. Cuando la superficie es lo suficientemente positiva o negativa, alguna especie de la solución puede ganar electrones provenientes del electrodo o transferir electrones a la superficie de este. De esta manera se obtiene una corriente medible en el circuito del electrodo. Cuando el ciclo del voltaje se invierte generalmente la transferencia de electrones entre el electrodo y las especies de la

³ Consultado en: <http://chem.ch.huji.ac.il/instruments/electrochemical/potentiostats.htm>

⁴ Consultado en: <http://chem.ch.huji.ac.il/instruments/electrochemical/potentiostats.htm>

solución también se invierte, provocando un pico de corriente inverso en el voltamperograma⁵.

DIP- COATING

Dip Coating es el proceso mediante el cual se depositan películas uniformes de espesor fijo sobre un sustrato de cualquier material (ver figura 3), mediante la inmersión y posterior retiro controlado de éste en una solución. El espesor de la película varía principalmente por la velocidad con la que es retirado el sustrato de la solución, la viscosidad de esta, la densidad y las fuerzas físicas que ocurren en la superficie antes de ser retirado (interacción con la tensión superficial).

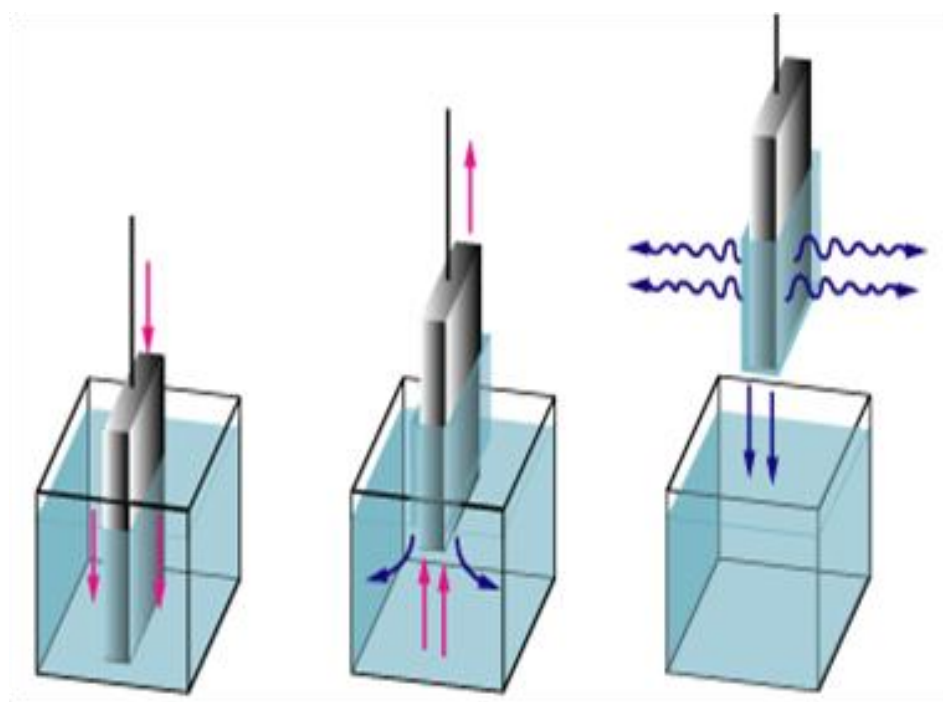


Figura 3. Etapas de depósito de una película por el método de Dip – Coating

Este procedimiento puede ser acelerado al aplicar corrientes de aire o fuentes de calor en la etapa de secado, posterior al retirar el sustrato y adicionalmente se

⁵ Consultado en: http://www.earlham.edu/~chem/chem341/c341_labs_web/cyclic_voltammetry.pdf

⁶ Imagen tomada de:

<http://engineering1.pbworks.com/w/page/33764428/Revision%20for%20Pol%20-%20Ultan,%20%20Caoimhin%20-%20Feilim>

pueden obtener capas múltiples repitiendo el mismo procedimiento hasta que sea necesario.

SPIN- COATING

Spin – Coating es el proceso mediante el cual se depositan películas sobre sustratos (ver figura 4), pero a diferencia del Dip – Coating, el sustrato se fija horizontalmente sobre un eje móvil para luego iniciar una rotación de alta velocidad. La solución con la que se realiza el recubrimiento se aplica en el centro de rotación del sustrato y esta se va esparciendo uniformemente. Adicionalmente la solución restante es expulsada inmediatamente del sustrato. El espesor es controlado principalmente por la velocidad de rotación.

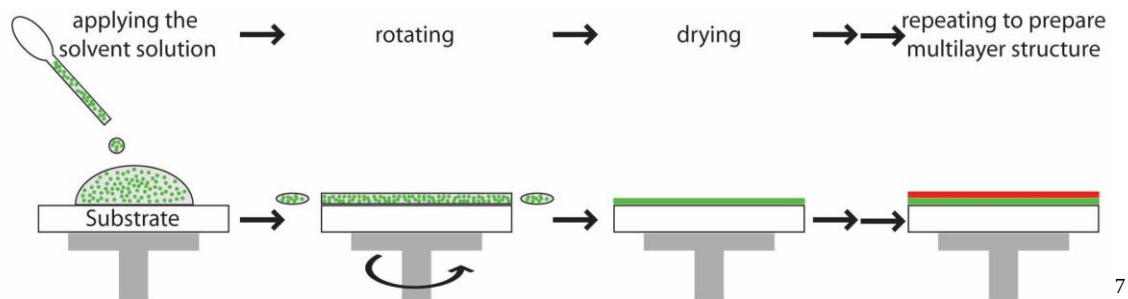


Figura 4. Etapas de depósito de una película por el método de Spin – Coating

Este procedimiento puede llevarse a cabo muy rápidamente y permite la formación de múltiples capas. La parte negativa del proceso es que solamente se puede llevar a cabo para cada lado del sustrato por separado.

⁷ Imagen tomada de: http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm

METODOLOGA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el presente estudio fue necesario dividir el experimento en diferentes etapas de desarrollo de acuerdo al siguiente esquema:

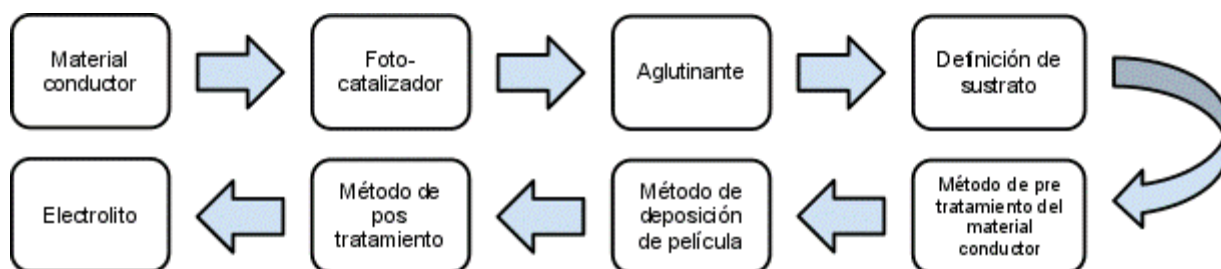


Figura 5. Esquema de trabajo de la metodología experimental

SELECCIÓN MATERIAL CONDUCTOR

Entre las alternativas para seleccionar el material conductor, se encontraban los siguientes materiales debido a que cumplían con las características básicas para ser utilizadas como soporte del fotoánodo del reactor: Placa acero inoxidable, malla acero inoxidable, malla de plata, vidrio conductor (ITO). En la figura 6 se observan los diferentes materiales considerados durante una evaluación de aglutinantes.



Figura 6. Alternativas de material conductor consideradas

Posteriormente a los materiales preseleccionados fue necesario realizarle una evaluación de acuerdo a las siguientes características:

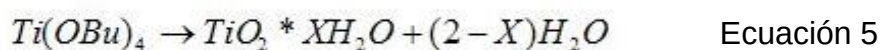
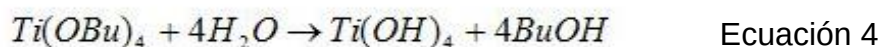
- Costo
- Conductividad eléctrica
- Resistencia a la oxidación
- Área superficial

Debido a que este proyecto de grado no contaba con una financiación directa por parte del grupo de investigación, se descartó el uso de mallas de platino o vidrio conductor por su costo y accesibilidad.

Finalmente se seleccionaron las mallas de acero inoxidable pues cumplían con las características requeridas y adicionalmente contaban con un área superficial mayor a la de las placas, igualmente son comerciales y se encuentran fácilmente en el mercado.

FOTOCATALIZADOR

Se determinó que el fotocatalizador más apropiado para la construcción de los electrodos debía ser TiO_2 de acuerdo con sus propiedades, ya que de los óxidos ha sido el más estudiado y utilizado para estos procedimientos. Se planteó en primera instancia realizar la síntesis del TiO_2 directamente sobre el material conductor por medio de la técnica de Sol-gel. Con este procedimiento lo que se busca es sintetizar terbutóxido de titanio, precursor del dióxido de titanio, en etanol anhidro.



Por medio de esta técnica se obtuvo una muestra de TiO_2 de 4.5g aproximadamente utilizando 21ml de precursor (Ver anexo 1), como se observa en la figura 7. La utilización de esta técnica resulta muy costosa debido a que 25 mL de precursor cuestan USD\$ 230⁸. Adicionalmente la síntesis ocurre en un tiempo muy corto lo cual impediría la adecuada sintetización sobre el material conductor, por lo que sería necesario adicionar un retardante de la reacción que elevaría los costos y no garantizaría una adecuada formación de película sobre el material. Por esta razón se determina utilizar TiO_2 del fabricante Degussa, cuyo nombre comercial es AEROXIDE® P-25, teniendo en cuenta que también cuenta con propiedades fotocatalíticas y su costo es significativamente menor y es usado ampliamente como fotocatalizador.



Figura 7. Muestra de TiO_2 obtenida por medio de Sol - Gel

⁸ Consultado en:

http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=462551|ALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC

AGLUTINANTE

Como método alternativo de acuerdo con lo propuesto por Rodríguez y Meille se preparó una solución de TiO_2 comercial en agua sin la adición de ningún otro material. Se realizaron pruebas sumergiendo la malla seleccionada como material conductor en la solución y posteriormente colgándola para que se retirara el exceso para que se fijara la película.

El uso de esta solución no dio resultados satisfactorios debido a que ocurría un desprendimiento muy rápido de la película lo que evidenció la necesidad de utilizar un material que sirviera como aglutinante y proporcionara una mayor adherencia del sustrato al material conductor pero que garantizara que se mantuvieran las propiedades electroquímicas necesarias en el electrodo.

Dada la complejidad necesaria que debería cumplir el aglutinante se determina que el material más adecuado a utilizar es el polímero conductor Nafion.

DEFINICIÓN DE SUSTRATO

Para seleccionar la película a depositar en la malla de acero inoxidable se utilizó Nafion como aglutinante. De acuerdo a Monsalve y González (2008) se prepararon 4 diferentes sustratos, los cuales diferían en la concentración de TiO_2 . Para obtener estos sustratos se adicionó una cantidad apropiada de TiO_2 comercial para lograr sustratos de composiciones finales de 2%, 3%, 4% y 6% dióxido de titanio.

METODO DE PRE - TRATAMIENTO

Para garantizar la fijación del sustrato sobre el material conductor, se determinó un método de pre - tratamiento térmico con el fin de obtener una superficie permitiera la adherencia de la película. La primera etapa de este pretratamiento consistió en sumergir el material conductor en acetona sometiéndolo simultáneamente a ultrasonido por un periodo de 15 minutos. El siguiente paso consistió en realizar un calentamiento hasta una temperatura de 500°C , partiendo de temperatura

ambiental con un incremento de temperatura de 2°C/min. Se mantuvo a 500°C durante un periodo de 4 horas y posteriormente se permitió un enfriamiento no inducido nuevamente hasta temperatura ambiente. Una vez terminado el tratamiento térmico, el material conductor fue sumergido en ácido sulfúrico al 30% en peso durante 3 horas [Rodríguez et al, 2009].

Para eliminar cualquier impureza que pudiera estar presente en el material conductor posterior al tratamiento térmico, este se sumergió en agua destilada en ultrasonido por 30 minutos en dos ciclos. Por último el material conductor se secó durante 1 hora a 100°C en un horno de secado por convección.

METODO DE DEPOSICIÓN DE LA PELICULA

Se evaluaron técnicas de deposición física que garantizaran una homogeneidad en la aplicación, por esta razón se determina evaluar una técnica que mezclara la aplicación por Dip Coating y Spin Coating con el objetivo de aprovechar las características principales de cada técnica y lograr una mejor deposición final.

Construcción del equipo Dip-Spin Coating.

Para evaluar la técnica de Dip-Spin Coating dentro del presente proyecto se construyó un equipo acoplando un motor eléctrico a una estructura metálica ajustable, que permite ser adaptada a cualquier recipiente de laboratorio. El equipo funciona con energía eléctrica y sus revoluciones pueden ser reguladas por medio de un potenciómetro. El motor eléctrico hace girar un eje central del cual se desprenden dos soportes que en sus extremos permiten ajustar la malla para posteriormente ser sumergida. En la figura 8 se observa el equipo construido.

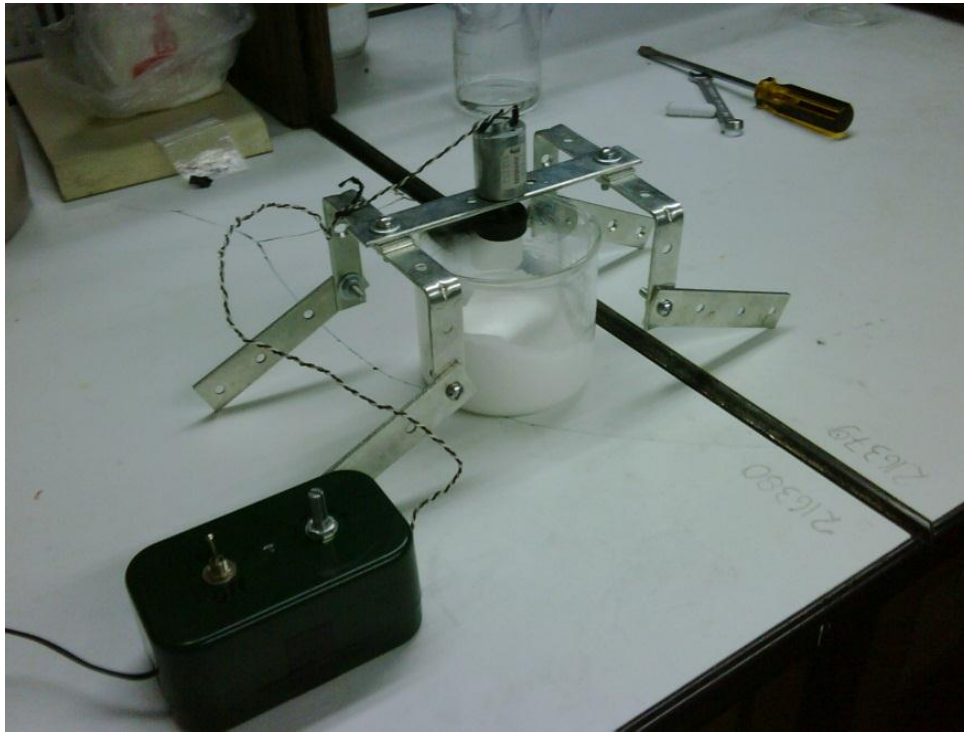


Figura 8. Equipo para realizar Dip-Spin Coating

El funcionamiento del equipo consiste en aplicar revoluciones al material conductor sumergido para que el sustrato se impregne en su totalidad, incluyendo los poros del material, y posteriormente se va retirando del sustrato manteniendo las revoluciones para que se elimine el exceso y se vaya dando forma a una película más uniforme.

Luego de la impregnación del material se retira el eje de giro del equipo para poder retirar la malla y sujetarla de uno de sus extremos dándole paso a una etapa final de secado.

Pruebas deposición: colbón-agua

Como parte del proceso preliminar de prueba deposición de las películas, se utilizó una solución de colbón - agua en la misma proporción de volumen con el fin de obtener una mezcla viscosa que pudiera emular el sustrato final a utilizar.

Método de deposición final

De acuerdo a las concentraciones ya especificadas anteriormente de TiO_2 , en la definición del sustrato a utilizar, se prepararon los 4 diferentes sustratos. Se adicionaron las cantidades necesarias de TiO_2 y Nafion a una caja de Petri para obtener las concentraciones de 2%, 3%, 4% y 6% de dióxido de titanio, como se observa en la figura 9. Esta se mezcló mediante agitación magnética a temperatura ambiente.

Para depositar la película sobre la malla de acero inoxidable esta se sumergió hasta que estuviera toda la superficie de la malla impregnada de la mezcla nafion- TiO_2 .



Figura 9. Preparación de sustratos

METODO DE POST - TRATAMIENTO

Para garantizar que la película fuera homogénea a lo largo de toda la malla de acero esta se dejó extendida para eliminar cualquier exceso de solución. Por último los sustratos se sometieron a secado, en un horno de convección, a 100°C por un periodo de 3 horas.

ELECTROLITO

Con el fin de mejorar la conductividad de la solución se utiliza un electrolito, el cual consiste en iones con alta movilidad. El hidróxido de potasio es de uso común en la electrólisis de agua. El hidróxido de potasio comercial se consigue en concentraciones entre 25%-30%. El tipo de electrolito y la concentración de este se estableció en 0.5M de acuerdo con el anterior estudio realizado el grupo de investigación, debido a que a las concentraciones sugeridas por la literatura, se presentaba un deterioro en las películas con TiO_2 .

ENSAYOS EXPERIMENTALES

Evaluación de Fuente + Sustrato

Parámetros de la prueba:

- Electrolito 0.5M de KOH de conductividad promedio 76.44 mS/m y pH 12.9
- Soporte electrodo de trabajo: Malla acero inoxidable AISI SAE 304
- Tiempo de exposición: 90 minutos

Variables:

- Radiación: ultravioleta fluorescente y xenón (UV y Xe respectivamente).
- Electrodo de trabajo (ET): Sustrato de Nafion/TiO₂ en concentraciones de 0% (Blanco), 2%, 3%, 4% y 6% w/w de TiO₂

La variación de los sustratos en el ET tiene por objetivo determinar el efecto de la fuente de emisión de fotones sobre estos, evidenciado con la diferencia de potencial y la corriente transmitida, al utilizar la película de Nafion/TiO₂ bajo radiación indicando su activación fotoelectrocatalítica. Se busca determinar el cambio en comparación al blanco (Electrodo sin sustrato).

Inicialmente se asumieron como sustratos los materiales conductores sobre los cuales se encontraba soportada la película de Nafion/TiO₂. Durante la ejecución de los ensayos se definió como sustrato la concentración de la película sobre el material conductor, debido a que es sobre esta que ocurre directamente la reacción y no sobre el material conductor, el cual es solamente un medio de soporte para garantizar la fijación de la película y que se distribuya la carga eléctrica a través de esta.

En la Tabla 1 se describen las características de las pruebas experimentales.

Las mediciones de diferencia de potencial entre el ET y el CE se realizaron con un multímetro convencional como se observa en la figura 10, a presión y temperatura ambiente con ambos electrodos completamente sumergidos. El tiempo de realización de cada prueba fue de 90 minutos.



Figura 10. Sistema de medición de diferencia de potencial

Tabla 1. Pruebas de Fuente + Sustrato

Fuente de radiación	Electrodo de trabajo
Ultravioleta 18W (UV)	Nafion / TiO ₂ [2%]
Xenón (Xe)	
Ultravioleta 18W (UV)	Nafion / TiO ₂ [3%]
Xenón (Xe)	
Ultravioleta 18W (UV)	Nafion / TiO ₂ [4%]
Xenón (Xe)	
Ultravioleta 18W (UV)	Nafion / TiO ₂ [6%]
Xenón (Xe)	

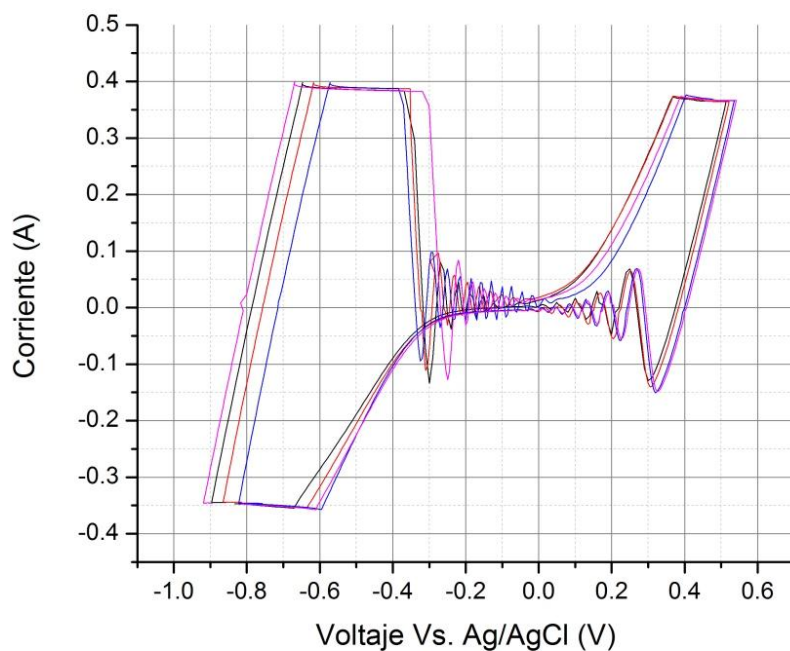
Voltametría Cíclica

Se realizaron una serie de voltametrías cíclicas para seleccionar potenciales en la zona de oxidación, de reducción y neutra del fotoánodo.

De las medidas de Voltametría cíclica presentadas en la Gráfica 1, se establecieron los siguientes potenciales para ser aplicados en la fotoelectrólisis asistida:

Tabla 2. Potenciales para fotoelectrólisis

Potencial (V) vs Ag/AgCl	Corriente estimada (A)
0.0449	0
0.2745	0.2022
-0.459.7	-0.1771



Gráfica 1. Voltametría cíclica del electrodo de trabajo

Cronoamperometrías

Parámetros de la prueba:

- Electrolito 0.5M de KOH de conductividad promedio 76.44 mS/m y pH 12.9
- Soporte electrodo de trabajo: Malla acero inoxidable AISI SAE 304
- Electrodo de trabajo (ET): Sustrato de Nafion/TiO₂ en concentración 4% w/w.
- Tiempo de exposición: 20 minutos

Variables:

- Radiación: ultravioleta fluorescente (UV) y ausencia de radiación.
- Potencial aplicado: 0.0449, 0.2745 y -0.459.7 vs Ag/AgCl

En la Tabla 3 se describen las características de las pruebas experimentales.

Las mediciones cronoampéricas se realizaron con un potencióstato - galvanostato Gamry (Ver Anexo 8), a presión y temperatura ambiente con ambos electrodos completamente sumergidos. El tiempo de realización de cada prueba fue de 20 minutos. En la figura 11 se observa el equipo en operación con la fuente de Xe.

Tabla 3. Cronoamperometrías

Potencial Aplicado (V) vs Ag/AgCl	Fuente de radiación
0.0449	Ultravioleta 18W (UV)
	NA
0.2745	Ultravioleta 18W (UV)
	NA
-0.4597	Ultravioleta 18W (UV)
	NA

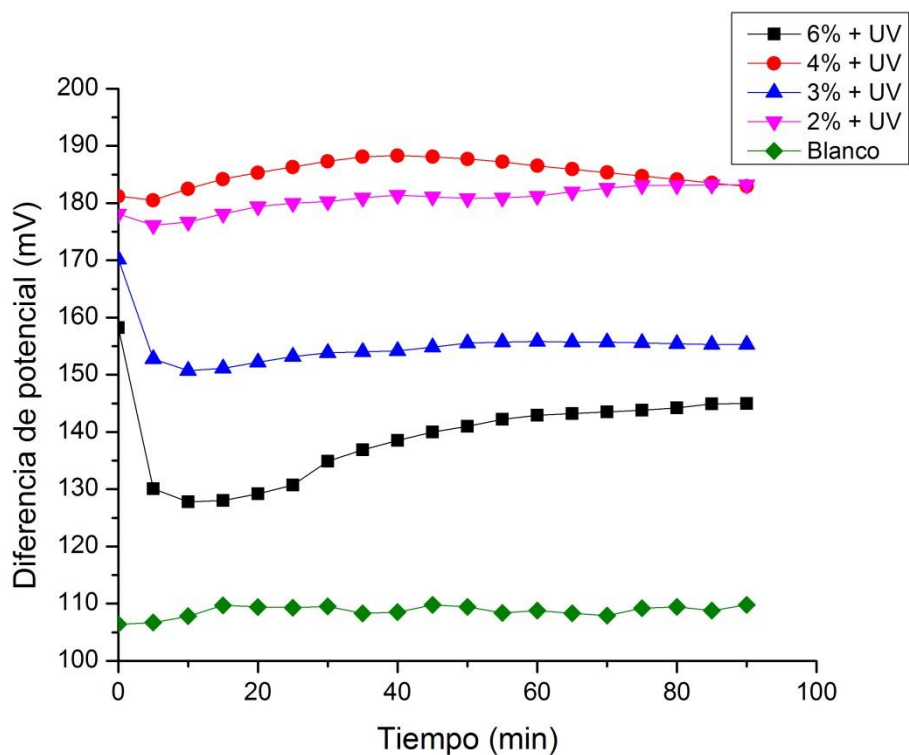


Figura 11. Equipo en operación

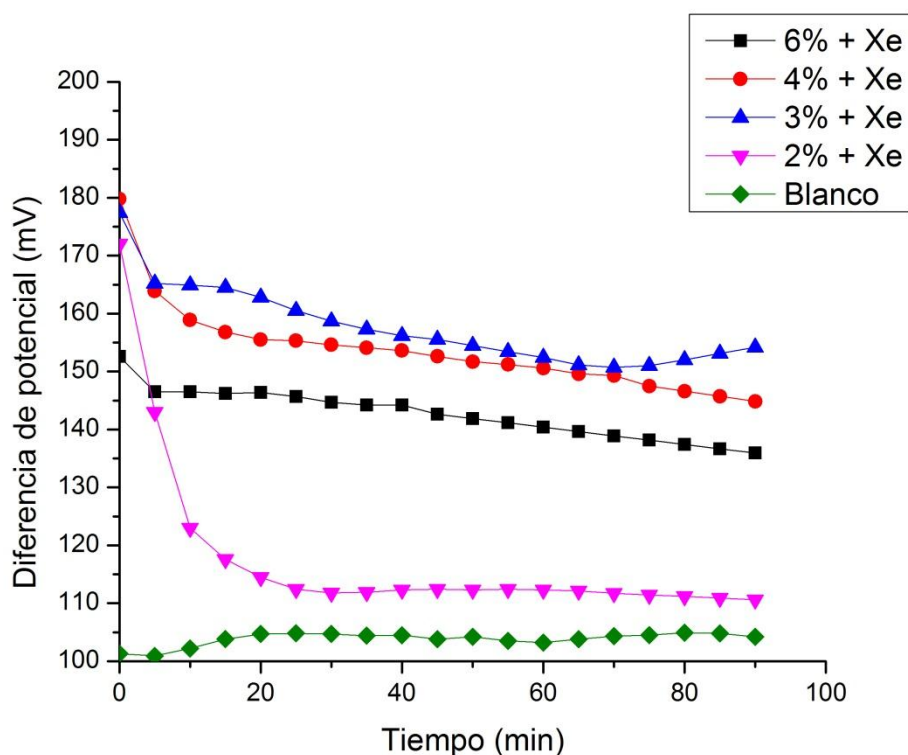
ANALISIS DE RESULTADOS

Evaluación de Fuente + Sustrato

Los resultados de las pruebas realizadas para evaluar la diferencia de potencial sin incluir una fuente eléctrica externa, solo utilizando la fuente de radiación (UV y Xe), se muestran en las gráficas 2 y 3:



Gráfica 2. Diferencia potencial Vs Tiempo bajo fuente de UV



Gráfica 3. Diferencia potencial Vs Tiempo bajo fuente de Xe

Inicialmente se observa que para las mallas sin ningún tipo de sustrato (Blanco), durante el tiempo de exposición se tiene una diferencia de potencial casi constante que no sobrepasa los 110 mV para cada una de las fuentes de fotones evaluadas (UV y Xe).

Posteriormente al evaluar los fotoánodos con los diferentes sustratos; para el caso de la fuente de UV se observa una tendencia de aumentar y sostener la diferencia de potencial durante la exposición, la cual para el sustrato con mejores resultados (4%) es de aproximadamente 190mV en su punto más alto.

Para el caso de la fuente de Xe, se genera una diferencia de potencial máxima de 180 mV que en un tiempo inferior a 10 minutos disminuye a valores por debajo de los 160 mV. Incluso se observa para el sustrato de concentración 2% que alcanza

valores de 110 mV muy cercanos a los registrados por el blanco. En general se observa una caída inmediata que mantiene un comportamiento decreciente.

De acuerdo con los resultados anteriores la mejor fuente de fotones es la ultravioleta, la diferencia de voltaje máxima alcanzada fue de 190 milivoltios en el sustrato al 4% de TiO_2 para la monocelda. Este valor de potencial alcanzado no es suficiente para la generación de hidrógeno a partir de la separación electroquímica de agua, debido a que el potencial necesario para que ocurra esta reacción es de mínimo 830 mV ⁹.

Cronoamperometrías

De acuerdo a las pruebas realizadas en las que se evaluó la aplicación de un potencial eléctrico fijo, definido en las voltametrías, se obtuvieron valores de corriente (A) para un tiempo de exposición fijo (20 min). Las pruebas se realizaron sin la presencia de una fuente de fotones y con la presencia de una fuente de UV. Los datos obtenidos (Ver anexos 4, 5 y 6.) se graficaron utilizando el programa Origin 8.5[®] y posteriormente se realizó la integración matemática de cada una de las respuestas con este mismo programa, para determinar la carga total obtenida. En la Tabla 4 se muestran los resultados de las cargas obtenidas para cada uno de los potenciales y fuentes mostrando el impacto de la fuente de radiación UV y de la ausencia de esta.

Tabla 4. Carga total obtenida (C)

Potencial Aplicado (V) vs Ag/AgCl	Fuente	
	Ultravioleta 18W (UV)	Sin Fuente
0.0449	67.9497 (C)	55.4611 (C)
0.2745	14.3198 (C)	27.3257 (C)
-0.4597	-71.6094 (C)	-54.3282 (C)

⁹ Consultado en: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/tables/electpot.html#c1>

Teniendo en cuenta que los potenciales aplicados no suministran el voltaje necesario para generar la reacción de separación, se observa que la exposición de la celda a una fuente de fotones logra afectar la respuesta eléctrica al observar valores diferentes en la carga con y sin incidencia fotónica para un mismo potencial aplicado.

Adicionalmente se puede deducir que aunque el potencial aplicado fuera el necesario para lograr la reacción de separación de agua, la corriente total no puede ser superior al máximo que puede alcanzar el electrodo construido. Por lo tanto utilizando el mejor caso obtenido en este estudio, se puede realizar una estimación de cuanto hidrógeno se generaría asumiendo un comportamiento faradáico en la celda:

$$m = \frac{1}{96485} \cdot \frac{QM}{n} = \boxed{7.05E^{-4} \text{ gramos } H_2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Dónde:

Q = carga eléctrica total que pasó por la solución (C) = 68 C

M = masa molar de la sustancia (gmol) = 1 gmol

n = número de valencia de la sustancia como ion en la solución = +1

Sabiendo que la masa obtenida en esta estimación corresponde a un tiempo de exposición de 20 minutos, se puede decir que la tasa de producción de hidrógeno es equivalente a:

$$\text{Tasa producción de } H_2 = \frac{\text{Masa } H_2 \text{ producida}}{\text{Tiempo de exposición}} = \boxed{3.52E^{-5} \frac{\text{gramos } H_2}{\text{minuto}}} \quad \text{Ecuación 7}$$

De acuerdo a esta tasa de producción, el tiempo necesario para generar un gramo de hidrógeno sería de aproximadamente **20 días** con la monocelda.

CONCLUSIONES

- Es posible determinar una diferencia de potencial que garantiza un flujo de electrones entre los electrodos a través de una solución al 0.5M de KOH.
- Se comprueba el efecto de la radiación aplicada sobre el fotoánodo al generar potenciales mayores que los generados en un electrodo sin fotocatalizador.
- Bajo radiación ultravioleta, el sustrato con la respuesta más representativa de potencial, 190 mV, es el depositado con una concentración del 4% de TiO₂ en Nafion sobre la malla de acero inoxidable AISI SAE 304.
- Al aplicar un potencial externo se logra un efecto sobre la densidad de corriente, evidenciado en las diferentes respuestas eléctricas obtenidas en presencia y ausencia de una fuente ultravioleta de fotones.
- Aunque se obtiene una diferencia de potencial para el fotoelectroreactor sin la aplicación de un potencial externo, ésta no logra ser superior a la potencia requerida para lograr la reacción de separación electroquímica de agua (830 mV).
- Asumiendo proceso faradáico y suponiendo que el potencial electroquímico es el suficiente para la electrólisis del agua, la carga fotogenerada en la monocelda requeriría de 19 días para producir un gramo de hidrógeno.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda principalmente continuar el estudio, llevando a cabo investigaciones separadas para cada una de las variables que intervienen en la operación para así desarrollar un mayor conocimiento específico de cada parte involucrada con la operación y posteriormente tomar los mejores resultados para construir nuevamente un equipo con una mayor eficiencia y confiabilidad operativa.
2. Se debe trabajar utilizando concentraciones superiores del electrolito para mejorar la conductividad pero teniendo especial cuidado en el impacto que pueda tener sobre los electrodos.
3. Para aumentar la eficiencia del equipo, se podría trabajar con electrodos de platino o recubiertos de platino que tienen una conductividad más alta y una mayor resistencia a los ataques ácidos y básicos de los posibles electrolitos a utilizar.
4. Se puede experimentar con un arreglo de celdas en serie o paralelo, para aumentar la potencia y la corriente obtenidas en este estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAK T. NOWOTNY J, et al., "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy". Materials-related aspects". International Journal of Hydrogen Energy 27, (2002), 991-1022.

BAK T. NOWOTNY J, et al, "Photo-electrochemical properties of the TiO₂ –Pt system in aqueous solutions". International Journal of Hydrogen Energy 27, (2002), 19-26.

BILMES S.A, CANDAL R:J, ARANCIBIA A, et al., "Fotocatálisis asistida por potencial" en <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/14cap08.pdf> Junio 2007.

BLANCHETTE S; "A hydrogen economy and its impact on the world as we know it", Energy Policy (2007).

DHOLAM R, PATEL N, ADAMI M, MIOTELLO A. "Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe- doped TiO₂ composite thin films photocatalyst", International Journal of Hydrogen energy 34 (2009) 5337 – 5346
DONNEYS D, "Diseño montaje y puesta en marcha de un fotoelectroreactor", 2010

DOMÉNECH X, JARDIM W.F, LITTER M.I; "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes" Red CYTED, La Plata (2001).

FRITES M, KHAN S.U.M. "Visible light active hydrogen modified (HM)-n-TiO₂ thin films for photoelectrochemical splitting of water" Electrochemistry Communications 11 (2009) 2257 – 2260.

GARCES L.F; "Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV", Producción + Limpia, Vol. 1 (2006).

GRIMES C.A, VARGHESE O.K, RANJAN S; "Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis", Springer, New York (2008).

GUZMÁN A.M FERNANDEZ A.M et al. “Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona” en http://www.accefyn.org.co/revista/Vol_31/121/529-536.pdf (2007).

HOLLADAY J.D, et al; “An overview of hydrogen production technologies”, *Catalysis Today*, 139, 244–260 (2009).

HUNTZ A.M., RECKMANN A., et al. “Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels”, *Materials Science and Engineering A* 447 (2007) 266–276.

ICHIKAWA S, DOI R. “Photoelectrocatalytic hydrogen production from water on transparent thin film titania of different crystal structures and quantum efficiency characteristic”; *Thin Solid Films* (1997), 130-134.

IRIE, WASHIZUKA, HASHIMOTO “Hydrophilicity on carbon-doped TiO₂ thin films under visible light”, *Thin Solid Films* 510 (2006), 21-25.

KORLYAKOV E.D; “The Becquerel effect”, *Russian Physics Journal*, 8, 1054-1056 (2004).

LI, HWANG D.S, LEE N.H, et al, “Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst “*Chemical Physics Letters* 404 (2005), 25-29.

MARUGÁN J. CHRISTENSEN P. et al. “Synthesis, characterization and activity of photocatalytic sol-gel TiO₂ powders and electrodes” *Applied Catalysis B: Environmental* 89, (2009), 273-283.

MATSUOKA M. KITANO M, TAKEUCHI M, et al., “Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production”, *Catalysis Today*, (2007), 1-11.

MISHRA P.R. SHUKLA P.K. et al. “Investigation and optimization of nanostructured TiO₂ photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process”. *International Journal of hydrogen energy* 28, (2003), 1089-1094.

MONSALVE C, GONZALEZ, “Membranas nanocompuestas de Nafion® – TiO₂ para celdas de combustible de etanol”, *IDyna*, Año 75, Nro. 154, pp.159-166 (2008).

MURPHY A.B BARNES P.R.F. et al. "Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes". International Journal of hydrogen energy 31, (2006), 1999-2017.

NI M. K.H M. et al. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", Renewable and sustainable energy reviews (2007), 401-425.

RAJESHWAR K. McCONNELL R. et al. "Solar Hydrogen Generation"

RAJESHWAR K, Mc CONNELL R, LICHT S; "Solar Hydrogen Generation. Toward a Renewable Energy Future", Springer, New York (2008).

RODRIGUEZ P. MEILLE V. et al. "Deposition and characterisation of TiO₂ coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors". Applied Catalysis A: General 360 (2009) 154–162.

SÁNCHEZ M. RINCÓN M.E "Sensor response of sol–gel multiwalled carbon nanotubes-TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques" Sensors and Actuators B: Chemical (2009), 1-7.

SINGH A.P, KUMARI S, SHRIVASTAV R, DASS S, SATSANGI. "Iron doped nanostructured TiO₂ for photo electrochemical generation of hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 5363 – 5368.

YOONG L.S, CHONG F.K, DUTTA B.K. "Development of copper – doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light", Energy 34 (2009) 1652 – 1661

ZENG K, ZHANG D,"Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications".Progress in energy and combustion science 36 (2010) 307-326.

ZHOU B, SCHULZ M, LIN H.Y, SHAH S.I, QU J, HUANG C.P. "Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon – doped TiO₂ photoanode", Applied Catalysis B: Environmental 92 (2009) 41 – 49.

ANEXOS

ANEXO 1 – PREPARACIÓN DE CATALIZADOR POR SOL - GEL

Para este experimento inicial se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental:

$$\frac{100 \text{ g TiO}_2}{\text{L Sln}} \times \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{79.9 \text{ g TiO}_2} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{1 \text{ mol TiO}_2} = 1.25 \frac{\text{mol TiO}_2}{\text{L Sln}}$$

$$1.25 \frac{\text{mol Ti}}{\text{L Sln}} \times \frac{1 \text{ mol Ti(OBu)}_4}{1 \text{ mol Ti}} \times \frac{340.32 \text{ g Ti(OBu)}_4}{1 \text{ mol Ti(OBu)}_4} = 425.93 \frac{\text{g Ti(OBu)}_4}{\text{L Sln}}$$

De acuerdo a la pureza del reactivo utilizado, del 99%, la cantidad de Ti(OBu)₄ a utilizar es de 430.2 g.

Teniendo en cuenta la densidad del Ti(OBu)₄ = $1 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$, el volumen a utilizar es 430.2 mL Ti(OBu)₄.

Para preparar 50 ml de solución se necesita 1/20 ml de la cantidad anterior de Ti(OBu)₄. Este valor es 21.5 ml Ti(OBu)₄.

La cantidad de agua a usar es:

$$\text{H}_2\text{O} = 1.5 (\text{Ti}) = \frac{1.5 \times (1.25 \frac{\text{mol Ti}}{\text{L Sln}})}{1} = 1.875 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{L Sln}}$$

$$1.875 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{L Sln}} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 1 \frac{\text{mL}}{\text{g}} = 33.75 \frac{\text{mL H}_2\text{O}}{\text{L Sln}}$$

Para preparar 50 ml de solución se necesita 1/20 ml de la cantidad anterior de H₂O. Este valor es 1.7 mL de H₂O.

La cantidad de etanol necesaria para preparar 50 mL de solución es:

50 mL de solución- 1.7 mL de H₂O-21.5 mL de Ti(OBu)₄. = 27 mL de etanol.

Para realizar el sol-gel

1. se agrego 27 mL de etanol anhidro en un vaso.
2. Se agrego 21.5 mL de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ al vaso y se se agita por 20 minutos.
3. Se agrego 1.7 mL de agua destilada, gota a gota. Se agita por 20 minutos.
4. Continúa la gitación por un periodo de 2 horas.

De esta manera se obtuvo un material solido lleno de solvente.

5. Se dejó en reposo por 3 días. Con este tiempo en reposo a temperatura ambiente se logra eliminar el etanol presente en la gel obtenida.

El siguiente paso es someter el material a un tratamiento térmico para eliminar el solvente y al agua residual.

Este tratamiento termicó consistio en un secado por convección a 80 C, por un periodo de 3 h.

Despues de este periodo de tiempo el material se sometio a temperaturas superiores en una mufla. Se llevo de temperatura ambiente a 150 C en 45 min. Se mantuvo en esta temperatura constante durante 2 h. El siguiente paso fue llevarlo de 150 C a 500 C en 2 h. Y se mantuvo esta ultima temperatura por 2 h.

Despues del tratamiento térmico la muestra 1, que cuyo peso inicial era de 6.244 g, perdio 3.17 g. La muestra 2, con un peso inicial de 3.239 g, perdio 1.7 g.

ANEXO 2 – DIFERENCIAS DE POTENCIAL – UV

Tiempo	Diferencia de potencial	Diferencia de potencial	Diferencia de potencial	Diferencia de potencial
min	mV	mV	mV	mV
	6% + UV	4% + UV	3% + UV	2% + UV
0	158.20	181.20	170.20	178.10
5	130.10	180.50	152.80	176.10
10	127.80	182.50	150.70	176.70
15	128.00	184.20	151.10	178.10
20	129.20	185.30	152.20	179.40
25	130.70	186.30	153.20	180.00
30	134.90	187.30	153.80	180.30
35	136.90	188.10	154.00	180.90
40	138.50	188.30	154.20	181.40
45	140.00	188.10	154.80	181.10
50	141.00	187.70	155.50	180.80
55	142.20	187.20	155.70	180.90
60	142.90	186.50	155.80	181.20
65	143.20	185.93	155.70	182.00
70	143.50	185.33	155.70	182.60
75	143.80	184.73	155.60	183.10
80	144.20	184.13	155.40	183.10
85	144.90	183.53	155.30	183.20
90	145.00	182.93	155.30	183.20

ANEXO 3 – DIFERENCIAS DE POTENCIAL – Xe

Tiempo min	Diferencia de mV	Diferencia de mV	Diferencia de mV	Diferencia de mV
	6% + Xe	4% + Xe	3% + Xe	2% + Xe
0	152.60	179.80	177.40	172.00
5	146.50	163.90	165.20	143.00
10	146.50	158.90	164.90	123.00
15	146.20	156.80	164.50	117.60
20	146.40	155.50	162.80	114.50
25	145.70	155.30	160.50	112.40
30	144.70	154.60	158.70	111.80
35	144.20	154.10	157.30	111.90
40	144.20	153.60	156.20	112.30
45	142.62	152.60	155.50	112.40
50	141.87	151.70	154.50	112.30
55	141.13	151.20	153.40	112.40
60	140.39	150.60	152.40	112.30
65	139.64	149.60	151.10	112.10
70	138.90	149.30	150.70	111.70
75	138.16	147.49	151.00	111.40
80	137.41	146.60	152.00	111.20
85	136.67	145.72	153.10	110.90
90	135.93	144.83	154.20	110.60

ANEXO 4 – CRONOAMPEROMETRÍA – Vo

Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente
s	A	s	A	s	A	s	A
Vo con UV	Vo con UV	Vo sin UV	Vo sin UV	Vo con UV	Vo con UV	Vo sin UV	Vo sin UV
-4	-1.08E-01	-4	-1.68E-03	39	-6.84E-03	39	-1.17E-03
-3	1.02E-01	-3	8.37E-05	40	6.92E-02	40	-1.43E-03
-2	-4.49E-02	-2	1.50E-03	41	-1.18E-01	41	2.19E-03
-1	-8.87E-03	-1	-1.59E-03	42	1.18E-01	42	9.15E-05
0	6.05E-02	0	-4.95E-04	43	-5.26E-02	43	-1.50E-03
1	-8.19E-02	1	1.50E-03	44	-1.78E-02	44	1.20E-03
2	1.22E-01	2	-1.01E-03	45	7.65E-02	45	1.38E-03
3	-7.88E-02	3	-1.43E-03	46	-1.19E-01	46	-9.15E-02
4	3.16E-02	4	2.18E-03	47	1.15E-01	47	4.56E-03
5	3.60E-02	5	-1.01E-04	48	-4.58E-02	48	8.19E-02
6	-8.19E-02	6	-1.50E-03	49	-2.73E-02	49	-8.65E-02
7	1.21E-01	7	1.56E-03	50	8.26E-02	50	-2.70E-02
8	-8.81E-02	8	9.84E-04	51	-1.19E-01	51	8.19E-02
9	4.37E-02	9	-1.50E-03	52	1.12E-01	52	-5.52E-02
10	2.92E-02	10	1.96E-04	53	-3.96E-02	53	-7.77E-02
11	-8.19E-02	11	1.50E-03	54	-3.52E-02	54	1.19E-01
12	1.21E-01	12	-1.24E-03	55	8.74E-02	55	-5.49E-03
13	-8.92E-02	13	-1.29E-03	56	-1.18E-01	56	-8.19E-02
14	4.36E-02	14	2.20E-03	57	1.09E-01	57	8.51E-02
15	3.04E-02	15	-8.80E-05	58	-3.47E-02	58	5.36E-02
16	-8.19E-02	16	-1.50E-03	59	-4.13E-02	59	-8.19E-02
17	1.22E-01	17	1.43E-03	60	9.10E-02	60	1.07E-02
18	-8.64E-02	18	1.17E-03	61	-1.18E-01	61	8.19E-02
19	3.75E-02	19	-1.89E-03	71	-1.17E-01	71	-6.75E-02
20	3.59E-02	20	-1.84E-04	81	-1.18E-01	81	-7.04E-02
21	-8.19E-02	21	1.50E-03	91	-1.19E-01	91	1.20E-01
22	1.23E-01	22	-9.42E-04	101	-1.18E-01	101	-4.79E-03
23	-8.13E-02	23	-1.50E-03	111	-8.19E-02	111	-8.19E-02
24	2.80E-02	24	2.08E-03	121	-8.78E-02	121	7.78E-02
25	4.33E-02	25	3.40E-04	131	-4.23E-02	131	6.37E-02
26	-8.19E-02	26	-1.50E-03	141	2.45E-02	141	-1.03E-01
27	1.23E-01	27	9.07E-04	151	9.36E-02	151	-9.99E-03
28	-7.48E-02	28	1.50E-03	161	1.25E-01	161	8.19E-02
29	1.66E-02	29	-1.60E-03	261	8.65E-02	261	-5.13E-02
30	5.17E-02	30	-8.25E-04	361	9.18E-03	361	-8.19E-02
31	-8.19E-02	31	1.50E-03	461	1.05E-01	461	1.14E-01
32	1.23E-01	32	-4.58E-04	561	-7.06E-02	561	1.85E-02
33	-6.75E-02	33	-1.50E-03	661	5.24E-02	661	-8.19E-02
34	4.58E-03	34	1.74E-03	761	-1.14E-01	761	4.94E-02
35	5.99E-02	35	8.79E-04	861	-2.56E-02	861	8.19E-02
36	-8.19E-02	36	-1.50E-03	961	-1.07E-01	961	-8.69E-02
37	1.21E-01	37	1.92E-04	1061	-1.55E-02	1061	-4.49E-02
38	-6.00E-02	38	1.50E-03	1161	-4.14E-02	1161	8.19E-02

ANEXO 5 – CRONOAMPEROMETRÍA – Vo + 1

Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente
s	A	s	A	s	A	s	A
Vo +1 con UV	Vo +1 con UV	Vo +1 sin UV	Vo +1 sin UV	Vo +1 con UV	Vo +1 con UV	Vo +1 sin UV	Vo +1 sin UV
-4	4.20E-02	-4	1.06E-02	38	1.07E-02	38	-6.09E-03
-3	1.03E-02	-3	6.88E-04	39	1.91E-02	39	-8.19E-03
-2	-2.99E-02	-2	2.12E-03	40	1.25E-02	40	-2.13E-02
-1	-4.76E-02	-1	-1.63E-03	41	-1.76E-03	41	-1.83E-02
0	-3.45E-02	0	4.00E-03	42	-8.19E-03	42	4.50E-03
1	-2.40E-03	1	8.37E-04	43	-1.86E-02	43	8.19E-03
2	-7.38E-03	2	-7.06E-04	44	-1.24E-02	44	7.42E-03
3	-2.00E-02	3	1.76E-03	45	3.45E-03	45	-3.44E-02
4	1.21E-02	4	2.66E-03	46	8.19E-03	46	-2.84E-03
5	1.25E-02	5	9.50E-04	47	2.03E-02	47	8.19E-03
6	1.04E-02	6	-3.95E-04	48	1.16E-02	48	-1.77E-02
7	9.57E-03	7	8.19E-04	49	-3.28E-03	49	-2.67E-02
8	8.79E-03	8	1.59E-03	50	-8.19E-03	50	3.10E-02
9	6.68E-03	9	7.65E-04	51	-1.98E-02	51	1.17E-02
10	2.52E-03	10	9.79E-05	52	-1.30E-02	52	-3.72E-02
11	-1.35E-03	11	8.19E-04	53	3.47E-03	53	1.97E-02
12	-4.94E-03	12	1.40E-03	54	8.19E-03	54	2.70E-02
13	-6.84E-03	13	1.09E-03	55	2.13E-02	55	-4.08E-02
14	-5.22E-03	14	6.43E-04	56	1.24E-02	56	1.36E-02
15	5.96E-04	15	2.26E-04	57	-3.02E-03	57	3.38E-02
16	5.46E-04	16	8.19E-04	58	-8.19E-03	58	-4.23E-02
17	5.62E-03	17	1.23E-03	59	-2.06E-02	59	1.11E-02
18	5.25E-03	18	1.22E-03	60	-1.39E-02	60	3.65E-02
19	-1.66E-04	19	1.13E-03	61	3.31E-03	61	-4.31E-02
20	-4.56E-04	20	9.62E-04	71	2.21E-02	71	1.85E-02
21	-4.19E-03	21	7.13E-04	81	-6.82E-03	81	8.77E-03
22	-1.98E-03	22	3.95E-04	91	-2.29E-02	91	-8.19E-03
23	3.98E-03	23	5.72E-04	101	1.26E-02	101	4.50E-02
24	5.12E-03	24	8.19E-04	111	1.20E-02	111	-2.12E-02
25	-1.00E-03	25	1.23E-03	121	-2.36E-02	121	-3.00E-02
26	-6.08E-03	26	1.24E-03	131	2.52E-02	131	4.52E-02
27	-2.06E-03	27	1.23E-03	141	-8.19E-03	141	2.35E-02
28	6.47E-03	28	1.23E-03	151	1.70E-02	151	-5.22E-02
29	6.27E-03	29	1.24E-03	161	-1.44E-02	161	-3.31E-02
30	-2.99E-03	30	1.27E-03	261	2.56E-02	261	6.31E-02
31	-8.19E-03	31	1.35E-03	361	-8.19E-03	361	-1.18E-02
32	-2.05E-04	32	1.48E-03	461	-9.35E-03	461	-5.10E-02
33	8.19E-03	33	1.67E-03	561	-2.39E-02	561	-2.60E-02
34	8.10E-03	34	1.88E-03	661	8.19E-03	661	1.97E-02
35	-6.97E-03	35	1.91E-03	761	2.70E-02	761	-2.02E-02
36	-1.50E-02	36	1.27E-03	861	8.19E-03	861	-8.24E-03
37	-6.44E-03	37	-1.01E-03	961	-1.23E-02	961	-5.52E-02
38	-6.00E-02	38	1.50E-03	1061	-2.24E-02	1061	-2.31E-02

ANEXO 6 – CRONOAMPEROMETRÍA – Vo – 1

Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente	Tiempo	Corriente
s	A	s	A	s	A	s	A
Vo -1 con UV	Vo -1 con UV	Vo -1 sin UV	Vo -1 sin UV	Vo -1 con UV	Vo -1 con UV	Vo -1 sin UV	Vo -1 sin UV
-4	1.26E-01	-4	-1.76E-01	38	-1.43E-03	38	-4.92E-03
-3	5.72E-02	-3	-5.10E-02	39	-1.61E-03	39	-4.89E-03
-2	3.42E-02	-2	2.71E-02	40	-4.07E-03	40	-4.85E-03
-1	5.95E-04	-1	6.68E-02	41	-2.75E-03	41	-4.81E-03
0	-8.19E-03	0	7.36E-02	42	-2.55E-04	42	-4.77E-03
1	-4.14E-03	1	6.74E-02	43	-8.19E-04	43	-4.73E-03
2	5.44E-03	2	4.88E-02	44	-3.23E-03	44	-4.70E-03
3	-8.19E-03	3	1.32E-02	45	3.58E-04	45	-4.65E-03
4	-1.76E-03	4	2.77E-03	46	-8.19E-04	46	-4.62E-03
5	-2.07E-03	5	-1.07E-03	47	-4.40E-03	47	-4.59E-03
6	-5.73E-03	6	-3.40E-03	48	1.01E-04	48	-4.55E-03
7	-7.43E-04	7	-4.82E-03	49	-8.19E-04	49	-4.52E-03
8	-5.55E-03	8	-5.52E-03	50	-5.28E-03	50	-4.49E-03
9	-1.24E-03	9	-5.93E-03	51	-2.10E-03	51	-4.46E-03
10	-4.86E-03	10	-6.14E-03	52	1.63E-03	52	-4.43E-03
11	-1.68E-03	11	-6.25E-03	53	-2.14E-03	53	-4.40E-03
12	-4.28E-03	12	-6.29E-03	54	-7.70E-03	54	-4.37E-03
13	-2.10E-03	13	-6.29E-03	55	-4.88E-03	55	-4.34E-03
14	-3.62E-03	14	-6.26E-03	56	5.51E-03	56	-4.32E-03
15	-2.72E-03	15	-6.22E-03	57	1.87E-03	57	-4.29E-03
16	-2.77E-03	16	-6.16E-03	58	-8.19E-03	58	-4.26E-03
17	-3.43E-03	17	-6.11E-03	59	-1.49E-02	59	-4.23E-03
18	-2.13E-03	18	-6.05E-03	60	1.76E-02	60	-4.20E-03
19	-3.57E-03	19	-5.98E-03	61	1.15E-02	61	-4.18E-03
20	-2.38E-03	20	-5.92E-03	71	1.32E-01	71	-3.96E-03
21	-2.73E-03	21	-5.85E-03	81	-1.75E-02	81	-3.78E-03
22	-3.29E-03	22	-5.79E-03	91	1.11E-01	91	-3.62E-03
23	-2.04E-03	23	-5.74E-03	101	-3.97E-02	101	-3.49E-03
24	-3.14E-03	24	-5.66E-03	111	1.48E-01	111	-3.37E-03
25	-2.85E-03	25	-5.62E-03	121	-1.19E-01	121	-3.28E-03
26	-2.01E-03	26	-5.55E-03	131	1.21E-01	131	-3.18E-03
27	-3.28E-03	27	-5.49E-03	141	-8.19E-02	141	-3.10E-03
28	-2.61E-03	28	-5.44E-03	151	6.79E-02	151	-3.02E-03
29	-1.93E-03	29	-5.37E-03	161	-4.98E-02	161	-2.96E-03
30	-3.31E-03	30	-5.31E-03	261	3.15E-02	261	-2.52E-03
31	-2.62E-03	31	-5.26E-03	361	-8.90E-02	361	-2.12E-03
32	-1.69E-03	32	-5.21E-03	461	-7.29E-03	461	8.19E-02
33	-3.22E-03	33	-5.16E-03	561	1.57E-01	561	8.19E-02
34	-2.95E-03	34	-5.11E-03	661	-2.75E-02	661	1.34E-01
35	-1.37E-03	35	-5.07E-03	761	-1.26E-01	761	-1.29E-01
36	-2.77E-03	36	-5.02E-03	861	-6.22E-03	861	2.41E-02
37	-3.64E-03	37	-4.97E-03	961	1.45E-01	961	1.32E-01
38	-6.00E-02	38	1.50E-03	1061	8.19E-02	1061	-8.19E-02

System Information

The Series G™ requires electrochemical software for specific electrochemical applications. The Series G is shipped with the Gamry Framework™ Software, Gamry Echem Analyst Software, a Hardware Operator's Manual, a Quick-Start Guide, a Universal Dummy Cell 3, one 1.5 m cell cable, and a Gamry Mouse Pad. The Series G is protected by a 2-year factory service warranty.

Available Cell Cables

985-38	Standard Cell Cable, 1.5m	985-40	9 m Extended Cell Cable
985-39	4.5m Extended Cell Cable	985-13	ECM8 Multiplexer Interface Cable

Specifications	G 750	G 300
Potentiostat	Yes	Yes
Galvanostat	Yes	Yes
Zero Resistance Ammeter	Yes	Yes
Cell Connections	2, 3, or 4	2, 3, or 4
Floating (Isolated from earth)	Yes	Yes
System		
Max. Current	±750 mA	±300 mA
Current Ranges	9 (7.5nA-750mA)	9 (3nA-300mA)
Current Ranges (inc. internal gain)	11(75 pA-750mA)	11(30 pA-300mA)
Min. Voltage Resolution	1 µV	1 µV
Min. Current Resolution	2.5 fA	1 fA
Max. Applied Potential	±8 V	±11 V
Rise Time	<2 µs	<2 µs
Noise and Ripple	<20 µV rms	<20 µV rms
*Noise and Ripple (typical)	<2 µV rms	<3 µV rms
Min. Time Base	50 µs	50 µs
Max. Time Base	600 s	600 s
Min. Potential Step	12.5 µV	12.5 µV
Analog/Digital Converters	16 bit	16 bit
Max. Data Points Per Experiment	262,143	262,143
EIS Measurement		
Frequency Range	10 µHz – 300 kHz	
Impedance Accuracy	See Accuracy Contour Plot	
Max AC Amplitude	3600 mV rms	3600 mV rms
Min AC Amplitude	55 µV rms	55 µV rms
Control Amp		
Compliance Voltage	>±12 V	>±20 V
Output Current	>±750 mA	>±300 mA
Speed Settings	4	4
Unity Gain Bandwidth (typical)	200, 100, 40, 6 kHz	
Electrometer		
Input Impedance	>10 ¹² Ω	>10 ¹² Ω
Input Current	<10 pA	<10 pA
*Input Current (typical)	<5 pA	<5 pA
Bandwidth (-3dB) (typical)	>4 MHz	>4 MHz
Common Mode Rejection Ratio	>80 dB (3 Hz), >60 dB (1 MHz)	

	G 750	G 300
Applied Potential		
Accuracy	±2 mV ± 0.2% of setting	
*Accuracy (typical)	±350 µV ± 0.05% of setting	
Resolution	12.5 µV, 50 µV, 200 µV/bit	
Drift	<30 µV/°C	<30 µV/°C
Potential Scan Range	±0.4 V, ±1.6 V, ±6.4 V	
Measured Potential		
Accuracy	±1 mV ± 0.3% of reading	
*Accuracy (typical)	±350 µV ± 0.03% of setting	
Full-Scale Ranges	30 V, 3 V, 300 mV, 30 mV	
Resolution	1 mV, 100 µV, 10 µV,1 µV/bit	
Offset Range	±12 V	±12 V
Applied Current		
Accuracy	±10 pA ± 0.3% of setting	
*Accuracy (typical)	±8 pA ± 0.07% of setting	
Resolution	0.0033% fullscale/bit	
Measured Current		
Accuracy	±10 pA ± 0.3% range	
*Accuracy (typical)	±8 pA ± 0.08% range	
Resolution	0.0033% full-scale/bit	
Bandwidth (-3dB)	>500 kHz	>500 kHz
Note: Bandwidth is current range dependent	(750 µA-750 mA)	(300 µA-300 mA)
	>100 kHz (75 µA)	>100 kHz (30 µA)
	>10 Hz (7.5 nA)	10 Hz (3 nA)
Stability Settings	3	3
Post Offset Gain	0.1, 1,10,100	0.1, 1,10,100
Offset Range	±2X full-scale	±2X full-scale
iR Compensation		
Mode	Current interrupt and positive feedback	
Minimum interrupt time	30 µs	30 µs
Maximum interrupt time	64 ms	64 ms
Auxiliary A/D Input		
Range	±3 V	±3 V
Resolution	0.1 mV	0.1 mV
Input Impedance	>25 kΩ	>25 kΩ
Auxiliary D/A Output		
Range	±5 V or 0-10 V	±5 V or 0-10 V
Resolution	2.5 mV	2.5 mV
Physical Dimensions		
Weight	1 kg	1 kg
Size	2 10x25 cm PCI Printed Circuit Boards	

* Typical specifications are representative of the actual performance of the Potentiostat, but are not guaranteed.

Specifications are for electrically isolated cells and are subject to change. Gamry products are CE and RoHS compliant.



+1.215.682.9330 • Fax: +1.215.682.9331 • www.gamry.com • info@gamry.com