

N. MOTA, M.C. ALVAREZ-GALVÁN, M.B. POCEIRO, J. ARENALES, R.M. NAVARRO, J.L.G. FIERRO
GRUPO DE ENERGÍA Y QUÍMICA SOSTENIBLE, ICP-CSIC, CANTOBLANCO, 28049 MADRID

Producción de hidrógeno renovable mediante fotólisis de agua con luz solar

Uno de los métodos más atractivos de producción sostenible de hidrógeno, sin emisiones de CO_2 , es mediante utilización de la radiación solar. El interés reside en el enorme potencial que tiene una energía abundante, aunque diluida, como es la energía solar. Las estimaciones indican que durante una hora la Tierra recibe del Sol una energía del orden de 14 TW (1 TW = 10^{18} J/s), cantidad equivalente a la energía consumida en el planeta a lo largo de un año.

Esta energía debe fijarse, convertirse y finalmente almacenarse en forma de un portador versátil como es el hidrógeno. Si bien la energía solar puede usarse para producir calor, electricidad o hidrógeno, la utilización de la luz solar para romper la molécula de agua y generar hidrógeno es un proceso de gran interés en cuanto que no está sometido a las limitaciones asociadas a la ruptura térmica de la molécula de agua o con la conversión de la energía solar a electricidad que puede utilizarse en una segunda etapa para realizar la electrolisis de agua.

La producción de hidrógeno (y oxígeno) mediante descomposición fotocatalítica del agua mediante luz solar, y específicamente con la parte del espectro solar correspondiente a la región visible ($\lambda = 420\text{-}670$ nm) se viene estudiando con intensidad en la última década. Desde el punto de vista termo-

dinámico, la reacción de descomposición de agua es un proceso altamente endotérmico, con un cambio grande y positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^0 = + 237.2$ kJ/mol). Dado que el agua pura no absorbe la luz solar, el proceso de ruptura de la molécula de agua en sus componentes (H_2 y O_2) necesita la incorporación de un fotocatalizador capaz de absorber la radiación para realizar a continuación la reacción. La disociación del agua en H_2 y O_2 sobre semiconductores utilizando luz solar se empezó a estudiar en detalle a partir de 1972 cuando se construyó el primer dispositivo que permitió romper la molécula de agua ^[1]. El fotocatalizador más utilizado para este propósito ha sido el TiO_2 . Este sistema presenta una elevada actividad en la reacción pero requiere la utilización de luz ultravioleta. Esta peculiaridad limita seriamente la aplicación del TiO_2 en la reacción

de disociación del agua.



La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del fotocatalizador empleado. Los desarrollos realizados han sido notables en este campo a lo largo de los últimos años, aún considerando que la máxima eficiencia alcanzada (próxima a 2,5%) todavía está alejada de una aplicación práctica. Conforme al estado del arte de esta tecnología, la aplicación comercial de la producción de hidrógeno mediante la energía fotónica del espectro visible requiere desarrollos importantes en la ciencia e ingeniería hasta conseguir fotocatalizadores activos y estables en la reacción de disociación. En una revisión reciente^[2], hemos analizado no solo los requerimientos energéticos que de-

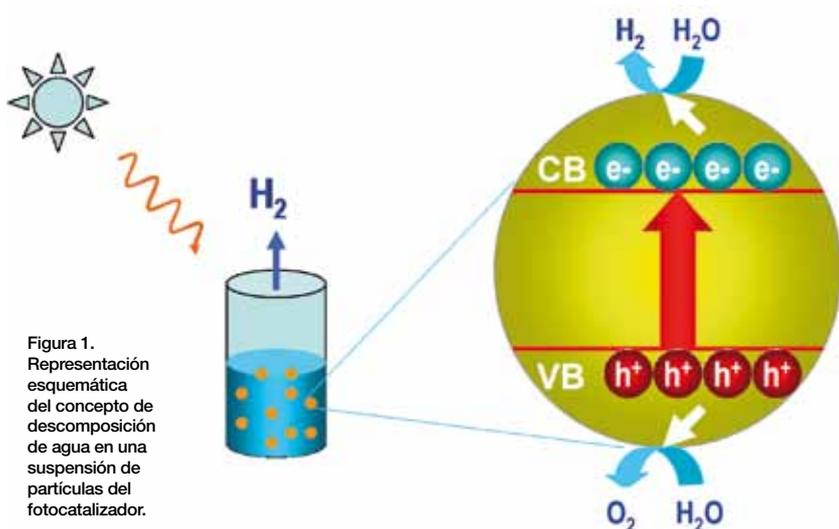


Figura 1. Representación esquemática del concepto de descomposición de agua en una suspensión de partículas del fotocatalizador.

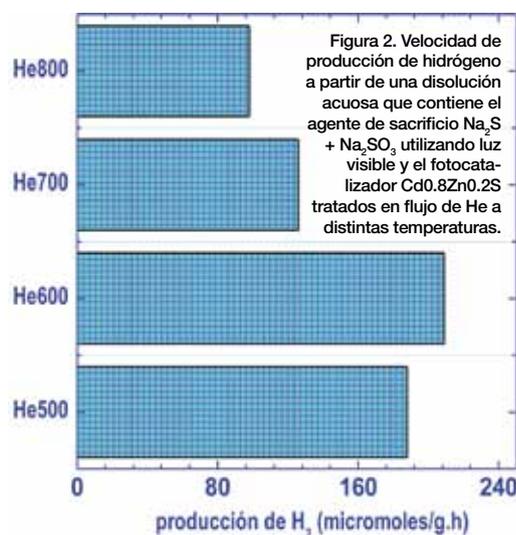


Figura 2. Velocidad de producción de hidrógeno a partir de una disolución acuosa que contiene el agente de sacrificio $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ utilizando luz visible y el fotocatalizador $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ tratados en flujo de He a distintas temperaturas.

ben cumplir los semiconductores activos en la reacción sino también algunos ejemplos de óxidos y sulfuros con una configuración electrónica d^0 y d^{10} que se han utilizado con éxito para producir H_2 con luz solar en condiciones de reacción muy suaves (temperatura ambiente y presión atmosférica).

Se conocen unos 130 semiconductores capaces de realizar la reacción de disociación o las reacciones de oxidación o reducción en presencia de agentes de sacrificio. Si bien se han identificado los factores estructurales que influyen sobre la actividad, muchos aspectos de la función del componente catalítico y en especial el mecanismo molecular de las semireacciones en la superficie del fotocatalizador no se conocen en detalle [3]. Cuestiones como la transferencia de carga entre el semiconductor y el co-catalizador y su dependencia de factores estructurales y electrónicos de la interfase permanecen abiertas. El efecto de la preparación de los materiales y las impurezas presentes en la superficie sobre la actividad catalítica del semiconductor p. ej., iones sulfuro y óxido en CdS, no se han analizado en profundidad. Estas áreas representan oportunidades excelentes de mejora de los fotocatalizadores utilizados en disociación fotoquímica del agua. El control de la morfología del catalizador en la escala nanométrica mediante procesos de fabricación innovadores es otra de las direcciones que permitirá modular la morfología y la reactividad de los fotocatalizadores.

A lo largo de los últimos tres años el Grupo de Energía y Química Sostenible del ICP-CSIC ha desarrollado una labor intensa en el desarrollo de fotocatalizadores activos en la fotólisis de la molécula de agua utilizando luz visible. Se ha puesto de relieve que los sistemas más activos están constituidos por sulfuros de Cd y de Zn. Estos sulfuros son fotocatalizadores muy atractivos para la foto-descomposición de la molécula de agua debido a que presentan una separación de bandas relativamente baja lo que permite la absorción de luz con longitudes de onda en el espectro visible. Una desventaja que presentan los sulfuros es que no son estables en la reacción de oxidación de la molécula de agua. El curso de la reacción fotocatalítica el ión sulfuro se oxida a azufre elemental e incluso pueden producirse otras especies más oxidadas, p. ej., sulfito, con la consiguiente degradación del fotocatalizador y la pérdida subsiguiente de actividad. Una forma sencilla

de inhibir la corrosión del sulfuro es mediante la incorporación al medio acuoso de agentes de sacrificio. La aproximación que se siguió en nuestra investigación consistió en la utilización de la mezcla de sales Na_2S/Na_2SO_3 como dadoras de electrones.

Los fotocatalizadores de CdS se conocen con suficiente detalle. Debido a que el CdS presenta una separación de las bandas de valencia y de conducción relativamente pequeña (2.4 eV), absorbe luz visible a longitudes de onda <510 nm. Además, si a las partículas de CdS se incorpora una pequeña cantidad de un metal noble como platino, el sistema presenta una eficiencia bastante más elevada, tanto en absorción de luz como en producción de hidrógeno.

Además de la composición del fotocatalizador, sus características estructurales (tipo de fase cristalina, tamaño de cristal y área geométrica) controlan la estructura de bandas del semiconductor así como la concentración y movilidad de las partículas cargadas dentro de las partículas del fotocatalizador. Con el objetivo de entender y controlar la influencia de estas características sobre la reactividad del sistema CdS en la reacción de fotodescomposición de la molécula de agua con luz visible, hemos realizado numerosos estudios con el objetivo de determinar la influencia de la metodología de preparación y de los protocolos de activación de la fase sulfuro sobre las propiedades foto-físicas del CdS. En particular, hemos demostrado que la actividad fotocatalítica (aumento en la producción de hidrógeno) mejora notablemente cuando la fase CdS está bien cristalizada y con muy pocos defectos en sus estructura.

La incorporación de otros elementos en la propia estructura del CdS formando una verdadera disolución sólida es otra de las estrategias seguidas para mejorar la actividad del sistema base (CdS). Particularmente, el sistema ZnS es un semiconductor idóneo para utilizarlo en combinación con el CdS debido a que ambos sulfuros forman una serie continua de soluciones sólidas del $Cd_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 1$) en la que los átomos metálicos se sustituyen isomórficamente en la red cristalina. En un estudio reciente hemos examinado las propiedades fotofísicas y fotocatalíticas de soluciones sólidas $Cd_{1-x}Zn_xS$ con grado de sustitución de Zn por Cd en la región $0.2 < x < 0.35$ [4]. Estas disoluciones sólidas presentaron espectros de absorción desplazados hacia menores longitudes de onda conforme

aumenta el contenido de Zn^{2+} . La actividad fotocatalítica de estas muestras aumentó gradualmente a medida que la concentración de Zn^{2+} aumenta desde $x = 0.2$ a 0.3 . El incremento de la actividad en producción de hidrógeno de estos sistemas tiene su origen en la modificación de los niveles de energía de la banda de conducción del semiconductor a medida que aumenta la concentración de Zn^{2+} en la solución sólida.

Teniendo en cuenta que los estudios realizados con el sistema CdS pusieron de relieve la importancia que tienen las características estructurales del semiconductor sobre la estructura de bandas, movilidad y concentración de cargas, se estudiaron en detalle los cambios estructurales que experimenta la disolución sólida $Cd_{1-x}Zn_xS$ cuando se somete a tratamientos térmicos bien bajo vacío o en atmósfera inerte. Se observó que el tratamiento térmico de esta solución sólida en corriente de gas inerte en la región de temperaturas 600-850 °C aumenta el tamaño de cristal y aumenta ligeramente el grado de sustitución del Zn^{2+} en la red de CdS. Así, se observó que la actividad fotocatalítica del sistema $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ aumenta con la temperatura de tratamiento y que alcanza un máximo cuando el tratamiento se realiza a 800 °C. La combinación de los resultados de actividad fotocatalítica con los datos de caracterización de la estructura del semiconductor mostraron que la mejora de la actividad fotocatalítica reside en el aumento del tamaño cristalino y en la absorbancia inducida por los tratamientos térmicos. A ello hay que añadir el aumento del grado de sustitución de Zn^{2+} en la fase CdS cuando el tratamiento térmico alcanza 800 °C.

En resumen, la producción sostenible de hidrógeno es un ingrediente esencial en el desarrollo de sistemas energéticos alternativos para el futuro que resulten capaces de proporcionar el aporte de energía limpia y abundante para atender las necesidades del transporte, industria y uso doméstico. Entre las distintas opciones, la conversión de la luz solar en un combustible limpio (H_2) en condiciones ambientales de presión y temperatura representa el reto más importante de la ciencia y la tecnología en el siglo XXI ◀◀

1 A.K. Fujishima, K. Honda, Nature 1972, 238, 37.
 2 R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, J.A. Villoria, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro, Energy Environ. Sci. 2010, 3, 1865-1882.
 3 A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 253.
 4 J.A. Villoria, R.M. Navarro, S.M. Al-Zahrani, J.L.G. Fierro, Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 6854-6861.