

Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando semiconductores modificados con nanopartículas metálicas

Photocatalytic hydrogen production using metal nanoparticle-modified semiconductors

David Ramírez Ortega,^{*, \diamond} Diana Guerrero Araque,^{**} Próspero Acevedo Peña^{***} y Rodolfo Zanella^{*, \dagger}

ABSTRACT: This review paper focuses on photocatalytic hydrogen production using sacrificial agents and semiconductors modified with metal nanoparticles. While the use of sacrificial agents reduces the energy required for hydrogen production and eliminates the recombination of photogenerated holes, the surface modification of semiconductors with metal nanoparticles changes the flow of photoinduced charge carriers, decreasing the recombination of electron-hole pairs and increasing the number of catalytic active sites for reduction. In addition, the impact of electrochemical and photoelectrochemical techniques on the characterization of the photocatalysts, the semiconductor/electrolyte interface, and the modification of the Fermi level when these components are in contact is described. These electrochemical determinations provide information on the band diagram (valence and/or conduction band positions), energy states of the semiconductor, interaction of the photocatalyst with the co-catalysts, separation of the electron-hole species, use of illumination, and resistance to charge transfer. Establishing a relationship between the photocatalytic activity of semiconductors and their electrochemical characterization allows understand the charge transfer processes involved in such a reaction.

KEYWORDS: photocatalytic hydrogen production, metal nanoparticles, photoelectrochemistry.

RESUMEN: Este trabajo de revisión se centra en la producción fotocatalítica de hidrógeno empleando agentes de sacrificio y semiconductores modificados con nanopartículas metálicas. Mientras que el uso de agentes de sacrificio reduce la energía requerida para la producción de hidrógeno y elimina los huecos fotogenerados, la modificación superficial de los semiconductores con nanopartículas metálicas cambia el flujo de los portadores de carga fotoinducidos, disminuyendo la recombinación de los pares electrón-hueco y aumentando la cantidad de sitios activos catalíticos para la reducción. Además, se describe el impacto de las técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas en la caracterización de los fotocatalizadores, la interfase semiconductor/electrolito y la modificación que tiene el nivel de Fermi cuando se ponen en contacto estos componentes. Dichas determinaciones electroquímicas brindan información sobre el diagrama de bandas (posiciones de banda de valencia y/o de conducción), estados energéticos del semiconductor, interacción del fotocatalizador con los co-catalizadores, separación

Recibido: 7 de febrero, 2024.

Aceptado: 22 de marzo, 2024.

Publicado: 12 de abril, 2024.

* Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

** Universidad Autónoma Metropolitana-Conacyt, Departamento de Química.

*** Instituto Politécnico Nacional-Conacyt, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria.

\diamond Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Unidad Legaria.

\dagger Autor de correspondencia: rodolfo.zanella@icat.unam.mx



de las especies electrón-hueco, aprovechamiento de la iluminación y resistencia a la transferencia de carga. La relación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores y su caracterización electroquímica permite comprender los procesos de transferencia de carga involucrados en dicha reacción.

PALABRAS CLAVE: producción fotocatalítica de hidrógeno, nanopartículas metálicas, fotoelectroquímica.

Introducción

Dos de los mayores retos enfrentados por la humanidad en la actualidad son las cuestiones energéticas y las medioambientales (Lewis y Nocera, 2006). A pesar de los enormes esfuerzos para desarrollar fuentes de energía renovables, la mayor parte de la energía utilizada hasta ahora se sigue obteniendo de fuentes no renovables (Lewis y Nocera, 2006). Existe un consenso cada vez mayor de que el hidrógeno reemplazará a los combustibles fósiles como principal vector de energía en el futuro, debido a su alta densidad energética y ser un combustible respetuoso con el medio ambiente, pues su combustión genera solo agua, mientras que los combustibles fósiles convencionales emiten contaminantes y gases de efecto invernadero, contribuyendo así a la degradación medioambiental y al cambio climático global (Davis, Caldeira y Matthews, 2010; McGlade y Ekins, 2015; Kocha *et al.*, 2017). Sin embargo, una transición adecuada hacia una “economía del hidrógeno” requiere importantes avances técnicos en la producción y almacenamiento de hidrógeno (Holladay *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2012).

Producir hidrógeno en la escala requerida para satisfacer las necesidades de las sociedades actuales y futuras representa un desafío importante. Las tecnologías actuales para su producción están basadas en el reformado de metano con vapor (SMR, por sus siglas en inglés) acoplado a la reacción de desplazamiento del vapor de agua (WGS, por sus siglas en inglés), las cuales son eficientes y maduras, pero no son sostenibles a largo plazo pues consumen mucha energía, se basan en gas natural como materia prima, siendo este no renovable, además de tener una huella de carbono significativa (Armaroli y Balzani, 2011).

Por su parte, los procesos fotocatalíticos presentan la ventaja de poder convertir la energía de la luz en energía química (Primo, Corma y García, 2011). La conversión directa de energía solar en energía química tiene varias ventajas sobre la conversión de energía solar en eléctrica, al ser la luz solar una fuente intermitente, no hay forma de almacenar grandes cantidades de electricidad para usarla durante la noche (Hou y Cronin, 2013). La producción fotocatalítica de combustibles proporciona un método alternativo para almacenar la energía del sol en enlaces químicos pudiendo estos liberarse posteriormente sin producir subproductos dañinos. Lo anterior se puede lograr al producir hidrógeno a partir de agua, que es un recurso muy abundante en la superficie de la Tierra. Por ese motivo, en la actualidad se están desarrollando varias tecnologías alternativas de producción de H₂, entre ellas, la re-

acción de ruptura de la molécula de agua utilizando semiconductores como fotocatalizadores y luz solar es considerada como la que mejores perspectivas presenta, al generar un suministro de hidrógeno sin involucrar el carbono (Kudo y Miseki, 2009), por lo cual, el hidrógeno generado por dicha reacción es considerado un combustible limpio (Walter *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2018).

La producción fotocatalítica de hidrógeno es una reacción no favorecida termodinámicamente, pues presenta una energía libre de Gibbs positiva (237 kJ/mol) mientras que la energía de banda prohibida (E_g) mínima para llevar a cabo la división del agua es de 1.23 eV. Por lo tanto, para poder utilizar luz visible, la energía de banda prohibida —que es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor fotocatalítico— debe ser $3.0 \text{ eV} > E_g > 1.23 \text{ eV}$. Para obtener una producción eficiente de hidrógeno es necesario, inicialmente, lograr una interacción eficiente entre la luz, el fotocatalizador y los reactivos (Grewe, Meggough y Tüysüz, 2016; Fajrina y Tahir, 2019). En general, el proceso fotocatalítico se puede describir en tres pasos principales: absorción de luz de la fuente luminosa, generación de portadores de carga (huecos positivos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción), migración de carga hacia la superficie del semiconductor, transferencia y separación e inicio de la reacción redox en la superficie del fotocatalizador.

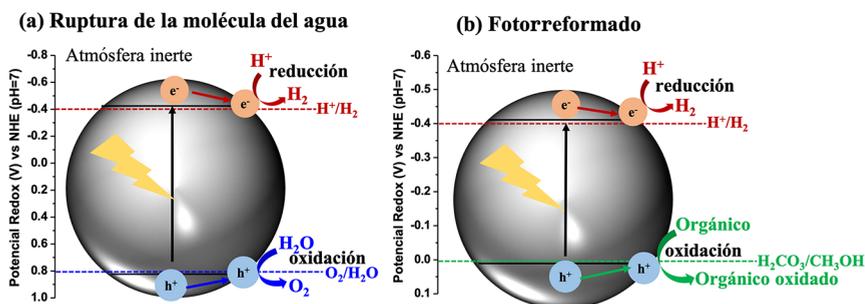
Hasta la fecha se han diseñado y probado cientos de fotocatalizadores diferentes y se ha logrado un progreso continuo hacia procesos más eficientes; no obstante, las mayores eficiencias logradas aún son bajas y en algunos casos hay problemas de estabilidad y de altos costos de producción. Entre el gran número de semiconductores estudiados hasta ahora, el TiO_2 es el más estable para la producción de hidrógeno. Asimismo, debido a su amplia energía de banda prohibida (típicamente mayor o igual a 3 eV, es decir, 400 nm o menos), absorbe luz solo en la zona ultravioleta (representando como máximo el 5% del espectro solar). Por lo tanto, un desafío importante es extender su rango de absorción de luz a la región visible y, de este modo, aumentar la tasa de transferencia de energía, así como evitar la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Para lograr lo anterior se han probado varias estrategias, entre las cuales se podrían mencionar la modificación superficial con nanopartículas metálicas o con óxidos metálicos, el dopado sustitucional o intersticial del semiconductor, la creación de heterouniones con otros semiconductores y la síntesis de sistemas ternarios de TiO_2 .

Por la amplitud de estos temas y las limitaciones de espacio, en este trabajo nos enfocaremos solamente a la modificación superficial de semiconductores (principalmente TiO_2) con nanopartículas ya sea metálicas o de óxidos metálicos y su caracterización principalmente por técnicas fotoelectroquímicas, de utilidad para conocer el nivel de recombinación del par electrón-hueco, las posiciones de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor y los procesos de transferencia de carga involucrados en la reacción de producción de hidrógeno.

Producción fotocatalítica de hidrógeno y el impacto de los agentes de sacrificio

Antes de abordar los agentes de sacrificio, sus características y función en la producción de hidrógeno, se describirá la forma de obtenerlo mediante la ruptura de la molécula del agua y el uso de diversos compuestos orgánicos e inorgánicos en la solución.

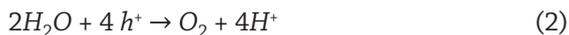
FIGURA 1. Procesos fotocatalíticos para: a) ruptura fotocatalítica de la molécula del agua, y, b) fotorreformado: integración fotocatalítica de la evolución de hidrógeno y la fotooxidación de un compuesto orgánico e inorgánico. Diferencias y similitudes.



Fuente: Figura adaptada de Toe *et al.* (2021).

En la figura 1, podemos observar las diferencias y similitudes de los procesos de la ruptura fotocatalítica del agua y el fotorreformado de un compuesto orgánico. En primera instancia, para llevar a cabo la ruptura fotocatalítica del agua, se requiere de un semiconductor (fotocatalizador) con una banda de conducción y de valencia con los potenciales energéticos suficientes para realizar la reducción de los H^+ para generar H_2 ($E = -0.41$ V vs NHE pH = 7) y la oxidación del H_2O para generar O_2 ($E = 0.83$ V vs NHE pH = 7); en el caso de los semiconductores usados en los procesos de fotorreformado, estos deben tener una banda de valencia con un potencial energético menor con el objeto de realizar la oxidación del compuesto orgánico presente (ejemplo: oxidación del metanol $E = 0.04$ V vs NHE pH = 7) (Schneider y Bahnemann, 2013; Melián *et al.*, 2016; Cao *et al.*, 2018; Corredor *et al.*, 2019; Toe *et al.*, 2021). Por otro lado, en ambos procesos, es importante tener un ambiente cerrado y libre del oxígeno, para evitar la formación de radicales superóxidos ($\cdot O_2^-$), los cuales compiten con la reacción de reducción de H^+ . En un sistema libre de oxígeno, la reacción de oxidación se puede producir por dos caminos: i) transferencia directa de huecos (ver figura 1), o formación de radicales hidroxilos ($\cdot OH^-$). En este sentido, hasta este punto podemos decir que la generación de hidrógeno por medio de la ruptura fotocatalítica del agua es un proceso menos eficiente, requiere de mayor energía y está relacionado con los procesos simultáneos de reducción y oxidación del agua y llevados a cabo en varios pasos e involucrando

cuatro electrones (figura 1 y reacciones 1 y 2) (Schneider y Bahnemann, 2013; Toe *et al.*, 2021).



En el caso del fotorreformado, el uso de compuestos orgánicos, mejora considerablemente la generación de hidrógeno, requiere de menor energía para llevar a cabo las reacciones involucradas y además estos eliminan o secuestran los huecos fotogenerados (oxidándose el compuesto orgánico), disminuyendo la recombinación de los portadores de carga ($e^- - h^+$). Es importante mencionar que la generación de O_2 en el fotorreformado no se produce, lo cual suprime la reacción inversa para generar H_2O , aumentando el rendimiento en la producción de H_2 (figura 1) (Schneider and Bahnemann, 2013; Toe *et al.*, 2021).

Los agentes de sacrificio utilizados en el fotorreformado pueden ser compuestos orgánicos, tales como: alcoholes (metanol, etanol, butanol, 2-propanol), ácidos (ácido fórmico, ácido acético) y aldehídos (formaldehído, acetaldehído), los cuales son usados en procesos fotocatalíticos para mejorar la producción de hidrógeno (Corredor *et al.*, 2019; Kumaravel *et al.*, 2019).

Los alcoholes son los más comunes cuando se usan óxidos semiconductores, como el dióxido de titanio (TiO_2). Con el fin de comprender mejor los procesos que están involucrados en la generación de hidrógeno utilizando, por ejemplo, el metanol como agente de sacrificio y como fotocatalizador al TiO_2 , en la figura 2 se presenta un esquema de cada uno estos procesos.

Inicialmente, al iluminar al TiO_2 (fotocatalizador) con una energía igual o superior a la energía de banda prohibida (TiO_2 Eg ~ 3.20 eV) se generan los portadores de carga (figura 2 y reacción 3).

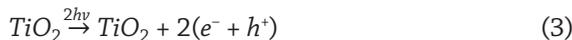
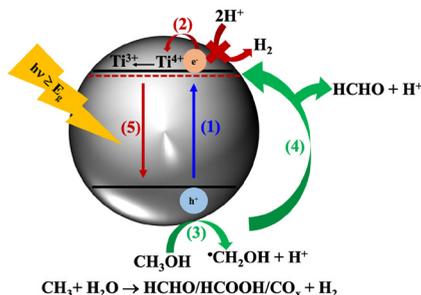


FIGURA 2. Procesos fotocatalíticos involucrados en la producción de hidrógeno en una solución con metanol: 1) generación de los portadores de carga e^- y h^+ ; 2) atrapamiento de los e^- por el Ti^{3+} y formación del Ti^{3+} ; (3) primera oxidación del CH_3OH por los h^+ a $\cdot OH$; 4) formación del formaldehído HCHO por inyección de e^- en la banda de conducción del TiO_2 ; 5) recombinación de los portadores de carga (e^- y h^+).



Fuente: Figura adaptada de Schneider y Bahnemann (2013).

Los electrones fotogenerados en la banda de conducción del TiO_2 son atrapados por el Ti^{4+} para después formarse el Ti^{3+} . Por otro lado, dos posibles caminos que pueden llevarse a cabo para la oxidación del metanol son:

- (i) Una oxidación directa por medio de los huecos fotogenerados (h^+).
- (ii) Una oxidación indirecta vía interfacial por los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}^-$), estos radicales se forman por el secuestro de los huecos fotogenerados por los grupos $-\text{OH}$ en la superficie del TiO_2 o de las moléculas de agua adsorbidas.

Al estar el sistema libre de oxígeno durante la reacción (sistema cerrado y con atmósfera inerte), el formaldehído se forma mediante la inyección directa de electrones (e^-) del radical $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ a la banda de conducción del TiO_2 (figura 2). Es importante destacar que, durante el fotorreformado, más del 50% del H_2 se genera por la acción de los huecos fotogenerados en la oxidación del metanol, no de los electrones. Por eso, llamar a la producción de H_2 “ruptura de la molécula del agua” utilizando agentes de sacrificio es incorrecto; por ende, la llamaremos producción fotocatalítica de hidrógeno (Schneider y Bahnemann, 2013; Davis *et al.*, 2021; Toe *et al.*, 2021).

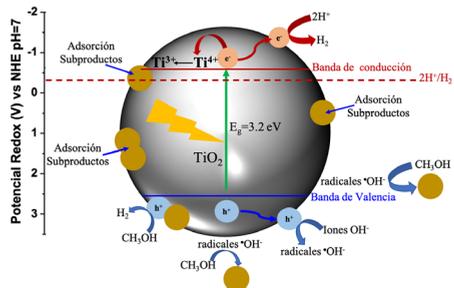
Es importante señalar que utilizar agentes de sacrificio aumenta considerablemente la producción de H_2 ; sin embargo, existen efectos secundarios o indeseables durante el fotorreformado, debido a la no-selectividad en las reacciones de oxidación, esto puede impactar en la estabilidad del fotocatalizador. Algunos de estos efectos son:

- (i) La sobreoxidación de los agentes de sacrificio orgánicos generando gases de efecto invernadero como: CO , CO_2 , CH_4 o C_2H_4 .
- (ii) Producción de subproductos orgánicos durante la reacción fotocatalítica que requieren procesos de separación muy complejos.
- (iii) Generación de subproductos orgánicos peligrosos para el medio ambiente.

Por ejemplo, en el fotorreformado de metanol utilizando al TiO_2 como fotocatalizador, se ha demostrado que el potencial de la banda de valencia del TiO_2 genera radicales $\bullet\text{OH}^-$ (una especie muy oxidante), lo cual permite reacciones de oxidación no-selectivas, generando subproductos durante el proceso (figura 3). Durante la reacción fotocatalítica usando el TiO_2 se observa la formación de varios subproductos por la oxidación de los huecos y/o radicales generados, pudiendo estos adsorberse en el TiO_2 , disminuyendo los sitios activos para reducir los protones a H_2 , y, con el tiempo, disminuir el rendimiento del fotocatalizador.

Es por este motivo que, a pesar de los beneficios mencionados anteriormente, el fotorreformado tiene una pobre selectividad en la oxidación, atribuyéndose esto a:

FIGURA 3. Procesos fotocatalíticos involucrados en la evolución de hidrógeno en una solución con metanol. Generación de radicales $\cdot\text{OH}^-$, subproductos y adsorción de estos subproductos en el fotocatalizador.

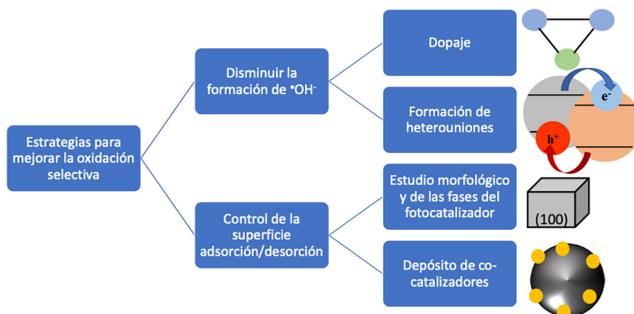


Fuente: Elaboración de los autores

- (i) Una importante formación de especies radicales altamente oxidantes ($\cdot\text{OH}^-$)
- (ii) La adsorción/desorción de varios reactivos o subproductos de reacción en la superficie de los fotocatalizadores.
- (iii) Saturación de varios subproductos, lo cual puede llevar a una sobreoxidación (Schneider y Bahnemann, 2013; Kou *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2020; Davis *et al.*, 2021; Toe *et al.*, 2021).

Para disminuir estos efectos secundarios en el fotorreformado se necesitan plantear diferentes estrategias (figura 4).

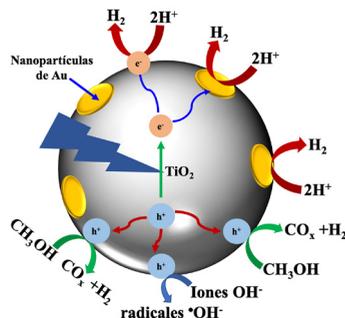
FIGURA 4. Estrategias para mejorar la selectividad oxidativa en el reformado y aumentar la generación de hidrógeno.



Fuente: Figura adaptada de Toe *et al.* (2021).

Todas estas estrategias tienen un impacto en los procesos involucrados durante el fotorreformado de cualquier agente de sacrificio; no obstante, en este trabajo nos centraremos en la modificación superficial con nanopartículas metálicas como co-catalizadores, tomando como ejemplo, el depósito de nanopartículas de Au sobre el TiO_2 , que mejora los procesos de reducción y oxidación involucrados en la producción fotocatalítica de hidrógeno (figura 5).

FIGURA 5. Mecanismos de reacción durante el reformado fotocatalítico de metanol en un fotocatalizador Au/TiO₂.



Fuente: Elaboración de los autores.

Los mecanismos involucrados en el fotocatalizador Au/TiO₂ durante la generación de hidrógeno son los siguientes:

- (i) Generación de los portadores de carga (e^- y h^+).
- (ii) Las especies adsorbidas en el fotocatalizador reaccionan con los portadores de carga (oxidándose o reduciéndose).
- (iii) La especie HCOOH formada durante el reformado es oxidada hasta CO₂.
- (iv) Una proporción del H⁺ formado durante el reformado es reducido por los electrones (e^-) fotogenerados o por las nanopartículas de Au que funcionan como sitios activos para la formación de H₂.

Para lograr buenas eficiencias en la producción fotocatalítica de hidrógeno, la interacción fotocatalizador-agente de sacrificio es importante, lo cual puede confirmarse en la tabla 1, en donde se reporta la producción de hidrógeno utilizando como fotocatalizadores al P25 (TiO₂ comercial) y al P25 modificado superficialmente con 1.5% de Au, utilizando diferentes alcoholes como agentes de sacrificio.

El estudio realizado por Waterhouse *et al.* compara la evolución de hidrógeno con diferentes alcoholes con el objetivo de evaluar el efecto de la pola-

Tabla 1. Producción fotocatalítica de hidrógeno para TiO₂ comercial P25 y 1.5% en peso Au/P25, utilizando diferentes mezclas agua-alcohol, con una concentración de alcohol del 10% en volumen y una intensidad de iluminación UV de 6.5 mW cm⁻².

Fotocatalizador	Metanol (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Etanol (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Etilenglicol (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Glicerol (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
P25	1.4	1.3	1.4	1.9
Au/P25	13.5	9.8	20.9	27.9

Fuente: Chen *et al.* (2015).

ridad y el potencial de oxidación sobre la reacción (Chen *et al.*, 2015). Como podemos observar en el tabla 1, la velocidad de evolución de hidrógeno del TiO_2 -P25 es baja y esto puede atribuirse a los factores mencionados anteriormente: rápida velocidad de recombinación de los portadores de carga, adsorción de varios subproductos de reacción disminuyendo la eficiencia del fotocatalizador para generar H_2 , baja selectividad en el proceso de oxidación, alta formación de radicales $\cdot\text{OH}^-$ (figuras 2 y 3) y pocos sitios activos para la reducción de los H^+ . Al depositar nanopartículas de Au al 1.5% en peso sobre el TiO_2 , se observa un claro incremento en la generación de H_2 relacionado con: disminución de la recombinación de los portadores de carga, mayor disponibilidad de los electrones para la reducción de los H^+ a H_2 , mayor movilidad de los electrones debido a la modificación superficial con nanopartículas metálicas de Au y a un aumento en la cantidad de sitios activos para la reducción (Chen *et al.*, 2015) (figura 5). De esta manera, podemos observar que la modificación superficial con nanopartículas metálicas es una estrategia altamente eficiente cuando se acopla con el agente de sacrificio adecuado.

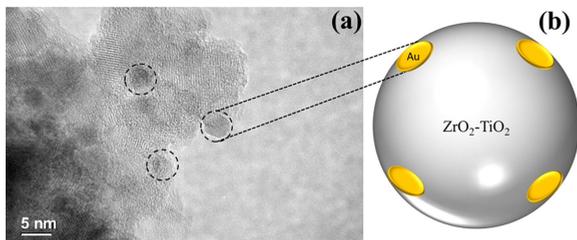
Modificación de fotocatalizadores con nanopartículas metálicas

Con base en lo mencionado anteriormente, queda más claro que la eficiencia en conversión solar de dispositivos fotocatalíticos depende principalmente de cuatro factores: la absorción de luz, la separación de cargas, la migración de carga hasta la superficie, y la recombinación de los pares electrón-hueco (Durán-Álvarez, Zanella y Oros-Ruíz, 2014). Muchas veces, los semiconductores utilizados en procesos fotocatalíticos presentan una baja eficiencia debido a limitaciones en uno o más de estos cuatro procesos.

Uno de los principales problemas de la mayoría de los semiconductores utilizados en fotocatálisis es la rápida tasa de recombinación de los electrones y huecos fotogenerados antes de que migren a la superficie del fotocatalizador. Otra limitante son las condiciones mayoritariamente anóxicas existentes durante la producción fotocatalítica de hidrógeno. Por medio de la modificación superficial de los semiconductores con nanopartículas metálicas se logra dirigir el flujo de portadores de carga fotoinducidos por la irradiación del semiconductor con luz, evitando la recombinación de los pares electrón-hueco (Walter *et al.*, 2010), pero, además, los metales que presentan un efecto plasmónico como el oro, la plata, el cobre y, en menor medida, otros metales como el platino, pueden mejorar la eficiencia en la conversión de la energía solar debido a poder: i) extender la absorción de luz a longitudes de onda más altas; ii) aumentar la dispersión de luz, y, iii) excitar los pares electrón-hueco en el semiconductor, al transferir la energía plasmónica del metal al semiconductor (Durán-Álvarez, Zanella y Oros-Ruíz, 2014). El metal con el cual se modifica el semiconductor no forma parte de su estructura, más bien se encuentra en una fase separada, pero en contacto interfacial con el semiconductor. A manera de

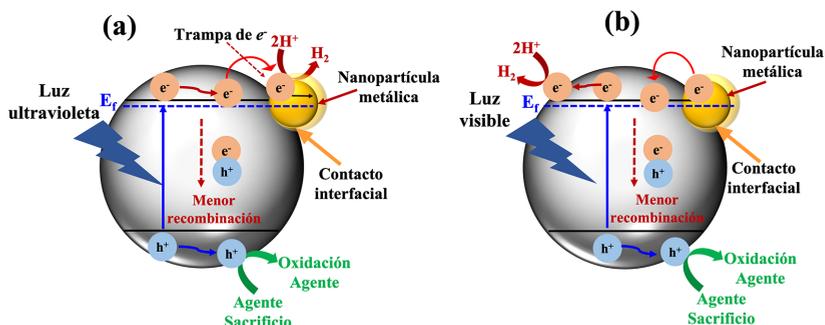
ilustración, en la figura 6 se muestra una imagen de TEM una estructura ZrO_2-TiO_2 decorada con nanopartículas de oro. El comportamiento de los metales nobles que presentan efectos plasmónicos cuando son depositados en semiconductores es muy curiosa, pues si se irradian con luz ultravioleta estos metales funcionan como trampa de electrones debido a sus excelentes propiedades de almacenamiento, recibiendo los electrones excitados de la banda de conducción del semiconductor, lo cual aumenta el tiempo de vida de los pares electrón-hueco fotogenerados y, en consecuencia, mejora las actividades fotocatalíticas del compuesto (figura 7a) (Zada *et al.*, 2020). En cambio, si el sistema se irradia con luz visible, el funcionamiento del metal noble cambia en la dirección opuesta y este dona los electrones excitados plasmónicamente a la banda de conducción del semiconductor como se muestra en la figura 7(b) (Zada *et al.*, 2016 y 2020).

FIGURA 6. (a) Imagen de TEM estructura ZrO_2-TiO_2 decorado con Au y (b) Esquema ZrO_2-TiO_2 y su interacción con nanopartículas de Au.



Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 7. Acción de nanopartículas de un metal noble acopladas a un semiconductor bajo diferente iluminación: a) luz ultravioleta, y, b) luz visible.



Fuente: Elaboración de los autores.

Para obtener materiales estables y durables, el metal utilizado debe ser inerte, especialmente hacia la fotooxidación, prefiriéndose los metales nobles y, en ese sentido, el oro es con frecuencia utilizado, al no sufrir corrosión en los procesos catalíticos, además de presentar efectos plasmónicos importantes.

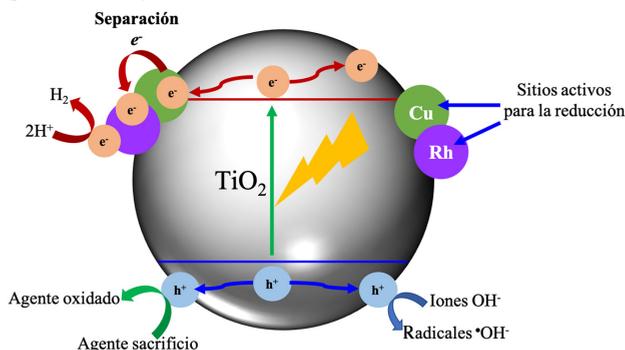
La eficiencia de los fotocatalizadores modificados superficialmente ha sido relacionada con la electronegatividad del metal o con el valor de su función de trabajo. La electronegatividad es la capacidad de un átomo en atraer electrones hacia sí, mientras que la función de trabajo es la energía requerida para transferir electrones del nivel de Fermi al vacío (Zhang, Wang y Gong, 2018). Cuanto mayor sea la diferencia de la función de trabajo del metal con respecto a la del semiconductor, mayor será la barrera de Schottky, lo cual aumentará la tasa de producción de H_2 (Fajrina y Tahir, 2019). La barrera de Schottky es la barrera de potencial electrónico desarrollada por la alineación de la banda en la heterounión metal-semiconductor, que, en consecuencia, aumentará la eficiencia con respecto a los electrones fotogenerados que se transfieren y atrapan en el metal. Por lo tanto, el nivel de Fermi debe ser más bajo en energía que el de la banda de conducción del semiconductor, así los electrones pueden ser capturados por el metal, mientras que los huecos permanecen en la banda de valencia de TiO_2 (Chiarello, Aguirre y Selli, 2010). Por lo tanto, la modificación superficial de semiconductores con metales puede incrementar su actividad en la reacción de ruptura de la molécula de agua, debido a la mejor separación del par electrón-hueco.

La modificación superficial de semiconductores se ha realizado tanto con partículas monometálicas como bimetálicas. En el caso de nanopartículas monometálicas se han utilizado principalmente oro, plata, cobre, platino, paladio, rodio, cobalto, níquel y rutenio, los cuales, en mayor o menor medida, han mostrado un incremento en la actividad fotocatalítica (Oros-Ruiz *et al.*, 2014; Barrios *et al.*, 2016; Ramírez-Ortega *et al.*, 2020), aunque en algunos casos la modificación superficial también ha mostrado fluctuaciones complejas en la actividad. Esto puede ser debido a que la fotoactividad de los semiconductores modificados superficialmente con metales puede verse afectada por varios factores, como el tamaño de la partículas, los defectos superficiales, la morfología de las partículas, las funciones de trabajo y las electronegatividades de los metales, las propiedades de dispersión y de absorción de la luz de los metales, la densidad de partículas en la superficie del semiconductor, la función dieléctrica del medio circundante de la nanopartícula y la presencia de otros metales (para formar partículas bimetálicas) (Zada *et al.*, 2020).

El sistema Au/TiO_2 ha sido ampliamente estudiado debido a la alta producción de hidrógeno (Oros-Ruiz *et al.*, 2013; Durán-Álvarez, Zanella y Oros-Ruiz, 2014; Arzate Salgado *et al.*, 2016), otros metales que en interacción con TiO_2 también han presentado altas producciones de hidrógeno son el rodio que es uno de los metales que ha mostrado las mayores actividades en la reacción (Camposeco, Hinojosa-Reyes y Zanella, 2021), el platino, el paladio y el cobre (Oros-Ruiz *et al.*, 2014; Ramírez-Ortega *et al.*, 2020), mientras que el níquel (Barrios *et al.*, 2016; Luna *et al.*, 2016) y el rutenio (Nguyen-Phan *et al.*, 2016) han presentado producciones intermedias, en tanto el cobalto y la plata normalmente presentan una menor actividad (Oros-Ruiz *et al.*, 2014; Cai y Feng, 2016).

Por otro lado, la adición de partículas bimetálicas no solo ayuda a mejorar la separación de pares electrón-hueco, sino que también puede extender la absorción de luz del fotocatalizador a la región visible y modificar las características de la resonancia del plasmón superficial, lo cual también puede afectar el desempeño del sistema en la reacción de producción de hidrógeno. Por ejemplo, analicemos el sistema bimetálico Rh-Cu depositado sobre TiO_2 representado en la figura 8.

FIGURA 8. Procesos fotocatalíticos involucrados en la producción de hidrógeno utilizando como fotocatalizador al TiO_2 modificado superficialmente con Rh-Cu.



Fuente: Elaboración de los autores.

Al iluminar el TiO_2 se generan los portadores de carga, los electrones (e^-) en la banda de conducción del TiO_2 y los huecos (h^+) en la banda de valencia. Los e^- fotogenerados en la banda de conducción pueden tomar dos caminos: i) migrar a la superficie del TiO_2 para reducir los 2H^+ adsorbidos a H_2 , y/o, ii) migrar a niveles de menor energía, como las nanopartículas bimetálicas Rh-Cu, las cuales promoverán la separación de los portadores de carga ($e^- - h^+$) y además funcionarán como sitios activos catalíticos para la reducción de los 2H^+ a H_2 . Por otro lado, los huecos fotogenerados en la banda de valencia migrarán a la superficie del fotocatalizador para realizar los procesos de oxidación: i) la oxidación del agente de sacrificio, y/o, ii) la generación de radicales $\cdot\text{OH}^-$. Como podemos observar en la figura 8, dos interacciones son cruciales para el incremento fotocatalítico en la producción de H_2 , la interacción bimetálico-fotocatalizador Rh-Cu- TiO_2 y la interacción del Rh-Cu- TiO_2 con el agente de sacrificio. De tal modo, en la tabla 2 podemos observar el impacto de diferentes alcoholes como agentes de sacrificio en el sistema Rh-Cu- TiO_2 (Camposeco, Hinojosa-Reyes y Zanella, 2021).

Los resultados muestran que la producción de hidrógeno sigue la tendencia: metanol > etanol > 2-propanol > butanol, indicando que el metanol es el reactivo de sacrificio más eficiente, lo cual puede atribuirse a diferentes propiedades del metanol, como: polaridad, capacidad para donar electrones,

Tabla 2. Producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando diferentes alcoholes como agentes de sacrificio.

Fotocatalizador	Agente de sacrificio	Fuente de iluminación	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$)
Rh-Cu/TiO ₂	Metanol-Agua (0.2-0.8) molar	$\lambda = 254 \text{ nm}$ $I = 2.2 \text{ mW/cm}^2$	9273
Rh-Cu/TiO ₂	Etanol-Agua (0.2-0.8) molar	$\lambda = 254 \text{ nm}$ $I = 2.2 \text{ mW/cm}^2$	7934
Rh-Cu/TiO ₂	2-Propanol-Agua (0.2-0.8) molar	$\lambda = 254 \text{ nm}$ $I = 2.2 \text{ mW/cm}^2$	5933
Rh-Cu/TiO ₂	Butanol-Agua (0.2-0.8) molar	$\lambda = 254 \text{ nm}$ $I = 2.2 \text{ mW/cm}^2$	2933

Fuente: Elaborada con datos presentados por Camposeco, Hinojosa-Reyes y Zanella (2021).

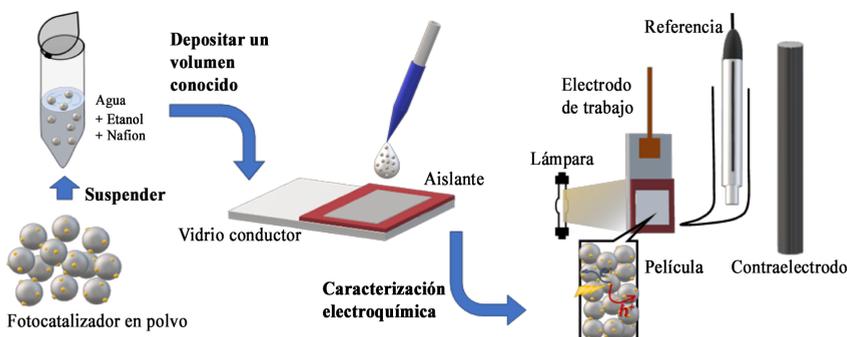
capacidad de adsorción en la superficie del fotocatalizador, la formación de subproductos durante la reacción y la selectividad para reaccionar con los huecos fotogenerados durante la reacción. Estos resultados indican que el metanol interactúa de manera más eficiente con el sistema Rh-Cu-TiO₂. En el caso de los demás alcoholes, el aumento en la elongación y complejidad de la cadena puede generar un impedimento estérico, pudiendo ocasionar una baja capacidad de adsorción en el fotocatalizador, menor selectividad para reaccionar con los huecos fotogenerados, y ocasionando una menor generación de hidrógeno (Lin *et al.*, 2009; Camposeco, Hinojosa-Reyes y Zanella, 2021). Adicionalmente, en este mismo trabajo se evaluó la estabilidad del fotocatalizador y del metanol durante cuatro ciclos de reacción, observándose durante los tres primeros ciclos velocidades de producción de hidrógeno similares: 9272, 9060 y 9300 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, mientras que en el cuarto ciclo la velocidad disminuyó ligeramente a 8600 $\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, demostrando que el fotocatalizador Rh-Cu-TiO₂ es muy estable en la reacción.

Con los resultados antes mencionados, es más evidente la interacción fotocatalizador-agente de sacrificio y el impacto en la modificación superficial con nanopartículas metálicas y bimetálicas en la producción fotocatalítica de hidrógeno; asimismo, al realizar estas modificaciones, ¿cómo podemos conocer los procesos de transferencia de carga entre el fotocatalizador y las nanopartículas metálicas o bimetálicas?, ¿disminuye realmente la velocidad de recombinación de los portadores de carga con la modificación superficial?, ¿cuál es el impacto del agente de sacrificio en los procesos de transferencia de carga? Para poder conocer las respuestas a tales preguntas, es necesario realizar una caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de los materiales fotocatalizadores en presencia de la irradiación y de la solución utilizada en la reacción fotocatalítica de hidrógeno.

Estudio de la transferencia de carga y las propiedades del fotocatalizador mediante técnicas electroquímicas

La fotocátalisis heterogénea es un proceso que involucra un electrolito, en el cual se encuentran las especies a transformar y un semiconductor, que absorbe los fotones para generar las especies e^- y h^+ responsables de las reacciones de transferencia de carga. La superficie del fotocatalizador actúa simultáneamente como ánodo y cátodo, y la luz como la fuente de energía necesaria para que las reacciones de oxidación y reducción se lleven a cabo en la superficie del material. Es por esta razón que podemos emplear técnicas electroquímicas para estudiar los procesos de transferencia de carga que se presentan durante la producción fotocatalítica de hidrógeno. Cuando se realizan de forma adecuada, las técnicas electroquímicas permiten obtener información en condiciones simuladas en las cuales se lleva a cabo el proceso fotocatalítico, representando esto una ventaja sobre las técnicas de caracterización tradicionales en fotocátalisis. Estas técnicas se utilizan para comprender los procesos ocurridos en el fotocatalizador bajo iluminación o comparar el desempeño de los materiales, y para emplearlas es necesario soportar el fotocatalizador sobre un sustrato conductor, lo cual, junto con otros procesos no presentes en la fotocátalisis en suspensión pueden tomar relevancia en el comportamiento de los electrodos, como lo es el transporte de carga entre las partículas del semiconductor (figura 9). Por ejemplo, es común diseñar el fotocatalizador como una pequeña celda electroquímica, donde se modifica el material capaz de absorber la luz con co-catalizadores favoreciendo el proceso de transferencia de carga. Estos co-catalizadores ayudan, además, a la separación de los portadores de carga, por lo que podrían entorpecer el transporte de los portadores a través de la película. Por esta razón, es trascendental diseñar una estrategia de caracterización electroquímica del fotocatalizador y comprender la información que se puede obtener de cada una de las técnicas electroquímicas.

FIGURA 9. Esquema de una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo un semiconductor fotocatalítico.



Fuente: Elaboración de los autores.

Con la finalidad de mantener condiciones similares a las empleadas durante la evaluación fotocatalítica, además de controlar las condiciones de reacción como pH, presencia de gases o de agentes de sacrificio, también debe controlarse la iluminación, haciendo más difícil la comparación de la respuesta electroquímica reportada por cada grupo de investigación y establecer protocolos que puedan ser ampliamente utilizados.

Para formar los electrodos, se debe seleccionar el sustrato adecuado. Se han utilizado varios materiales como Ti, Au, Pt, acero inoxidable, entre otros. Sin embargo, el FTO (óxido de estaño dopado con flúor) y el ITO (óxido de estaño dopado con indio) son más comunes debido a su transparencia y capacidad para permitir la iluminación del electrodo desde ambos lados. Es importante tener en cuenta que, en comparación con los sustratos metálicos, los vidrios conductores tienen mayor resistencia, por lo cual se recomienda la fabricación de electrodos de baja área. El método de depósito del material particulado debe preservar las propiedades del fotocatalizador. Una estrategia que puede ser fácilmente implementada en cualquier laboratorio es similar a la utilizada para la caracterización de electrocatalizadores en polvo (Kocha *et al.*, 2017), como se esquematiza en la figura 9, consistente en preparar una suspensión del fotocatalizador en una mezcla etanol/agua con la adición de Nafion, el cual mantiene las partículas del fotocatalizador soportadas sobre el sustrato conductor. Hay varios tipos de electrodos de referencia comerciales, siendo el de Ag/AgCl el más común. No obstante, para electrolitos alcalinos, se requiere un electrodo de Hg/HgO (Gouda *et al.*, 2021). El contraelectrodo debe ser inerte y tener un área igual o mayor que el electrodo de trabajo para evitar limitaciones en la respuesta electroquímica.

A continuación, se describe la información obtenida de técnicas electroquímicas para caracterizar fotocatalizadores (Bedoya-Lora, Holmes-Gentle y Hankin, 2021). En estas mediciones, es crucial comprender la distribución de carga en la interfaz semiconductor/electrolito (Beranek, 2011). Al poner en contacto las dos fases, el nivel de Fermi del semiconductor se ajusta al del electrolito, pues esta última fase cuenta con un número mayor de estados disponibles. Esto causa una transferencia de portadores de carga del fotocatalizador al electrolito, generando un doblamiento de bandas en la interfaz, hacia arriba para semiconductores tipo n y hacia abajo para tipo p, creando la zona de espacio-carga. En el electrolito, se forma la doble capa eléctrica, compuesta por el plano interno de Helmholtz, donde se encuentran los iones y las moléculas solventes, el plano externo de Helmholtz, donde están los iones con carga opuesta al sólido, y la capa difusa, con exceso de aniones o cationes opuestos a la superficie del semiconductor. La distribución de carga en ambos lados de la interfaz puede visualizarse como dos capacitores en serie debido a la acumulación de carga en un volumen específico.

Mediciones a circuito abierto

Como se describió anteriormente, al poner en contacto el fotocatalizador

(electrodo de trabajo) en la solución, los niveles de Fermi se igualarán, con el tiempo, generando un doblamiento de las bandas de conducción y de valencia (figura 10a). Cuando se ilumina el electrodo elaborado con el fotocatalizador se generan pares electrón-hueco dentro del material, si no se impone una diferencia de potencial para promover el transporte de los portadores de carga, entonces hay acumulación de los portadores mayoritarios de carga dentro del semiconductor, causando un desplazamiento del potencial del electrodo en sentido contrario al doblamiento de las bandas. Este valor de potencial registrado bajo iluminación está determinado por la posición de los estados en que se están acumulando los portadores de carga. Lo más interesante ocurre una vez que se deja de iluminar el electrodo, pues brinda información sobre los estados energéticos en los cuales pueden quedar atrapados los portadores de carga, y el tiempo necesario para su liberación y posterior recombinación. Así, un fotocatalizador sin muchos estados trampa presenta una rápida recuperación del valor de potencial en la oscuridad, mientras uno muy defectuoso tendrá una recuperación considerablemente más lenta. Este proceso también permite estudiar la interacción del fotocatalizador con los co-catalizadores especialmente diseñados para separar los portadores de carga y transferirlos a especies en solución (Acevedo-Peña *et al.*, 2011; Hernández-Gordillo *et al.*, 2018).

Determinación de fotocorriente

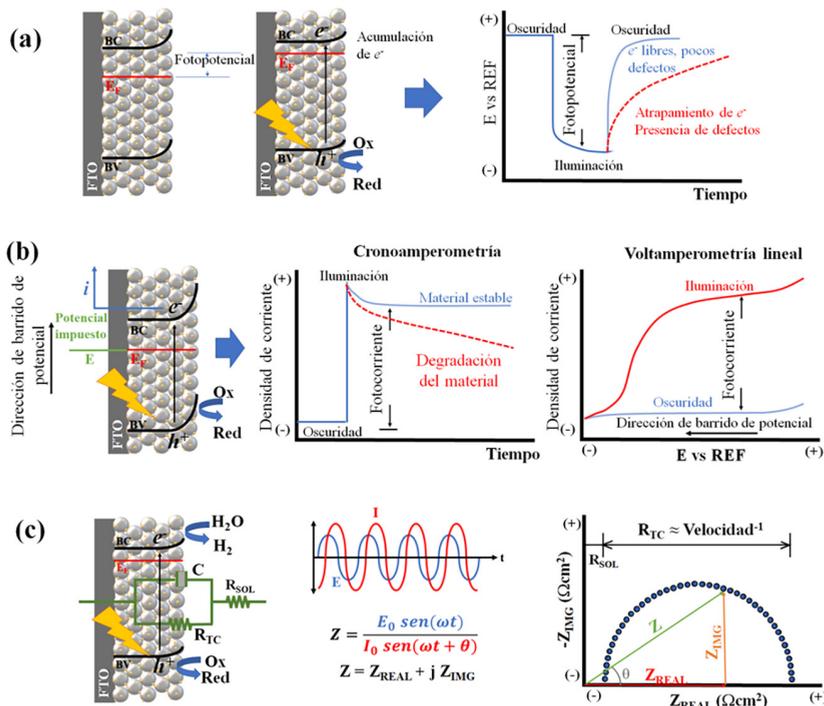
Una de las pruebas más comúnmente empleadas para demostrar el mejor aprovechamiento de la iluminación por parte del fotocatalizador es el registro de la fotocorriente (figura 10b). Como ya se mencionó, la iluminación de los electrodos lleva a la generación de los pares $e^- - h^+$ dentro del semiconductor. Al imponer una diferencia de potencial se incrementa el doblamiento de las bandas induciendo un campo eléctrico dentro de la película y promoviendo el transporte de los portadores de carga mayoritarios hacia el sustrato conductor, disminuyendo la recombinación y dejando a los portadores minoritarios en la superficie para favorecer su transferencia a una especie en la solución. De esta forma, se obtiene una respuesta de fotocorriente en función del tiempo. A esta aproximación se le conoce como cronoamperometría. Es importante realizar la medición en ausencia de aceptores de electrones, como el oxígeno, cuando se registren fotocorrientes de oxidación (caracterización de semiconductores tipo n), o de donadores de electrones, cuando se registren corrientes de reducción (caracterización de semiconductores tipo p). Esta medición se puede llevar a cabo en periodos de tiempo largos, y/o interrumpiendo la iluminación, para evaluar la estabilidad de la fotocorriente generada, y así identificar procesos de degradación del material. Es fundamental reportar el valor de potencial impuesto para la determinación de la fotocorriente, así como también se recomienda asegurarse de que no se registren corrientes importantes en la oscuridad bajo esta condición.

Adicionalmente, se puede variar el potencial impuesto durante la medición con el tiempo, lo cual se conoce como voltamperometría de barrido lineal.

Es de esta forma como se altera gradualmente el doblamiento de bandas dentro del semiconductor, ocasionando que se registre una variación de la fotocorriente con el potencial. Entre más alejado se encuentre el potencial impuesto de la banda de conducción (tipo n) o de valencia (tipo p) del semiconductor, mayor será el doblamiento de bandas, y, por lo tanto, la corriente registrada se incrementará. Alcanzándose un máximo de fotocorriente cuando se equilibren los procesos de generación de portadores (por la absorción de la luz), la recombinación y el transporte de los portadores de carga.

Aunque esta técnica es ampliamente reportada para comparar los fotocatalizadores, así como para evaluar el impacto de las modificaciones, es muy importante que los lectores tengan en mente que la respuesta de fotocorriente medida, imponiendo una diferencia de potencial constante o variable, involucra procesos adicionales al proceso fotocatalítico, como lo es el transporte de los portadores de carga mayoritarios a través de las partículas soportadas hacia el sustrato colector. Este fenómeno puede verse entorpecido si se emplean estrategias que generen trampas dentro del fotocatalizador, lo cual no necesariamente reflejaría un menor desempeño fotocatalítico.

FIGURA 10. Perturbación y respuesta durante la caracterización fotoelectroquímica convencional de fotocatalizadores tipo n: a) potencial de circuito abierto; b) determinación de fotocorriente, y, c) espectroscopía de impedancia electroquímica.



Fuente: Elaboración de los autores.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es la técnica electroquímica realizada bajo las condiciones más cercanas en las cuales se lleva a cabo el proceso fotocatalítico en suspensión, permitiendo estimar de forma indirecta la velocidad inicial de la reacción global si se mide bajo condiciones de circuito abierto. Por esta razón, se recomienda realizar las mediciones de EIS en presencia de los gases y agentes de sacrificio empleados durante la producción fotocatalítica de hidrógeno. Antes de realizar la medición, es importante tener en mente que la EIS se debe llevar a cabo bajo condiciones estacionarias, es decir, cuando se estabiliza el potencial del electrodo bajo iluminación, para que la respuesta registrada esté completamente relacionada con la perturbación empleada para la medición.

Durante esta medición se impone, convencionalmente, una pequeña perturbación sinusoidal del potencial a diferentes frecuencias, obteniéndose como respuesta una señal sinusoidal de corriente (figura 10c). Esta corriente registrada contiene información sobre los procesos identificados según la frecuencia con la cual se realizó la perturbación. La información obtenida normalmente se reporta como valores de impedancia, siendo esto una generalización de la resistencia para cada una de las frecuencias empleadas durante la medición. La impedancia se puede ver como un vector que contiene una contribución que refiere a las resistencias involucradas en el transporte y transferencia de carga, impedancia real, y otra contribución, impedancia imaginaria, que refiere a los procesos cuya respuesta (corriente) depende del tiempo, como en un capacitor. La representación más comúnmente reportada durante la caracterización de fotocatalizadores son los diagramas de Nyquist, donde se grafica la impedancia imaginaria *versus* la impedancia real. Cuando ocurren reacciones redox en la interfase, los diagramas de Nyquist muestran la formación de un círculo, cuyo diámetro se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga, la cual es inversamente proporcional a la corriente (velocidad) con la que ocurren las reacciones de oxidación y reducción sobre el electrodo. Es importante recordar a los lectores, que, para poder identificar claramente la formación del semicírculo, los ejes del diagrama de Nyquist deben ser ortonormales.

Otras caracterizaciones en la oscuridad

La modificación efectiva de un fotocatalizador con un co-catalizador para favorecer el proceso de transferencia de carga se puede verificar fácilmente mediante la determinación de la diferencia de potencial necesaria para llevar a cabo el proceso en la oscuridad, pues el co-catalizador tiene como objetivo incrementar la velocidad del proceso (corriente) y disminuir la energía (potencial) necesaria para que este se lleve a cabo. Para esto, basta con realizar un voltamperograma de barrido lineal, en el cual el co-catalizador cause un incremento de la corriente, así como un desplazamiento de la respuesta hacia menores valores de potencial (en escala absoluta). Esta medición, aunque poco

reportada en la caracterización de fotocatalizadores, puede contribuir a confirmar el efecto del co-catalizador con que se modifican los fotocatalizadores para promover la reacción de producción de hidrógeno mediante la reducción del agua (Guerrero-Araque *et al.*, 2017).

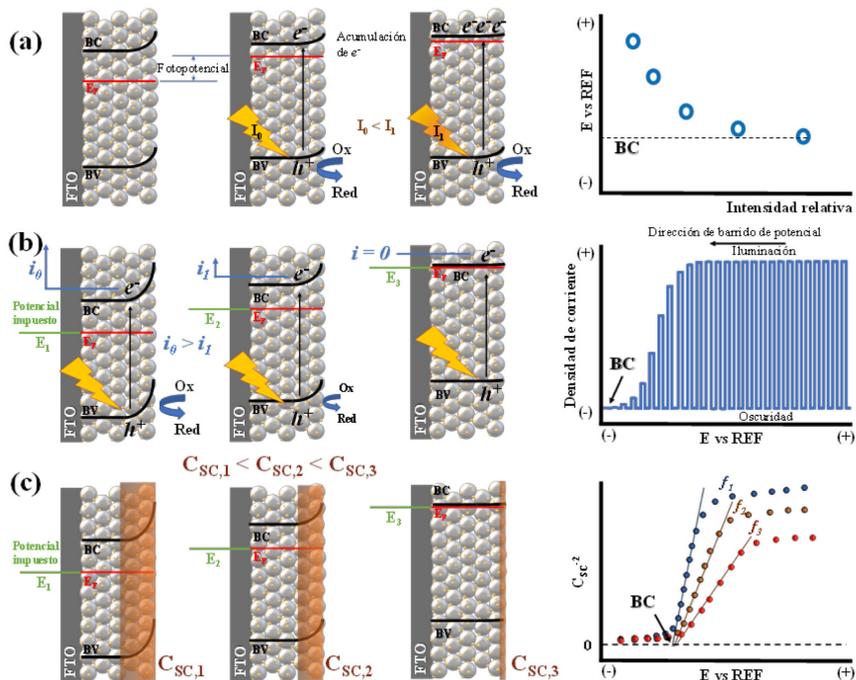
Esquematzación del diagrama de bandas

Mediante técnicas electroquímicas es posible esquematizar de una forma semicuantitativa el diagrama de banda del fotocatalizador, en combinación con la caracterización óptica del mismo. Aunque existen otras aproximaciones para estimar la energía de la banda de conducción y de valencia, estas no contemplan parámetros relevantes como lo son: la solución en que se lleva a cabo el proceso, y/o la presencia de las especies que se adicionan como agentes de sacrificio para facilitar los procesos de transferencia de carga. En la literatura especializada existen varios reportes en donde se comparan las distintas aproximaciones electroquímicas que han sido empleadas y se discute la viabilidad de cada una de estas (Beranek, 2011; Hankin *et al.*, 2019; Gouda *et al.*, 2021). En general, se recomienda utilizar por lo menos dos aproximaciones para confirmar la medición, siendo importante señalar que la mayoría de los fotocatalizadores actualmente sintetizados para la producción de hidrógeno son nanoestructurados y presentan altos niveles de dopaje, lo cual ocasiona que el nivel de Fermi del semiconductor esté muy cerca de la banda de conducción (semiconductores tipo n) o de valencia (semiconductores tipo p). Por esta razón, aunque la mayoría de las técnicas representa una aproximación al nivel de Fermi del semiconductor, en el texto se le tratará directamente como posición de la banda.

Líneas arriba se discutió que cuando el electrodo semiconductor es iluminado, se obtiene como respuesta una acumulación de los portadores de carga mayoritarios ocasionando un desplazamiento del potencial del electrodo hacia la banda de conducción o de valencia dependiendo de si el semiconductor es de tipo n o de tipo p, respectivamente. Electroquímicamente, nos valemos de esta propiedad de los semiconductores para estimar la posición de alguna de estas dos bandas. Con el incremento de la intensidad de la luz con que se irradia el semiconductor, se ocasionará un desplazamiento del potencial del electrodo cada vez más cercano a la banda de conducción de semiconductor, a tal punto que, cuando se grafica el potencial de circuito abierto medido en función de la intensidad de la iluminación, se irá acercando cada vez más al valor del potencial de la banda de conducción del fotocatalizador, como se muestra en la figura 11a. Para evitar que los portadores de carga mayoritarios sean transferidos a especies en solución, y tengan un impacto en la determinación, es imperativo eliminar completamente la presencia del oxígeno o agentes de sacrificio durante esta medición.

Otra aproximación radica en determinar el potencial en que no se genera fotocorriente, o hay inversión en el signo de la fotocorriente, mediante un voltamperograma de barrido lineal medido bajo luz intermitente y a una baja

FIGURA 11. Estrategias (foto)electroquímicas para la determinación de la posición de la banda de conducción de un semiconductor tipo n: a) OCP bajo iluminación a diferentes intensidades; b) voltamperometría de barrido lineal con iluminación interrumpida, y, c) curvas de Mott-Schottky.



Fuente: Elaboración de los autores.

velocidad de barrido de potencial (figura 11b). La sensibilidad de esta aproximación depende de la frecuencia de los ciclos de encendido-apagado durante la medición. Como se describió líneas arriba, durante la determinación de la fotocorriente, el potencial impuesto crea un campo eléctrico (doblamiento de bandas) favoreciendo el transporte de los portadores de carga mayoritarios hacia el sustrato conductor. A medida que este potencial se acerca hacia la banda de conducción, para un semiconductor tipo n, el gradiente de potencial se empieza a hacer cada vez menor, disminuyendo así la fotocorriente generada. Se espera que la fotocorriente llegue a cero, o se invierta, una vez que el potencial impuesto alcance el valor del potencial de la banda de conducción. Análogamente, se puede determinar la posición de la banda de valencia de un semiconductor tipo p al hacer el barrido en dirección opuesta, es decir, hacia potenciales mayores.

La aproximación más empleada en la literatura para estimación de la banda de conducción o de valencia de fotocatalizadores tipo n o p, respectivamente, es la medición de la variación de la capacitancia de la película con el potencial para obtener las gráficas de Mott-Schottky. Esta medición se debe rea-

lizar en la oscuridad para garantizar que la modificación de la zona de espacio carga está completamente ligada a la variación de potencial del electrodo, y en ausencia de especies redox-activas en la solución que fijen los niveles energéticos del semiconductor. A medida que desplazamos el potencial en dirección al doblamiento de banda, se hace más estrecha la zona de espacio carga, ocasionando que la capacitancia se incremente debido a la acumulación de cargas en un menor volumen. Así, si medimos la variación de la capacitancia con el potencial, y graficamos el inverso del cuadrado de la capacitancia *versus* el potencial, podemos encontrar el valor de potencial de la banda de conducción del semiconductor. Asimismo, varios autores han llamado la atención sobre la gran distribución de datos obtenidos mediante esta metodología, principalmente derivados de la aproximación empleada para la determinación de la capacitancia, particularmente cuando se hace a una frecuencia fija; y de despreciar la contribución de la capacitancia de la doble capa eléctrica, así como de asumirla constante en el intervalo de potencial de medición (Hankin *et al.*, 2019). Para minimizar la distribución de los valores obtenidos mediante esta aproximación se recomienda hacer un estudio a diferentes frecuencias, y verificar que en el intervalo de frecuencia empleado para realizar la medición se tiene la respuesta del semiconductor que se está caracterizando.

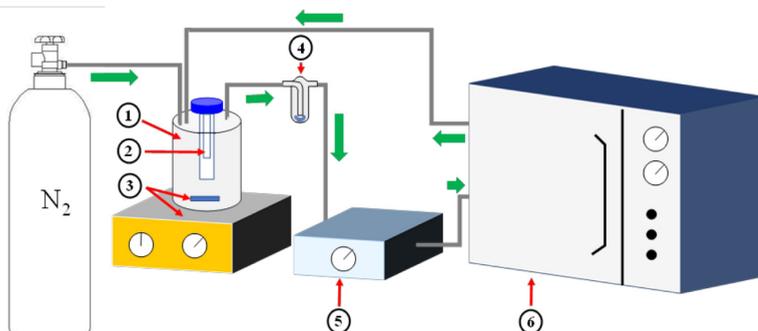
Determinación y cuantificación del hidrógeno durante la reacción fotocatalítica

Montaje experimental a escala de laboratorio

Para poder determinar el hidrógeno gaseoso durante la reacción fotocatalítica y hacer una cuantificación lo más precisa en función del tiempo de reacción, el sistema debe tener ciertas características. Las características de un sistema de reacción para la producción fotocatalítica de hidrógeno a escala de laboratorio se detallan en la figura 12. Es necesario mencionar que al cuantificar un gas se requiere de un sistema cerrado, y aunque el hidrógeno producido podría monitorearse con un sensor de hidrógeno, aquí se detallará un sistema acoplado a un cromatógrafo de gases.

- 1 Reactor cilíndrico de vidrio de volumen variable, equipado con 2 entradas, 1 salida y un portalámparas: una entrada que permite el burbujeo de nitrógeno para desplazar el oxígeno presente en el sistema; una entrada y una salida que permite el flujo de gas desde el reactor hacia el cromatógrafo de gases y *viceversa*, respectivamente, todo con el fin de que con acción de la bomba peristáltica exista una recirculación del gas en todo el sistema. Adicionalmente, el portalámparas o tubo de cuarzo está ubicado en la parte central del reactor para garantizar una irradiación homogénea a toda la suspensión.
- 2 Lámpara UV o visible: permite la irradiación del semiconductor.
Nota: si la potencia de la lámpara es elevada el sistema requerirá un

FIGURA 12. Sistema para la producción de hidrógeno a escala de laboratorio.



Fuente: Elaboración de los autores.

baño termostático que permita mantener controlada la temperatura de reacción.

- 3 Agitador magnético y parrilla de agitación: mantiene el semiconductor en suspensión.
- 4 Trampa de humedad: contiene un adsorbente poroso, inerte y no tóxico que retira la humedad del flujo de gas hacia el cromatógrafo de gases.
- 5 Bomba peristáltica: recircula el gas dentro del sistema.
- 6 Cromatógrafo de gases: detecta y cuantifica el hidrógeno producido.

• Curva de calibración

Para cuantificar el hidrógeno producido por los fotocatalizadores evaluados en el laboratorio es necesario hacer previamente una curva de calibración. La metodología que se propone para el análisis en cromatografía de gases es inyectar presiones conocidas de gas de hidrógeno (P) y determinar el número de moles de hidrógeno (n) asociado con cada presión empleando la ecuación de los gases ideales (ecuación 1):

$$PV_d = nRT \quad (1)$$

En donde R es la constante universal de los gases, V_d es el volumen desocupado, determinado por el espacio libre de la tubería del sistema y la fracción libre del reactor (excluyendo el volumen ocupado por la mezcla de reacción o suspensión), T es la temperatura del sistema y P es la presión de hidrógeno que se inyecta o suministra al sistema. Durante la curva de calibración, con cada inyección de presión de hidrógeno conocida, aparecerá un pico cromatográfico asociado con el gas de hidrógeno, con un área bajo la curva específica, de esta manera al tener un intervalo de presiones conocidas de hidrógeno podemos asociar estas presiones a ciertas áreas bajo la curva y con la ecuación de los gases ideales asociar estas áreas al número de moles

del hidrógeno para tener una cuantificación de este gas durante la reacción fotocatalítica.

Evaluación de la producción fotocatalítica de hidrógeno

La actividad de un semiconductor puede establecerse mediante la tasa de producción de hidrógeno en el tiempo ($\mu\text{mol h}^{-1}$), siendo dependiente de parámetros como tipo de reactor, tipo de irradiación, temperatura de reacción, uso de agentes de sacrificio y donadores de electrones. Para establecer qué tan activo es dicho material, la cantidad de hidrógeno producido es comparada con otros semiconductores previamente reportados en la literatura. No obstante, para que dicha comparación sea válida, se requiere que las condiciones experimentales sean similares. Adicionalmente, para comparar la actividad de los semiconductores en la producción fotocatalítica de hidrógeno es aceptado el cálculo de su eficiencia cuántica, y, para ello, se emplean métodos de actinometría química o de un radiómetro calibrado. La actinometría química se basa en la medición de la luz incidente a través de una reacción fotoquímica, en la cual la cantidad de moléculas de producto formado está bien establecida, uno de los actinómetros químicos empleados es el par ioduro-iodato (Guerrero-Araque *et al.*, 2017). El radiómetro es un equipo que transforma la energía incidente en una medida de voltaje o corriente. En términos generales, el rendimiento cuántico (Q) puede establecerse mediante la ecuación (2):

$$Q = \frac{2x \text{ número de moléculas de H}_2 \text{ producidas}}{\text{número de fotones incidentes}} \times 100 \quad (2)$$

Perspectivas

La fotocatálisis es un método fotoquímico que permite la obtención de hidrógeno mediante la ruptura de la molécula del agua o el reformado de compuestos orgánicos e inorgánicos, utilizando un semiconductor como fotocatalizador. Sin embargo, para desarrollar fotocatalizadores más efectivos, es crucial seleccionar adecuadamente el agente de sacrificio y establecer la relación óptima de concentraciones con respecto al agua. Además, para aumentar la producción de hidrógeno, es necesario comprender todas las variables involucradas en el proceso, como las propiedades semiconductoras del fotocatalizador, los niveles energéticos, los procesos de transferencia de carga en la interfaz fotocatalizador/co-catalizador y la interfaz fotocatalizador/electrolito, así como la absorción de la luz utilizada.

Se puede afirmar que, a pesar del enorme esfuerzo de investigación durante las últimas tres décadas en torno al tema, la actividad o estabilidad de todos los fotocatalizadores reportados para la producción fotocatalítica de hidrógeno es, hasta la fecha, demasiado baja para justificar su aplicación industrial. Las velocidades de producción de H_2 se deben aumentar en varios órdenes de magnitud utilizando nuevos fotocatalizadores o agentes de sacrificio

renovables. Para lograr velocidades de producción de H_2 mucho más altas que las reportadas hasta ahora, y utilizando luz solar directa, se requiere más trabajo de investigación y desarrollo, por lo cual es necesario realizar, en conjunto con la fotocatalisis, estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos profundos del fotocatalizador y de las reacciones involucradas con el electro-lito. Por otro lado, las síntesis de nuevos materiales acoplados con diferentes co-catalizadores metálicos y bimetálicos es de suma importancia para obtener una mayor producción de hidrógeno, preferentemente sin el uso de agentes de sacrificio, con el objetivo de hacer el proceso más amigable con el medio ambiente.

Referencias

- Acevedo-Peña, P. *et al.* (2011). Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO_2 sobre ito. *Química Nova*, 34(3): 390-396. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422011000300005>.
- Armaroli, N. y Balzani, V. (2011). The hydrogen issue. *Chem Sus Chem*, 4(1): 21-36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000182>.
- Arzate Salgado, S. Y. *et al.* (2016). Photocatalytic hydrogen production in a solar pilot plant using a Au/ TiO_2 photo catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28): 11933-11940. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.039>.
- Barrios, C. E. *et al.* (2016). Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(48): 23287-23300. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.206>.
- Bedoya-Lora, F. E., Holmes-Gentle, I. y Hankin, A. (2021). Electrochemical techniques for photoelectrode characterisation. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29: 100463. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100463>.
- Beranek, R. (2011). (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO_2 -based nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry*, 2011(Iv): 80-83. <https://doi.org/10.1155/2011/786759>.
- Cai, Y. y Feng, Y. P. (2016). Review on charge transfer and chemical activity of TiO_2 : mechanism and applications. *Progress in Surface Science*, 91(4): 183-202. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.11.001>.
- Camposeco, R., Hinojosa-Reyes, M. y Zanella, R. (2021). Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution by using Rh as co-catalyst in the Cu/ TiO_2 system. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.216>.
- Cao, S. *et al.* (2018). Effect of sacrificial agents on the dispersion of metal cocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, 442: 361-367. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.105>.
- Chen, W. T. *et al.* (2015). Effect of TiO_2 polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/ TiO_2 photocatalysts for H_2 production in alcohol-water mixtures. *Journal of Catalysis*, 329_ 499-513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>.

- Chen, X. *et al.* (2012). Nanomaterials for renewable energy production and storage. *Chemical Society Reviews*, 41(23): 7909-7937. <https://doi.org/10.1039/c2cs35230c>.
- Chiarello, G. L., Aguirre, M. H. y Selli, E. (2010). Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂. *Journal of Catalysis*, 273(2): 182-190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
- Corredor, J. *et al.* (2019). Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(10): 3049-3063. <https://doi.org/10.1002/jctb.6123>.
- Davis, K. A. *et al.* (2021). Photocatalytic hydrogen evolution from biomass conversion. *Nano Convergence*, 8(1). <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00256-9>.
- Davis, S. J., Caldeira, K. y Matthews, H. D. (2010). Future CO₂ emissions and climate change from existing energy infrastructure. *Science*, 329: 1330-1333. <https://doi.org/10.4324/9781315642352-9>.
- Durán-Álvarez, J. C., Zanella, R. y Oros-Ruíz, S. (2014). Superficial modification of semiconductors with gold nanoparticles for photocatalytic applications. *RSC Catalysis Series*, (18): 155-228, enero. <https://doi.org/10.1039/9781782621645-00155>.
- Fajrina, N. y Tahir, M. (2019). A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2): 540-577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- Gouda, A. *et al.* (2021). Best practices in photoelectrochemistry. *Journal of Power Sources*, 482: 228958, septiembre. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228958>.
- Grewe, T., Meggouh, M. y Tüysüz, H. (2016). Nanocatalysts for solar water splitting and a perspective on hydrogen economy. *Chemistry – An Asian Journal*, 11(1): 22-42. <https://doi.org/10.1002/asia.201500723>.
- Guerrero-Araque, D. *et al.* (2017). Charge transfer processes involved in photocatalytic hydrogen production over CuO/ZrO₂-TiO₂ materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.050>.
- Hankin, A. *et al.* (2019). Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(45): 26162-26176. <https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>.
- Hernández-Gordillo, A. *et al.* (2018). Photoreduction of 4-Nitrophenol in the presence of carboxylic acid using CdS nanofibers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(9). <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8724-x>.
- Holladay, J. D. *et al.* (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4): 244-260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>.
- Hou, W. y Cronin, S. B. (2013). A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13): 1612-1619. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202148>.
- Kocha, S. S. *et al.* (2017). Best practices and testing protocols for benchmarking ORR activities of fuel cell electrocatalysts using rotating disk electrode. *Electrocatalysis*, 8(4): 366-374. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0378-6>.
- Kou, J. *et al.* (2017). Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations. *Chemical Reviews*, 117(3): 1445-1514. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00396>.

- Kudo, A. y Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1): 253-278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.
- Kumaravel, V. et al. (2019). Photocatalytic hydrogen production: role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts. *Catalysts*, 9(3). <https://doi.org/10.3390/catal9030276>.
- Lewis, N. S. y Nocera, D. G. (2006). Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(43): 15729-15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- Lin, W. C. et al. (2009). Hydrogen production from methanol/water photocatalytic decomposition using pt/tio₂-xnx catalyst. *Energy and Fuels*, 23(4): 2192-2196. <https://doi.org/10.1021/ef801091p>.
- Luna, A. L. et al. (2016). Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191: 18-28. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.008>.
- Ma, Z. et al. (2020). Highlighting unique function of immobilized superoxide on TiO₂ for selective photocatalytic degradation. *Separation and Purification Technology*, 238: 116402, diciembre. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116402>.
- McGlade, C. y Ekins, P. (2015). The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 °C. *Nature*, 517(7533): 187-190. <https://doi.org/10.1038/nature14016>.
- Melián, E. P. et al. (2016). Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents. *Applied Catalysis A: General*, 518: 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.033>.
- Nguyen-Phan, T. D. et al. (2016). Visible light-driven H₂ production over highly dispersed ruthenium on rutile TiO₂ nanorods. *ACS Catalysis*, 6(1): 407-417. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02318>.
- Oros-Ruiz, S. et al. (2013). Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea. *Journal of Hazardous Materials*, 263(2013): 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.057>.
- Oros-Ruiz, S. et al. (2014). Photocatalytic hydrogen production by Au-MxOy (M_{Ag}, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂. *Catalysis Communications*, 47: 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.033>.
- Primo, A., Corma, A. y García, H. (2011). Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(3): 886-910. <https://doi.org/10.1039/c0cp00917b>.
- Ramírez-Ortega, D. et al. (2020). Effect of Pd and Cu co-catalyst on the charge carrier trapping, recombination and transfer during photocatalytic hydrogen evolution over WO₃-TiO₂ heterojunction. *Journal of Materials Science*, 55(35): 16641-16658. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05188-z>.
- Schneider, J. y Bahnemann, D. W. (2013). Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(20): 3479-3483. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>.

- Toe, C. Y. *et al.* (2021). Advancing photoreforming of organics: highlights on photocatalyst and system designs for selective oxidation reactions. *Energy and Environmental Science*, 14(3): 1140-1175. <https://doi.org/10.1039/d0ee03116j>.
- Walter, M. G. *et al.* (2010). Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*, 110(11): 6446-6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- Xu, Z. *et al.* (2018). Towards enhancing photocatalytic hydrogen generation: which is more important, alloy synergistic effect or plasmonic effect? *Applied Catalysis B: Environmental*, 221: 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.085>.
- Zada, A. *et al.* (2016). Exceptional visible-light-driven cocatalyst-free photocatalytic activity of g-C₃N₄ by well designed nanocomposites with plasmonic Au and SnO₂. *Advanced Energy Materials*, 6(21). <https://doi.org/10.1002/aenm.201601190>.
- Zada, A. *et al.* (2020). Surface plasmonic-assisted photocatalysis and optoelectronic devices with noble metal nanocrystals: design, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 30(7): 1-29. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906744>.
- Zhang, P., Wang, T. y Gong, J. (2018). Current mechanistic understanding of surface reactions over water-splitting photocatalysts. *Chem*, 4(2): 223-245. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.11.003>.