



Universidad
Zaragoza

Trabajo de fin de grado

Título:

Optimización de dispositivos multicapa para la producción
foto electroquímica de hidrógeno.

Title:

Optimization of multilayer devices for the photo electrochemical
production of hydrogen

Autor

Juan Ignacio Ruiz Irizar

Directores

Javier Hernández Ferrer

Wolfgang Maser

Grado en Ingeniería Química

Escuela de ingeniería y arquitectura

Febrero 2024

D. Juan Ignacio Ruiz Irizar

En aplicación a lo dispuesto en el artículo 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de Septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG Y TFM de la universidad de Zaragoza. Declaro que el presente Trabajo de Fin de Estudios de la titulación de Grado en Ingeniería Química “Optimización de dispositivos multicapa para la producción foto-electroquímica de hidrógeno” es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada previamente.

Firmado: Juan Ignacio Ruiz Irizar

Zaragoza a 20 de Enero de 2024

Resumen

El alcance del siguiente Trabajo de Fin de Grado abarca diferentes ramas de la ciencia química e ingeniería química, se han estudiado y sintetizado los antecedentes previos relacionados con la producción de hidrógeno en celdas foto-electroquímicas y con ello, se han realizado numerosas medidas de fotocorrientes producidas en electrodos con diferentes capas conductoras.

Así pues, estos meses atrás se ha estado investigando la configuración de materiales que debe poseer un foto-electrodo, buscando mediante análisis y resultados experimentales, cual es el orden de capas que genera una mayor foto-corriente a hidrógeno.

Finalmente, el orden elegido de la disposición de capas en el electrodo es el siguiente:

La primera de ellas está formada por una dispersión líquida de un polímero conductor, poli-3-hexiltiofeno (P3HT), sobre el cristal de fto (electrodo), su objetivo principal es de funcionar como capa activa y “arrancar” un electrón del doble enlace π - π formando un complejo catión en la cadena polimérica.

La segunda capa (que se depositará en forma de película líquida sobre la capa activa), será un aceptor de electrones, en concreto dióxido de titanio (TiO_2), este compuesto actuará como aceptor de los electrones de la capa activa. Al haberse creado pares electrón-hueco en la capa activa, por las propiedades del polímero conductor (P3HT) al incidirle la luz, durante la reacción fotoelectroquímica se producirá una transferencia electrónica a la capa de TiO_2 .

Se ha optado por aplicar mejoras para optimizar esta foto-corriente en la celda. Introduciendo cambios en los parámetros de preparación del fotoelectrodo. Más adelante se incidirá en este tema.

Las técnicas utilizadas para la deposición tanto de la capa activa como la aceptora en el foto electrodo son:

Un Spray Coater → El cual contiene una jeringa con una disolución de polímero reprecipitado previamente en el laboratorio (1 mL de P3HT en 10mL de agua desionizada).

Un Spin Coater → El spin coater es el dispositivo que permite girar a altas revoluciones los electrodos y conseguir una deposición de capa más fina que en el spray coater, aprovechando este hecho, se depositará sobre el una cantidad conocida de TiO_2 , aproximadamente de 4200 μL , ayudándonos de una pipeta Pasteur.

Se profundizará más sobre estos puntos en los diferentes apartados del TFG, haciendo uso de referencias bibliográficas y textos científicos.

INDICE

1. Introducción	1
1.1 Funcionamiento de las celdas foto-electroquímicas	4
1.2 Distribución de capas en el foto-cátodo	6
1.3 Objetivo	8
2 Equipos de laboratorio	9
2.1 Spray Coater	9
2.2 Spin coater	10
2.3 Reactor de cuarzo	11
3 Técnicas Experimentales	12
3.1 Voltametría cíclica	12
3.2 Voltametría ON-OFF	13
3.3 Crono-amperometría a 0V (RHE)	14
4 Resultados experimentales	16
4.1 Materiales HTL	16
4.2 Materiales con efecto en la capa activa	19
4.3 Efecto de la capa ETL	21
• Nano partículas de TiO_2 cristalinas (anatasa)	21
• Baño químico	22
• Deposición de la disolución de TiO_2 por spin-coating	23
4.4 Tratamiento térmico	24
• Atmósfera en N_2 o estufa en aire	25
5 Conclusión	27
6 Objetivos futuros	30
7. Bibliografía	32

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 : Colores de H ₂ según el proceso usado	1
Figura 3 : Precio de producción de hidrógeno en dólares por kilo para cada color y año	2
Figura 2 : Configuración experimental de la celda electroquímica con la lámpara de xenón	3
Figura 4 : Estructura de bandas para un material semiconductor	5
Figura 5: Configuración de capas en el electrodo y el recorrido del electrón transferido	7
Figura 6: Corrientes producidas en la celda por combinación de materiales en el electrodo	29

INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 1: Voltametría Cíclica (OV) P3HT-TiO ₂ al potencial de referencia de hidrógeno RHE	13
Gráfica 2: Voltametría ON-OFF P3HT-TiO ₂ al potencial de referencia de hidrógeno RHE	14
Gráfica 3: Amperometría P3HT-TiO ₂ al potencial de referencia de hidrógeno	15
Gráfica 4: Mejora de la corriente al ir aplicando mayor cantidad de PEDOT/PSS	17
Gráfica 5: Efecto del NiO _x sobre el electrodo, mejorando la corriente	19
Gráfica 6: Amperometría de los 4 electrodos, 3 usando carbon dots	20
Gráfica 7: Respuesta amperimétrica de las nanopartículas amorfas de TiO ₂	22
Gráfica 8: Mejora de la respuesta del baño químico frente a la capa sola de P3HT	23
Gráfica 9: Deposición de 1% de Isopropóxido de titanio mediante spin coating	24
Gráfica 10: Resultados de los 3 electrodos en el reactor de cuarzo y diferentes temperaturas	25
Gráfica 11: Resultados con tratamientos térmicos y orden de aplicación de las capas ETL	26
Gráfica 12: Configuración optimizada PEDOT/P3HT TiO ₂	28

1. Introducción

Los avances tecnológicos en el sector industrial han propiciado una demanda creciente en producir fuentes de energía o vectores energéticos que sean sostenibles con el medio ambiente, evitando dañarlo aún más con gases contaminantes provenientes de combustibles fósiles. Desde la época de la preindustrialización, el consumo de estas materias primas han propiciado un aumento de la temperatura media del planeta en 1,5°C y que el calentamiento global del planeta tierra vaya a más a lo largo de los años.

Es importante distinguir en si se utiliza estos combustibles o no a la hora de producir hidrógeno, así pues, hablaremos de hidrógeno gris cuando la producción de este elemento en industrias conlleve el uso de combustibles fósiles que sean irrespetuosos con el medio ambiente, como son el ejemplo de refinerías o plantas químicas usando procesos de 'reformado de metano' [1]. Por otra parte, un método más innovador y sostenible con el medio ambiente es producir H₂ haciendo uso de medios y tecnologías que no generen casi gases contaminantes o incluso 0% emisiones a la atmósfera y utilicen fuentes de energía con bajo coste o nulo[2], esta forma de producir H₂ es la que se conoce como hidrógeno verde. Es evidente, que esta terminología a utilizar no hace referencia al color del H₂ (ya que es incoloro), sino a su forma de elaboración.

En la siguiente imagen se esquematiza las clases de H₂ que existen según diferentes factores, como son la fuente de energía a utilizar, el proceso productivo químico utilizado y su resultado en emisiones.

El pantone del hidrógeno

Tipos según la tecnología empleada en su producción



Figura 1 : Colores de H₂ según el proceso usado

Todas estas investigaciones y estudios sobre producción de H_2 sostenible se atenúan a la demanda creciente de destinar parte del capital de los Estados a energías renovables para descarbonizar progresivamente las industrias y cumplir las leyes ambientales impuestas por las organizaciones y el estado.

En la siguiente imagen, se refleja una estadística que compara el coste de producción/kg H_2 producido a lo largo de los años, se observa claramente un descenso importante del precio si se emplean tecnologías “verdes” y un aumento leve del precio en H_2 gris, esto es debido a que hay mucha industria y una producción de H_2 /año en grandes dimensiones que usan procesos químicos con emisiones de gases contaminantes altos[5].

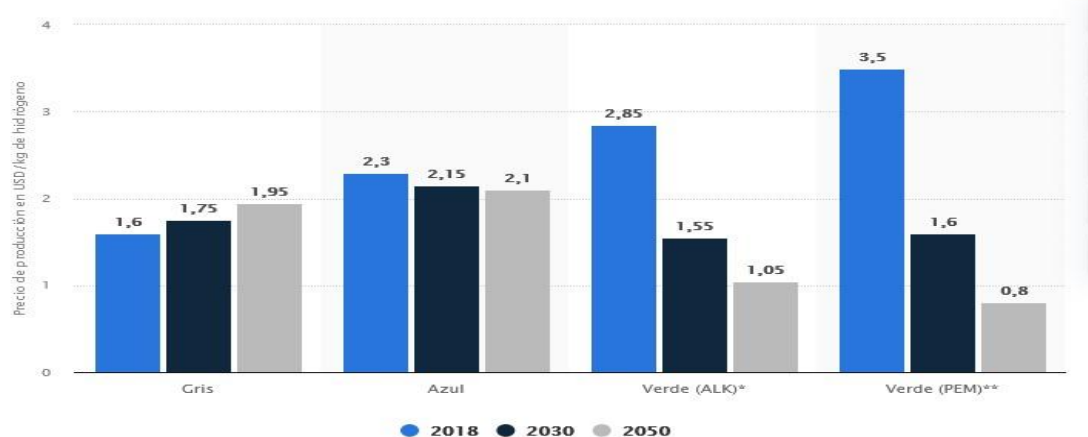


Figura 3 : Precio de producción de hidrógeno en dólares por kilo para cada color y año

Por ello, para buscar esta eficiencia al futuro en los precios de producción del hidrógeno, se buscará mejorar los resultados previos de los científicos del CSIC en cuanto a la selección de materiales y técnicas para la producción de foto electrodos sostenibles (el grupo de nanoestructuras del CSIC posee materiales dispersables en agua y con características prometedoras).

Como fuente de energía se utilizará un simulador solar (lámpara de xenón) cuya función es iluminar en la celda la zona del electrodo donde se encuentra la dispersión de materiales multicapa. Esta transferencia electrónica a lo largo del foto-cátodo y hacia el electrolito permitirá la obtención de foto-corriente dentro de la celda foto-electroquímica, dicha corriente a escala de microamperios (μA) nos aportará indicios sobre cuanta producción de H_2 se ha conseguido en cada resultado experimental a nivel de laboratorio.

En cuanto a las condiciones de operación y evaluación de los resultados de la celda, se tendrá en cuenta el incremento de corriente entre ausencia de luz (oscuridad) y cuando se proyecte el haz de luz. Será necesario aportar a la celda foto-electroquímica un generador de corriente externa (potenciostato) para que se lleve a cabo esta transferencia de electrones en las capas con su posterior reacción química del electrón con el ion H^+ del electrolito para formar una molécula de H_2 .

El proceso electroquímico experimental consta de los elementos de la siguiente imagen: Un electrolito acuoso (H_2SO_4 0.5M), el electrodo elaborado con las diferentes capas conductoras que actuará como fotocátodo en la celda, el electrodo de referencia de plata, el potenciostato y la lámpara de luz.

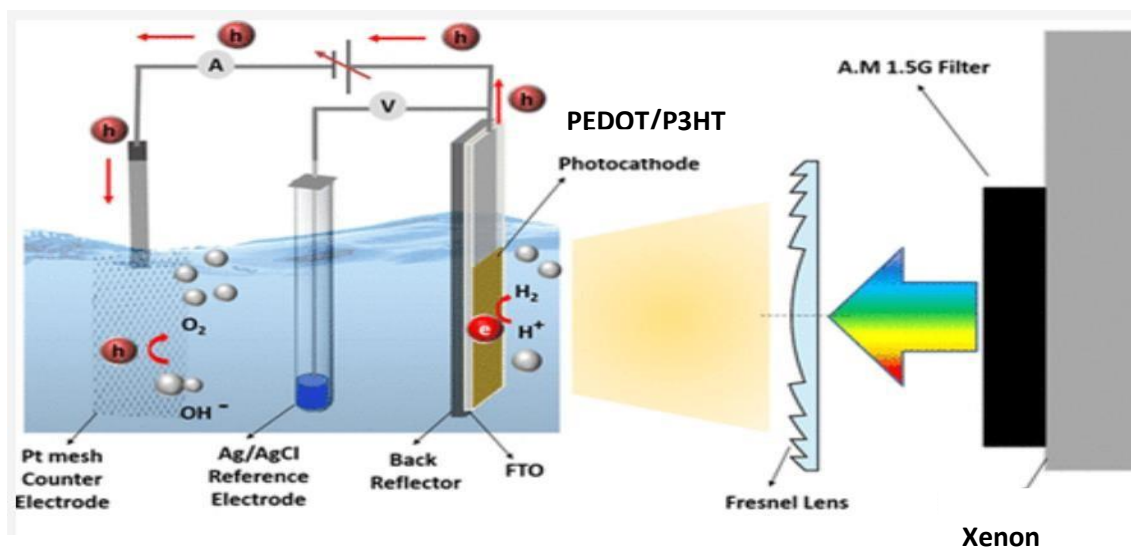


Figura 2 : Configuración experimental de la celda electroquímica con la lámpara de xenón

El procesamiento de los materiales conductores en el electrodo de trabajo (que actuará como foto cátodo en la celda) se efectuará capa por capa, superponiéndose cada una sobre otra en forma de películas donde cada capa tiene su funcionalidad. Los equipos de procesamiento principales con el que se elaborarán los electrodos a lo largo del trabajo de fin de grado son 2: El Spray Coater y Spin Coater, permitiendo depositar la carga de material en el electrodo en fase líquida.

Una vez completada la estructura de capas del electrodo, se realizará en alguno de ellos un tratamiento adicional antes de sumergir el fotocátodo en el electrolito de la celda. El proceso consiste en la aplicación de un tratamiento térmico al electrodo en un reactor de cuarzo, con el objetivo de comprobar si se produce un aumento de

corriente aumentado la temperatura sin que se degrade y/o descomponga la estructura de capas. A la hora de hacer el análisis gráfico de los resultados del fotocátodo de la celda, se emplearán 2 técnicas en la celda: Voltametrías cíclicas (CV) y crono-amperometrías.

1.1 Funcionamiento de las celdas foto-electroquímicas

Alrededor de los años 70 fue descubierta una forma de producir pequeñas cantidades de hidrógeno mediante iluminación de un catalizador, a partir de la rotura de la molécula de agua en sus correspondientes elementos (H_2 Y O_2), este fenómeno se denomina “fotólisis del agua”. Se produjo gracias al uso de las llamadas celdas foto-electroquímicas. [6]

Este tipo de celdas posee diferentes aplicaciones: Una de ellas es la de generar energía eléctrica mediante el proceso red-ox, suponiendo un ahorro notable en el consumo eléctrico respecto al aportado por la red eléctrica convencional, aunque el uso que le queremos aportar en el TFG es utilizarlo como elemento para producir H_2 de aplicación industrial [6]. Los ensayos experimentales los llevaremos a pequeña escala, haciendo uso de las 2 técnicas experimentales anteriormente mencionadas, voltametrías cíclicas (CV) y crono-amperometrías.

Cada celda electroquímica se compone de los siguientes elementos:

- Un foto-cátodo: Formado por materiales semiconductores depositados sobre un cristal de FTO, su propósito es que una vez esté inmerso en el electrolito, se produzca una excitación electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, transfiriéndose posteriormente dichos electrones al electrolito y produciéndose de esa forma una reacción de reducción, idealmente para la formación de H_2 . Para ello se le debe aplicar una diferencia de potencial desde el potencióstato.

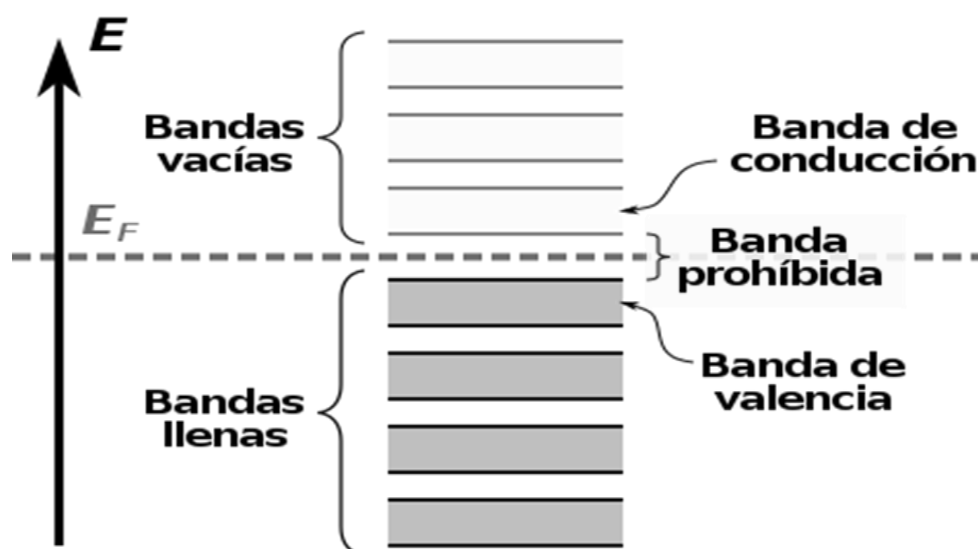
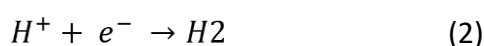
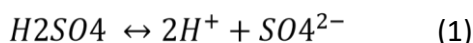


Figura 4 : Estructura de bandas para un material semiconductor

En apartados posteriores, se explicará la composición completa de este electrodo y el ordenamiento de sus capas.

- Un electrolito: Es un componente esencial en la celda foto-electroquímica, se trata de una disolución líquida que puede ser neutra, ácida o básica donde el electrodo quedará sumergido en ella. Actuará como aceptor de electrones una vez se ha producido la conducción sobre las diferentes capas en el foto-cátodo, en nuestro caso al ser un medio ácido (H_2SO_4 0.5M), en el electrolito de la celda se produce la siguiente reacción en serie:



- Un electrodo de referencia: Establecerá un voltaje de referencia a la que transcurrirá la reacción, formado por un filamento de un metal (plata) en contacto con un precipitado de AgCl, y este a su vez en contacto con una disolución concentrada de cloruro potásico, el llamado electrodo de Ag/AgCl. Cuyo potencial es 0.197V (según los datos de fabricante) respecto al electrodo estándar de hidrógeno
- Un contraelectrodo de grafito: Necesario para cerrar el circuito eléctrico, es donde se producirá la reacción anódica.
- Un simulador solar de arco de Xenon: Será el encargado de proporcionar la fuente de energía para la promoción de los electrones de una banda a otra, emitirá luz solar (intensidad, 1 sol (1 kW/m^2)) simulada que podrá ser absorbida

o no por las capas del electrodo dependiendo de la longitud de onda seleccionada.

- Alimentación de inerte: Consiste en introducir N_2 por un tubo que conecta la bombona de este compuesto con la celda, la finalidad es evitar la presencia de la reacción de reducción de oxígeno, la cual enmascararía nuestros resultados.

En la sección de instalaciones experimentales de los anexos, se recogen imágenes del esquema experimental de la celda completa.

1.2 Distribución de capas en el foto-cátodo

Con el objetivo de lograr una buena transferencia de carga y así producir el movimiento de los electrones, el electrodo debe de estar configurado en un orden determinado de capas, cada una con una función específica.

El cristal de FTO ya de por sí es conductor, pero solo en una de sus caras, por lo que depositaremos cada capa de material en la cara conductora de este cristal. A continuación, se preparará la capa aceptora de huecos, los cuales son fotogenerados en la capa activa y cuya finalidad es facilitar su transporte hacia el cristal de FTO. Se probarán 2 tipos de materiales: Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poliestireno sulfonato)(PEDOT:PSS) y óxido de níquel (NiO_x).

Sobre la capa aceptora de huecos, se depositará la capa activa, la cual consiste en un polímero hidrofóbico, poli 3-hexiltiofeno (P3HT) [10] sometido a un proceso de sustitución de disolvente, (ver Anexo II preparación de la capa activa) con el objetivo de lograr una procesabilidad en medio acuoso. La capa activa se encuentra formada por un polímero conjugado como material donador y un material aceptor (usaremos partículas de carbón dots) con alta capacidad de aceptar los electrones.[7]

En la capa por encima de la capa activa, se proyectará una película que actuará como transportador de los electrones arrancados de la capa activa, con el fin de favorecer la foto-actividad del dispositivo. Se han buscado y estudiado numerosas configuraciones de capas transportadoras de electrones para optimizar el electrodo de trabajo que más adelante en los resultados experimentales se mencionarán.

La última capa que se debe de aplicar al electrodo con el objetivo de favorecer el proceso de transmisión de electrones, es la capa catalítica. Desde el comienzo del trabajo y gracias a los avances en la investigación del CSIC, de las 3 variantes que se disponía para usar como materiales: Electrodeposición de MoS_2 [9], nano partículas de platino aplicadas en el spin coating y una disolución de platino 0.05M, esta última se

observó en los resultados experimentales que se obtenía una mayor corriente y por ende, una mayor actividad.

La disolución de platino 0.05M se empleará el día después al depósito de las anteriores capas en el electrodo (capa activa y capa aceptora de electrones). El procedimiento para aplicar la disolución de platino en el electrodo de trabajo es la electrodeposición, que ocurrirá en la celda electroquímica antes de realizar el experimento fotoelectroquímico con el potenciostato conectado.

Se realizarán 3 voltametrías cíclicas en oscuridad (con el recorrido de la luz obstruido), en un rango de -0.3V y 0.5V.

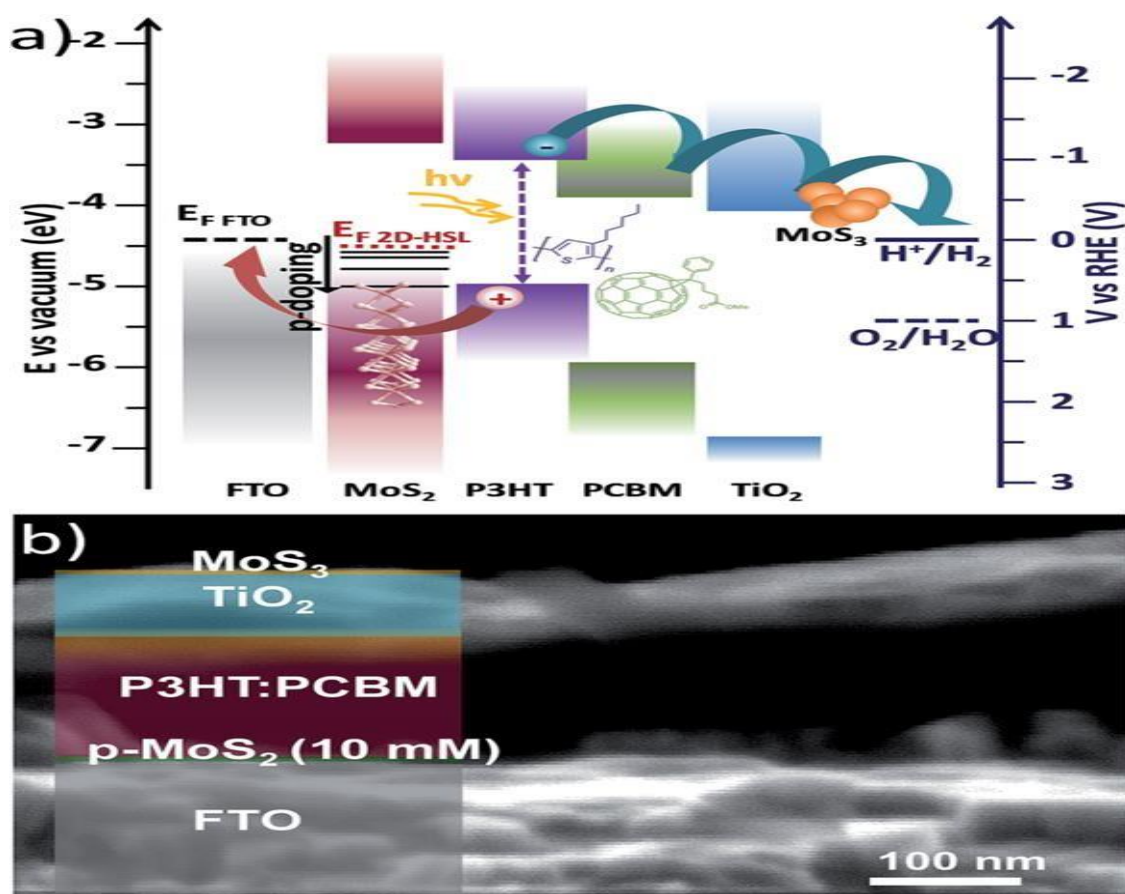


Figura 5: Configuración de capas en el electrodo y el recorrido del electrón transferido

1.3 Objetivo

El siguiente trabajo de fin de grado tiene un alto componente investigador, por lo que el principal objetivo del TFG es el de comparar y decidir cuáles son los principales materiales a emplear para conseguir los mejores resultados en foto corriente producida en la celda electroquímica.

La condición necesaria de configuración en el electrodo es primeramente utilizar de base un material foto activo (P3HT) que además sea procesable en agua, seguido de la combinación con otras capas sirviendo como ETL (capa transportadora de electrones) o HTL (capa transportadora de huecos)[10], esto dependiendo de los materiales a usar. Como materiales ETL, únicamente ensayaremos con un material (TiO_2) que será depositado sobre la capa activa usando diferentes métodos. En cambio, se hará uso de más experimentos con materiales que actúan como HTL, como comprobaremos con los resultados experimentales.

Se han potenciado algunos resultados experimentales gracias a optimizar partes del proceso experimental, por ejemplo:

- Introducir el cristal de FTO en un limpiador UV ozono (Ossila), para eliminar alguna materia orgánica que se pudiese haber formado en el cristal.
- Limpieza de los cristales de FTO con disolución piraña muy oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ concentrados), para mejorar su conductividad.
- Eliminación de la capa catalítica de platino debido a problemas de reproducibilidad entre capas.

2 Equipos de laboratorio

2.1 Spray Coater

El desarrollo de las nuevas tecnologías ha propiciado una mejora del tiempo en los procesos de deposición. En la actualidad, las empresas y asociaciones de investigación optan por usar una tecnología puntera para acelerar el proceso, las disoluciones creadas pueden ser pulverizadas con un pulverizador de alta precisión con el objetivo de crear capas de unos pocos nanómetros.

Se puede automatizar esta pulverización mediante un sistema electromecánico que consta de diferentes piezas mecánicas:

- **Placa térmica:** Colocaremos un material conductor térmico debajo de los electrodos y encima de la placa térmica para calentar el metal a una temperatura de 120 grados, los electrodos se colocan en paralelo unos juntos a otros y se pegan al metal con una cinta adhesiva, solo en la parte que no va a ser depositada el material.
- **Boquilla pulverizadora:** El orificio que disponen para proyectar el contenido del polímero conjugado (capa activa) en el electrodo, asistido por ultrasonidos y una corriente de aire comprimido, que permite crear gotas de pequeño tamaño y uniformes. Según Nadetech[11], pueden proporcionar un caudal entre 0,01 mL/min hasta 6 mL/min.
- **Sistemas de autocarga:** Las nanopartículas de P3HT con la presencia de carbón dots o no (depende del experimento), serán almacenadas en una jeringa de un tamaño de 10mL. Antes de encender y poner en funcionamiento el spray coater, ha de ser necesario la limpieza de la máquina por si queda alguna sustancia orgánica contaminante de experimentos anteriores. Para la limpieza, también se utilizará esta jeringa pero se inyectará agua destilada. A medida que van transcurriendo las pasadas de la capa activa sobre el electrodo, el sistema electro mecánico efectúa presión sobre la jeringa para agotar su contenido. Hay que tener en cuenta que hay que meter un contenido superior al necesario de cada experimento.

- Interfaz informático: Es un sistema automatizado y se cuenta con la ventaja de que se puede ajustar cualquier parámetro del spray coater, entre ellos, la frecuencia de pulverización, el número de pasadas horizontales a realizar a los electrodos, la distancia de la boquilla vertical a los electrodos, el posicionamiento de la muestra, etc...

Los parámetros fijos a ajustar para nuestro experimento son: 40 pasadas horizontales proyectadas en el electrodo, la distancia de la boquilla pulverizadora hasta el centro del primer electrodo que son 25 mm y el diámetro de la jeringa 17mm, muy a tener en cuenta que usamos una jeringa de 10mL para el almacenamiento del contenido de la capa activa, disminuimos el diámetro de salida para que la pulverización se efectúe a una mayor presión y favorecer así el proceso.

2.2 Spin coater

El spin coater o también llamado recubrimiento por rotación [12] se ha estado aplicando estos años atrás para el recubrimiento de electrodos con películas delgadas.

El procedimiento de deposición de la película es el siguiente: Una vez se ha aplicado la capa activa de las nanopartículas en el electrodo y se ha dejado secar en la placa calefactora durante unos 15 minutos para eliminar cualquier solución líquida que haya podido quedar encima del electrodo, se coloca en el platillo del spin coater, en un hueco delimitado en forma de rectángulo.

Este dispositivo electromecánico también se encuentra automatizado, el platillo se acelera centrípetamente aplicando un par, el resultado que proporciona este movimiento es una distribución uniforme de la película (en nuestro caso TiO_2) desde el centro hacia los bordes, dejando una lámina delgada.

La selección de las rpm y el tiempo de centrifugación es efectuado por el usuario, para la deposición de TiO_2 los parámetros son 2000 r.p.m. y 20 segundos.

En la preparación de cada lote de electrodos que sintetizaremos por experimento, uno de ellos siempre estará formado por la capa activa, que denominaremos “blanco”, lo hacemos para tener siempre una referencia de la magnitud en las mejoras obtenidas con otros electrodos.

2.3 Reactor de cuarzo

Uno de los procedimientos para mejorar los resultados de transferencia de electrones y transporte de carga en la celda foto-electroquímica es la de aplicar un tratamiento térmico a los electrodos. Una vez se le ha aplicado a los electrodos la capa activa de la película de polímero en el spray coater y la capa aceptora de electrones, se introduce el electrodo en un reactor de cuarzo horizontal. La funcionalidad de este reactor es la de calentar los electrodos hasta una temperatura que soporte sin degradarse la capa activa polimérica.

El reactor de cuarzo consta de:

- Un cristal transparente a la radiación del horno.
- Una guía que permite introducir el electrodo al centro del reactor (donde se ve por este cristal).
- Una bombona de N_2 para alimentar al reactor y se produzca la pirolisis.
- Un termopar que mide la temperatura del interior del reactor, tanto la temperatura como el tiempo de pirolisis es ajustado por el usuario.

La clave del tratamiento térmico es alcanzar y no superar la temperatura de fusión y controlar la atmosfera presente. El proceso debe ser anaerobio, para evitar la oxidación del polímero. La temperatura de calentamiento es de 250°C , la óptima para que supere la temperatura de fusión del polímero conjugado pero que no llegue a degradarse. El tiempo total de pirolisis rondará los 30 minutos.

Este tipo de tratamiento se efectuará en los electrodos antes o después de aplicar el TiO_2 por spin coating y después de depositar la película de capa activa. Se evaluará y comparará en las mediciones experimentales que orden de aplicación es más efectivo en temas de fotocorriente producida en la celda.

También existe otro método de calentamiento del electrodo para modificar su estructura y así observar si se mejora la actividad, consta de introducir los electrodos en una estufa en presencia de aire con el mismo tiempo de reacción que el reactor de cuarzo.

A la vista de los resultados experimentales, se terminará descartando el tratamiento térmico con aire, ya que proporciona una menor actividad foto-electroquímica.

3 Técnicas Experimentales

Para la medición y caracterización de los resultados en la celda, se han aplicado 3 técnicas de análisis:

→ Voltametría Cíclica (CV) RHE.

→ Voltametría ON-OFF

→ Amperometría

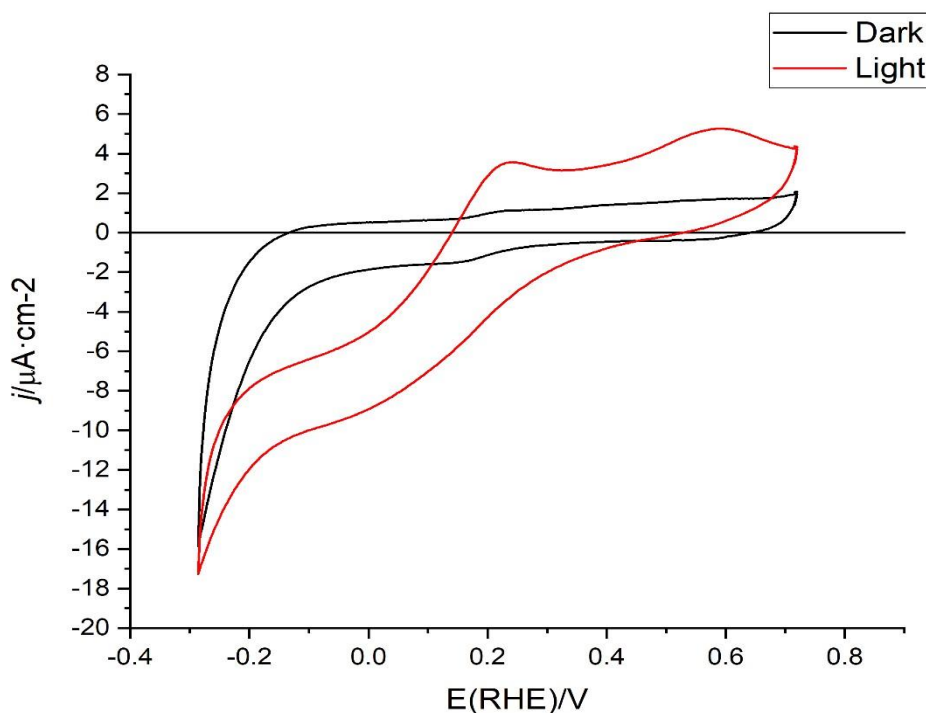
En cada una de ellas se deberá de proseguir con el mismo montaje , mientras se encuentra el potenciostato apagado, se conectan los diferentes cables que posee a los electrodos sumergidos en la celda.

3.1 Voltametría cíclica

En el estudio electroquímico de las celdas, la voltametría es una de las técnicas más comunes. Este método consiste en aplicar una diferencia de potencial a un electrodo de forma cíclica desde un extremo de potencial hasta otro (en nuestro caso este rango esta ya fijado, que va desde 0,7V a -0,3V), el ciclo sigue una velocidad de barrido de potencial (v) constante, medida de (V/s) [14], el cual es repetido 4 veces por experimento de electrodo.

Debido a las propiedades de semiconductor tipo-p que ofrece la capa activa de P3HT, debería de cumplir su función como foto-cátodo en la celda. Se debe observar en la voltametría cíclica que se obtiene una densidad de corriente negativa a los 0 V, esta fotocorriente “negativa” es originada por la disposición del electrodo de estudio que actúa como foto-cátodo en la celda. En cambio, la capa de óxido de titanio (TiO_2) actúa como semiconductor tipo-n y a la vez que ayuda a la transferencia electrónica, este tiende a comportarse como foto-ánodo, pudiendo reducir la densidad de corriente y pudiendo lograr hasta un comportamiento foto-anódico total en el electrodo (como veremos más adelante en el resultado experimental con nanopartículas amorfas de la gráfica 8).

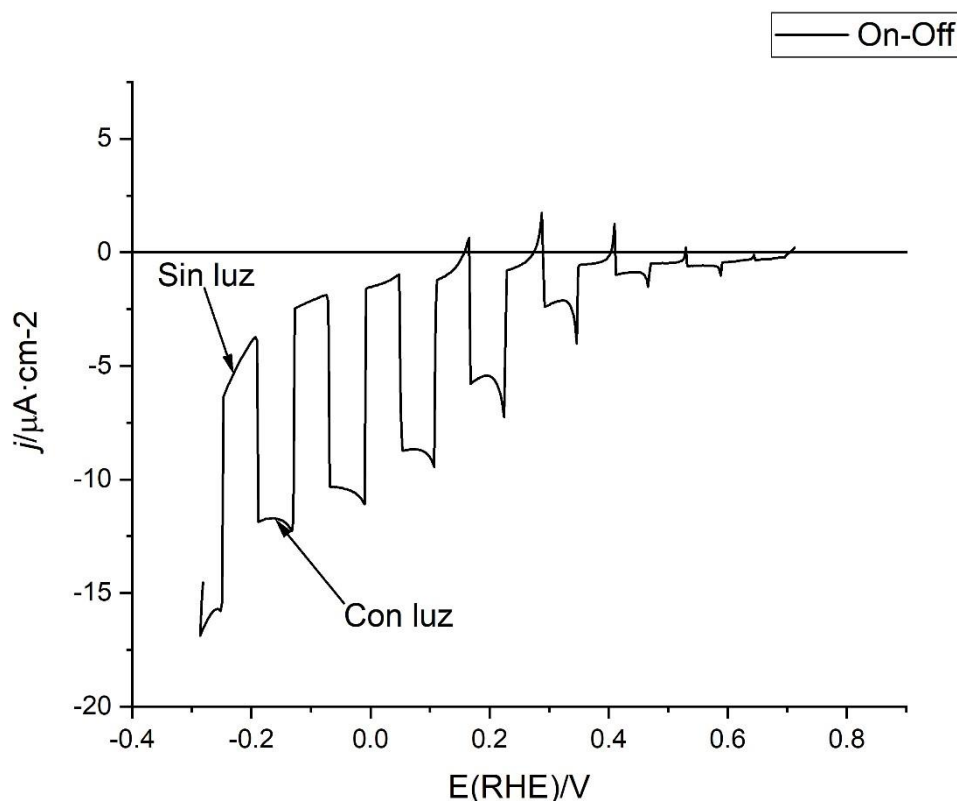
En la gráfica 1 se muestra una voltametría cíclica experimental para un ensayo de electrodo formado por la capa activa de P3HT y la película de TiO_2 tanto en condiciones de luz y oscuridad. Se ve claramente que con la incidencia de la luz la densidad de corriente es negativa a los 0 V.


 Gráfica 1: Voltametría Cíclica (OV) P3HT-TiO₂ al potencial de referencia de hidrógeno RHE

3.2 Voltametría ON-OFF

Esta alternativa es una variante de la voltametría cíclica, con la particularidad de que se produce únicamente un solo ciclo donde va incidiendo la luz cada 3 segundos (levantando el diafragma y volviéndolo a poner en el haz de luz de la lámpara).

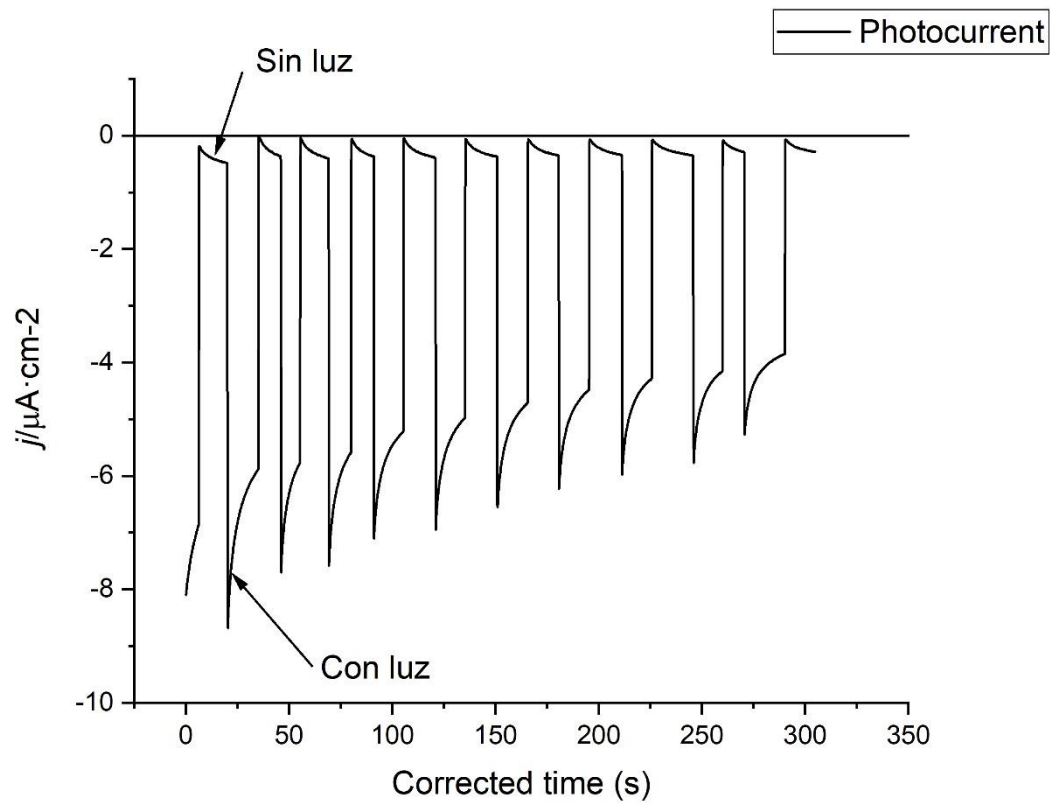
En la gráfica 2, se muestra una voltametría ON-OFF para el mismo experimento que la voltametría cíclica. Se consigue distinguir claramente la señal conseguida una vez incide la luz en el electrodo, produciéndose foto-corriente en la celda.


 Gráfica 2: Voltametría ON-OFF P3HT-TiO₂ al potencial de referencia de hidrógeno RHE

3.3 Crono-amperometría a 0V (RHE)

Este método experimental es el que más utilizaremos en la práctica a la hora de evaluar los resultados de cada ensayo de electrodo. Debido a que son unas medidas temporales de densidad de corriente y no de ciclos como pasaba en las técnicas anteriores, permite comparar las magnitudes de densidad de corriente una vez se ha estabilizado la señal, así pues, se irá introduciendo electrodo por electrodo en la celda y se pondrá en marcha la amperometría (300 segundos, con intervalos de 15 segundos de luz y 15 segundos de oscuridad).

En la gráfica 3, se recoge el ejemplo de amperometría obtenida para las mismas condiciones de experimento (capa activa + capa TiO₂).

Gráfica 3: Amperometría P3HT-TiO₂ al potencial de referencia de hidrógeno

4 Resultados experimentales

Una vez se ha finalizado la elaboración de cada configuración de electrodos, se procederá a comparar con ayuda del programa Origin los resultados experimentales. La celda está conectada a un potencióstato que con el programa AutoLab se encargará de recoger las medidas tanto de las voltametrías cíclicas como de las amperimetrías. Se discutirán que materiales y técnicas proporcionan una mayor foto corriente para la producción de hidrógeno en medio ácido. Como bien se ha mencionado antes:

- En las amperimetrías, el eje x hace referencia al tiempo (segundos) de cada experimento de electrodo, el eje y a la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) del fotocátodo.
- En las voltametrías cíclicas, el eje x hace referencia a la diferencia de voltaje entre el foto-cátodo y el de referencia (Voltios), el eje y a la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Para poder representar todos los resultados en una misma gráfica en origin y que no se superpongan uno sobre otros, se desfazarán en el eje y las densidades de corriente de las amperimetrías, pudiéndose medir y observar con claridad la magnitud de esta densidad de corriente en cada configuración y poder comparar los resultados.

4.1 Materiales HTL

La característica que otorgan este tipo de materiales dispersados como película líquida es que son transportadores de huecos a diferencia de los ETL que son transportadores de electrones, veremos 2 casos experimentales con electrodos configurados con este tipo de materiales:

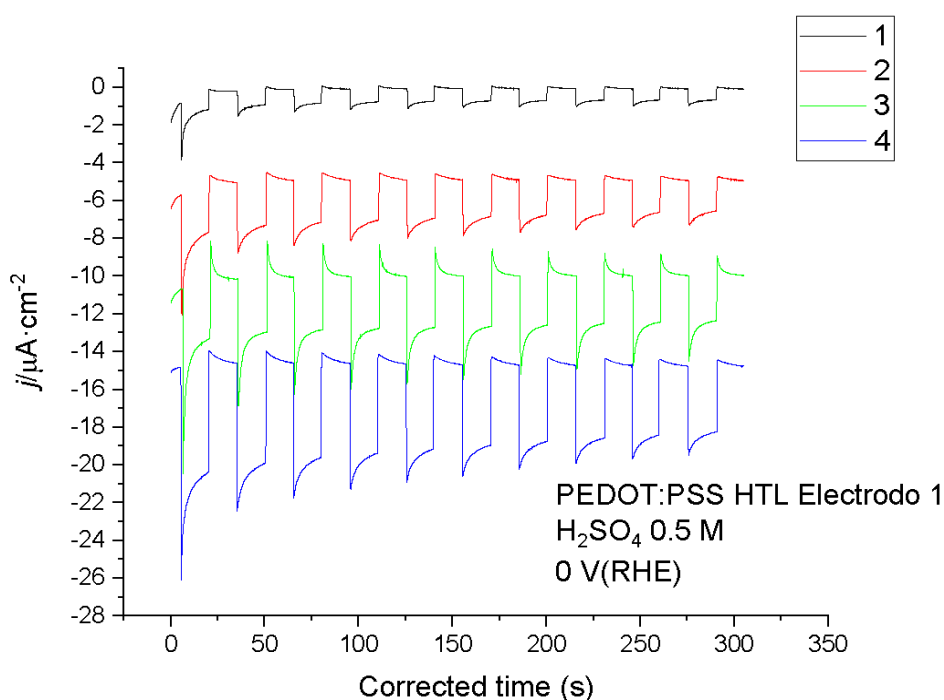
- PEDOT/PSS

Entre la cara conductora del cristal de FTO y la capa activa, se puede añadir una capa transportadora de huecos (HTL) con el objetivo de aumentar la separación de carga y, de esa forma, mejorar las propiedades electroquímicas del electrodo[17].

Uno de los 2 materiales que vamos a analizar su comportamiento foto electroquímico en esta entre capa es el polímero PEDOT/PSS, este mezcla de polímeros posee las características del primer párrafo, su estructura consta de iones cargados positivamente (PEDOT) y negativos (PSS), el PEDOT no es procesable en agua, en cambio el PSS si, actuando como estabilizador de la carga positiva en el PEDOT (anión

dopante), esto hace que el PEDOT sea procesable en agua, y pueda aumentar su conductividad y propiedades de transporte de carga. [21]

En la gráfica 4 de abajo, correspondiente a una crono-amperometría para diferentes ensayos y condiciones de elaboración de electrodo, se observa una mayor densidad de corriente en el electrodo 4 respecto a los demás. Electrodo 4 → (Capa PEDOT:PSS 5000rpm 60s. 120°C 15 min, 15s sumergido en etilenglicol + 15 segundos en MeOH. 40 capas esprayado P3HT placa a 120°C. TiO₂ en iPrOH 200 rpm 30 segundos, 2000r.p.m 45 segundos). En este experimento se puede observar una mejora de la corriente con la presencia de la capa PEDOT:PSS.



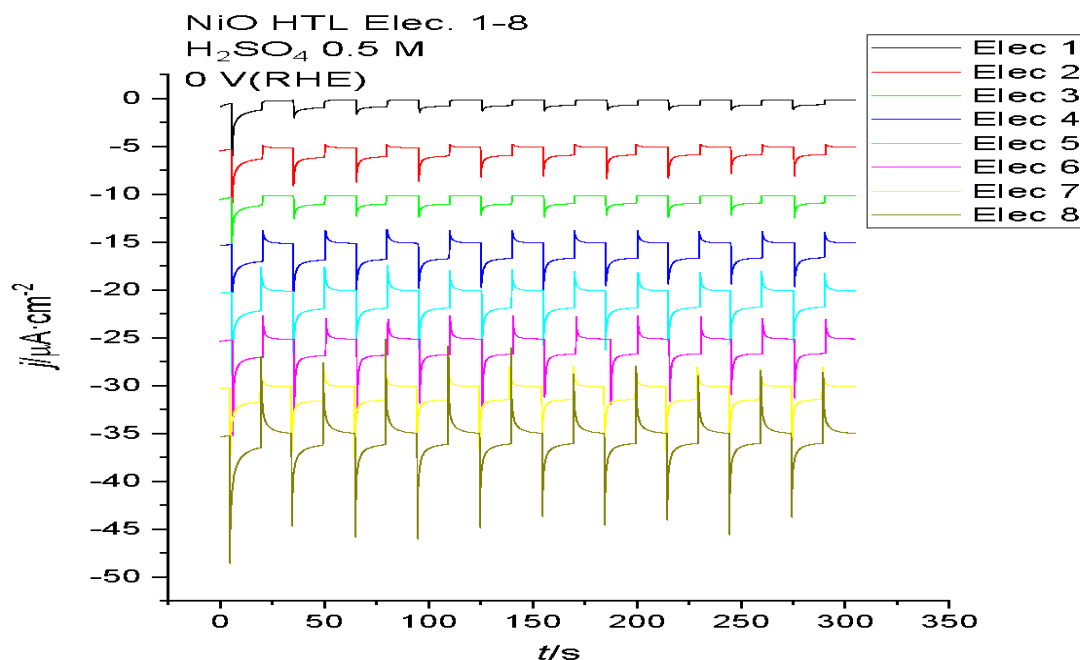
Gráfica 4: Mejora de la corriente al ir aplicando mayor cantidad de PEDOT/PSS

- NiO_x

Otro material de gran interés a tener en cuenta para valorar si se logra una mayor actividad en la producción de hidrógeno son los óxidos de níquel, al igual que el complejo de monómeros PEDOT/PSS, este compuesto se deposita entre el cristal de FTO y la capa activa. Se han medido los diferentes parámetros: Precursores de níquel, la presencia o no de etenolamina, la velocidad de rotación del Spin coater y posibilidad de tratamiento térmico.

A la vista de los resultados de la gráfica 5, concluimos que es un material que proporciona un extra de fotocorriente en el foto-cátodo de la celda a medida que se va concentrando más la solución (ver Anexo III→Apéndice apartado 2), la configuración de capas de los electrodos 6,7 y 8 es la misma, lo único que se cambia es la velocidad de revolución del electrodo en el spin coater donde la solución de NiO_x es depositada en el electrodo. La condición de operación que se va a variar es la cantidad de precursor de níquel.

El electrodo 5 consta de la siguiente elaboración→($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M (392mg) en 10mL de 2-metoxietanol. Con la adición de 100 μL de etanolamina, el tono de la solución cambia de un tono verde a uno azul marino. Después se recubre por rotación en el spin coater a 3500 r.p.m durante 30 segundos, seguido de una evaporación orgánica a 150°C en el horno durante 10 minutos y consecuentemente un tratamiento térmico en el reactor de cuarzo a 150°C durante 1 hora. Posteriormente se añade 1 μL de etanolamina extra a la solución de níquel). Este electrodo posee un mayor comportamiento foto-catódico respecto a los demás en la celda foto-electroquímica, la mayor diferencia en temas de procesamiento en el electrodo 5 se da en la modificación del contenido en etanolamina y que la evaporación orgánica se realiza en un tiempo de 1 hora. El haz de luz incidente desde la lámpara de xenón al foto-cátodo aumenta la densidad de corriente respecto a condiciones de oscuridad (haz de luz tapado con un diafragma).


 Gráfica 5: Efecto del NiO_x sobre el electrodo, mejorando la corriente

Los 2 materiales HTL probados cumplen con la función de mejorar la fotocorriente en el foto-cátodo, pero finalmente no se han utilizado en una configuración de electrodo completa (HTL-capa activa-capa ETL). Para algunas tandas de electrodos han presentado problemas en términos de reproducibilidad.

4.2 Materiales con efecto en la capa activa

- Carbon Dots

La aplicación de puntos cuánticos a base de carbono tiene un gran potencial industrial debido a que muestran propiedades ópticas y electrónicas de interés tecnológico debido a su confinamiento cuántico [15].

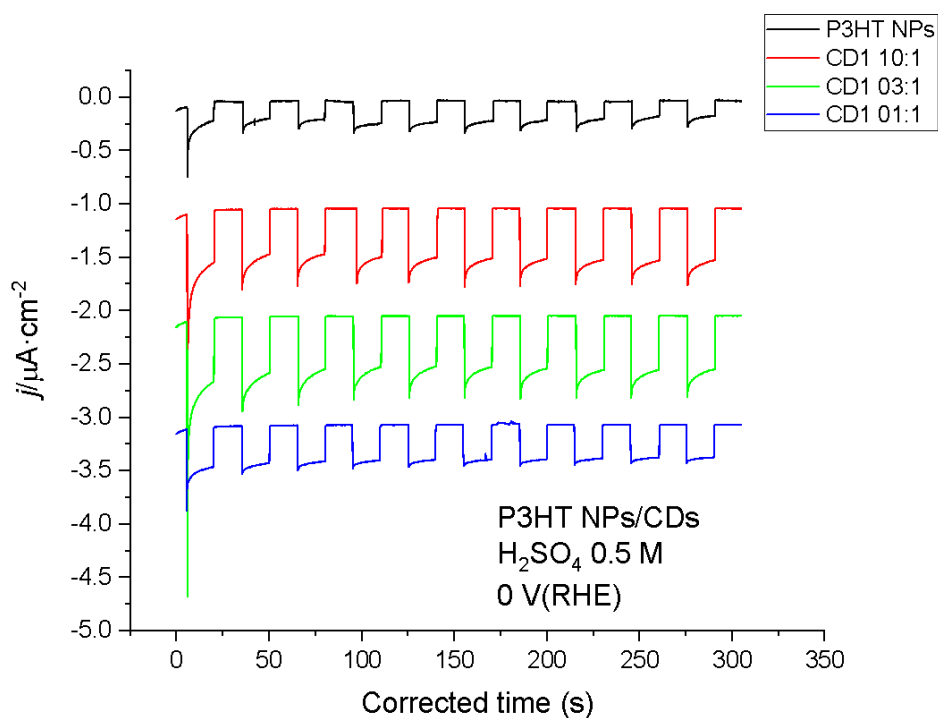
Los quantum carbon Dots (CDs) son nanopartículas que presentan magníficas propiedades luminiscentes, como aceptores de carga y elevada biocompatibilidad [16], están compuestas por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno pudiendo llegar a mejorar su comportamiento de fluorescencia cuando son dopadas con hetero átomos de nitrógeno [16].

En el contexto de este trabajo, usaremos 2 compuestos a sintetizar para formar carbon dots , el ácido cítrico y la etilendiamina, estos compuestos son producidos a partir de recursos renovables [17], por lo que son de gran interés en el futuro, aunque aún existe escasa literatura sobre este tipo de puntos cuánticos ya que se descubrieron en 2004.

El objetivo de usar estos carbon dots, es aprovechar sus propiedades ópticas y de transferencia de carga, para ver si en combinación con las nanopartículas de P3HT de la capa activa se encuentra una mayor respuesta en términos de fotocorriente que si solo se utilizase la capa con la nanopartículas de P3HT.

Se realiza el experimento en 3 electrodos con diferentes proporciones de carbon dots en cada uno (salvo la línea negra que solo posee nano partículas de P3HT únicamente), la gráfica 6 representa un ensayo experimental correspondiente a una amperimetría en medio ácido (H_2SO_4 0,5M), se puede corroborar a vista de los resultados que en proporción 3:1 (QCDs:P3HT)[18].

Se logra una mayor mayor foto-corriente producida (al haber una mayor magnitud de la señal luz-oscuridad), por lo que será en principio la combinación elegida.



Gráfica 6: Amperimetría de los 4 electrodos, 3 usando carbon dots

4.3 Efecto de la capa ETL

Cuando se ha seleccionado las mejores alternativas de las anteriores capas (HTL + capa activa), es decir, las que inducen una mayor foto-corriente con el menor gasto posible, es necesario que la estructura de la configuración del electrodo se apoye de una película cuya función sea portar los electrones promocionados por la capa activa.[18] Así pues, distinguiremos 3 alternativas para la capa ETL:

- Deposición de nanopartículas cristalizadas de TiO_2 usando spray coating.
- Deposición en baño químico sobre una solución 0.04M de TiCl_4 .
- Deposición del 1% de isopropóxido de titanio en isopropanol usando spin coating.

Se evaluará cuál de ellas se seleccionará en función de los resultados obtenidos.

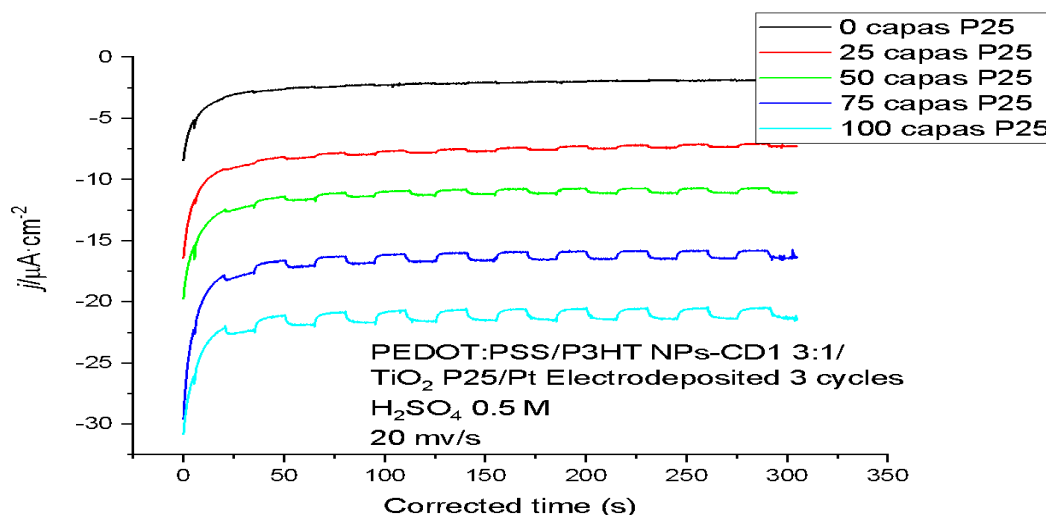
- Nano partículas de TiO_2 cristalinas (anatasa)

El procedimiento de aplicación de esta nueva capa sobre la activa es el siguiente: Una vez se ha secado cualquier resto orgánico que haya podido quedar después de aplicar la capa activa de P3HT en el spray coater, este dispositivo se limpia y se cargan las nanopartículas de este TiO_2 cristalino en la jeringa para realizar de nuevo un spray coating.[19]

Se configuran 5 electrodos siguiendo este orden de aplicación, la diferencia radica en que cada uno se le deposita un número determinado de capas de TiO_2 (parámetro ajustable en el spray coater → número de pasadas).

El orden de capas seguido en cada electrodo es: PEDOT/PSS como material HTL, la capa activa con la distribución 3:1 de CD's y P3HT y esta película ETL.

Se observa en la gráfica 7 que el comportamiento catódico del foto-cátodo brilla por su ausencia, esto es debido a que la capa ETL está actuando como fotocatalizador y presenta un comportamiento foto-anódico, en cambio la capa activa tiene un comportamiento foto-catódico, la presencia de la capa activa en conjunto con esta capa ETL es nula. La promoción de los electrones capa por capa es mínima y el aumento de densidad de corriente producida cuando se le va añadiendo capas en el spray coater es muy bajo, o incluso fotoanódico, por lo que se descartará este material ETL.

Gráfica 7: Respuesta amperimétrica de las nanopartículas amorfas de TiO₂

- Baño químico

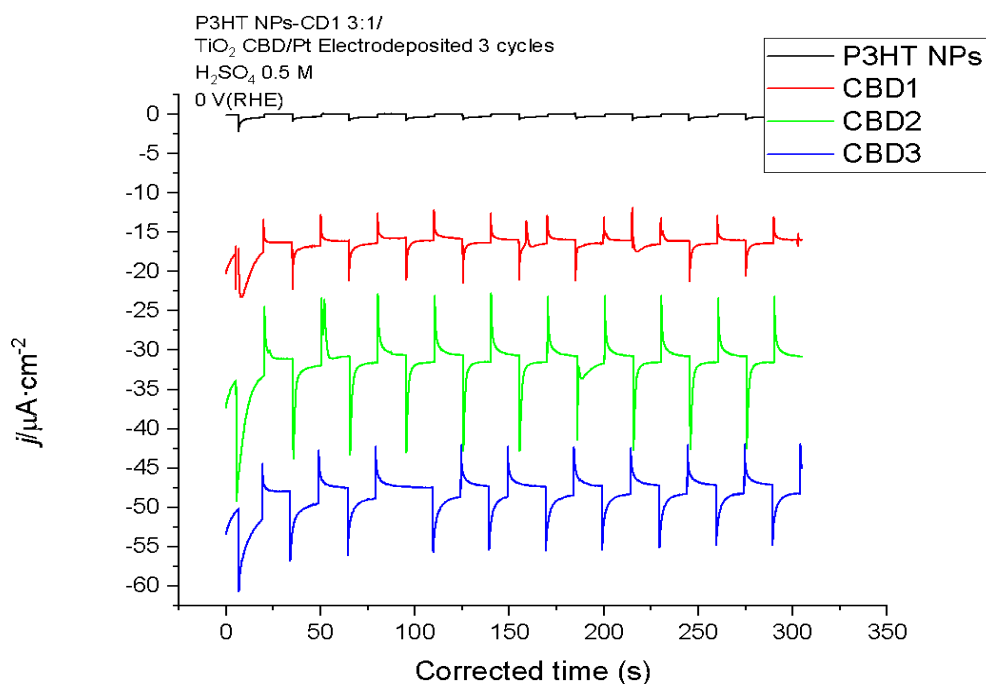
También llamado deposición por solución química, permite la creación de una película delgada utilizando una solución precursora acuosa [20].

Esta forma de deposición se realiza de una forma fiable, es una alternativa bastante económica y sus características de operación requieren poca infraestructura, con una temperatura inferior a la de ebullición del agua (100°C) [20].

En nuestro trabajo de investigación haremos uso de una disolución acuosa de TiCl₄ 0,04 M, los iones de este compuesto serán adsorbidos por el electrodo que actuará como sustrato sólido formando cristales pequeños, estos cristales son más útiles para esta aplicación, formando capas finas, induciendo una mayor actividad que las nanopartículas.

Como se puede ver en la gráfica 8, el baño químico proporciona una mejora en la respuesta de foto-corriente respecto al electrodo blanco, formado únicamente por la capa de nanopartículas de P3HT (línea negra). La enumeración 1,2 y 3 de la leyenda CBD (chemical bath deposition) corresponde a la cantidad de veces que se le ha realizado el baño químico.

Los picos que se originan en todos los electrodos del estudio experimental se deben a una transferencia de la carga de los cationes dificultada entre las capas, que no reflejan con una eficiencia del 100% la corriente real que se obtiene.

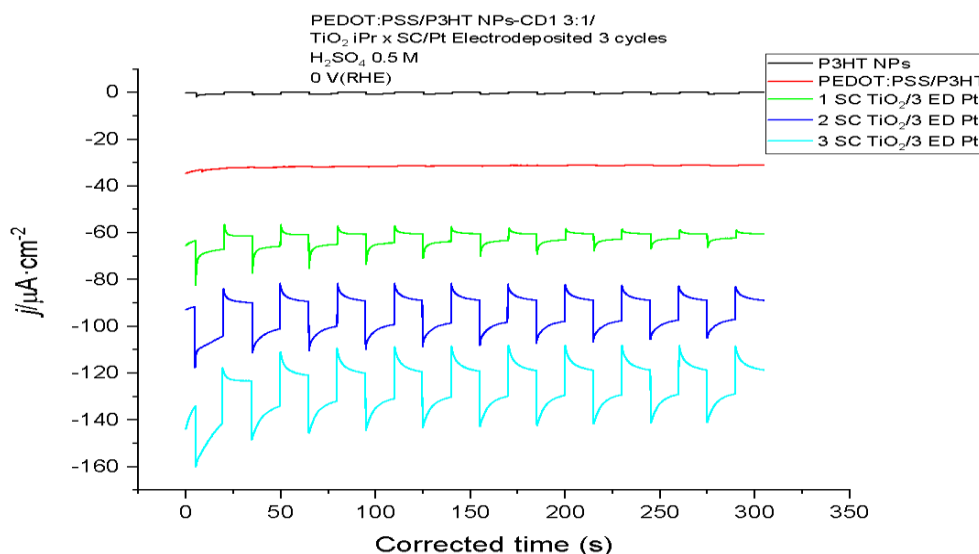


Gráfica 8: Mejora de la respuesta del baño químico frente a la capa sola de P3HT

- Deposición de la disolución de TiO₂ por spin-coating

Como bien se ha explicado en el apartado 2.2 de la memoria, esta disolución de TiO₂ se aplica en forma de película líquida por spin coating, esta forma de depositar la capa ETL es la más idónea en términos de conseguir una mayor respuesta fotoelectroquímica proporcionada por el electrodo en la celda, la forma en que se deposita esta disolución de dióxido de titanio sobre la capa activa del electrodo es mediante recubrimiento por rotación en el spin coater, en la gráfica 9 se comprueba que la fotocorriente aumenta con el número de películas depositadas por pasada de rotación en el spin coating, ya que se forma una película más fina y ello induce una mayor producción de H₂.

Esta alternativa de capa ETL es la que mejor funciona y mayor respuesta da en términos de densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), por lo que se seleccionará la disolución de TiO₂ como capa óptima portadora de electrones en la configuración final.



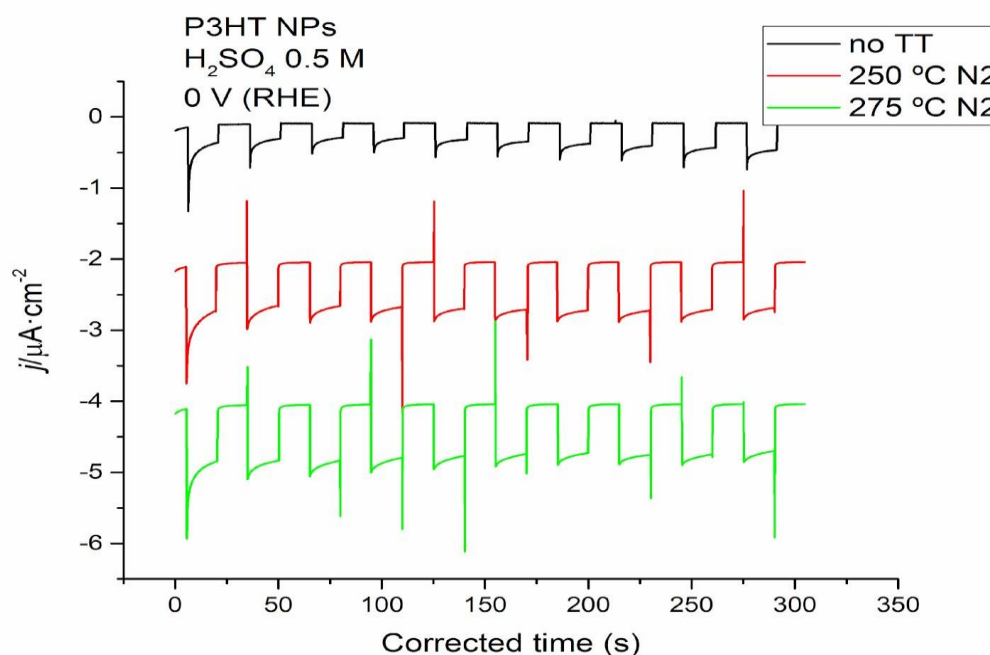
Gráfica 9: Deposición de 1% de Isopropóxido de titanio mediante spin coating

4.4 Tratamiento térmico

- Temperatura del reactor

La modificación de la estructura cristalina de las nano partículas de P3HT tiene una gran relevancia en la respuesta foto electroquímica del electrodo, esta alteración de la película se puede lograr por calentamiento usando un tratamiento térmico.

Bien, haciendo uso del reactor de cuarzo en atmósfera de nitrógeno, explicado su procedimiento en el punto 2.3 de la memoria, aplicaremos el ensayo a 3 electrodos para analizar cual de ellos presenta una mayor actividad catódica, el primero de ellos solamente estará compuesto por la capa activa (np's de P3HT + PEDOT/PSS), y los 2 restantes se introducirán en el reactor a una temperatura de 250°C y a 275°C.



Gráfica 10: Resultados de los 3 electrodos en el reactor de cuarzo y diferentes temperaturas

Comparando ambas temperaturas de los tratamientos térmicos en los resultados de la amperimetría, vemos que no tiene mucha influencia el aumentar la temperatura 25°C más, por lo que operaremos a 250°C (esta decisión tomada es para ahorrar costes de producción básicamente y evitar daños en el electrodo).

Si que existe una clara diferencia entre aplicar el tratamiento térmico en la capa activa o no, la corriente producida es mayor aplicando un tratamiento térmico, ya que la temperatura influye en mejorar el contacto eléctrico entre las partículas de P3HT[9]. como se aprecia en la gráfica 10.

- Atmósfera en N₂ o estufa en aire

Una vez se ha elegido la temperatura óptima para no producir una degradación de la estructura cristalina de la capa activa, se realiza un experimento con algunos de los electrodos con todas las capas superpuestas una sobre otra.

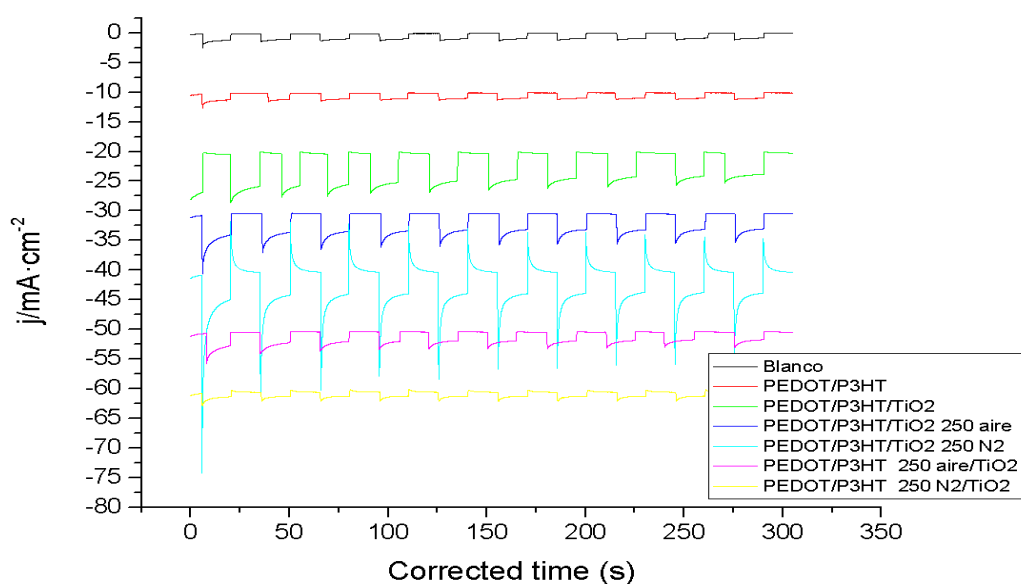
El experimento es el siguiente, de los 7 electrodos configurados, a 4 de ellos se les va a aplicar un tratamiento térmico pero cambiando el orden de aplicación de la capa ETL

y tratamiento térmico, es decir, a dos de ellos se les aplica antes el tratamiento térmico y después la disolución de TiO_2 y viceversa.

El orden de aplicación de las capas en este experimento es el siguiente (dependiendo de cada experimento en el electrodo, la capa ETL de TiO_2 se aplicará después de la capa activa o después del tratamiento térmico).

Capa activa + Capa ETL (3 pasadas de TiO_2 en el spin coater) + \leftrightarrow Tratamiento térmico.

Anteriormente, se ha mencionado el tratamiento térmico en aire usando una estufa, pero no se ha incidido en el procedimiento ya que no es un método que se obtienen mejores resultados que con el reactor de cuarzo (a la vista de los resultados de la gráfica 11). Si se comparan las 2 leyendas de la gráfica 11, de permutación de las capas TiO_2 y 250°C en N_2 (azul pastel y amarillo), hay una diferencia bastante notable en densidad de corriente obtenida, la incidencia del haz de luz de la lámpara es clara en el caso de la capa ETL seguida del tratamiento térmico, en el otro caso no.



Gráfica 11: Resultado con tratamientos térmicos y orden de aplicación de las capas ETL

5 Conclusión

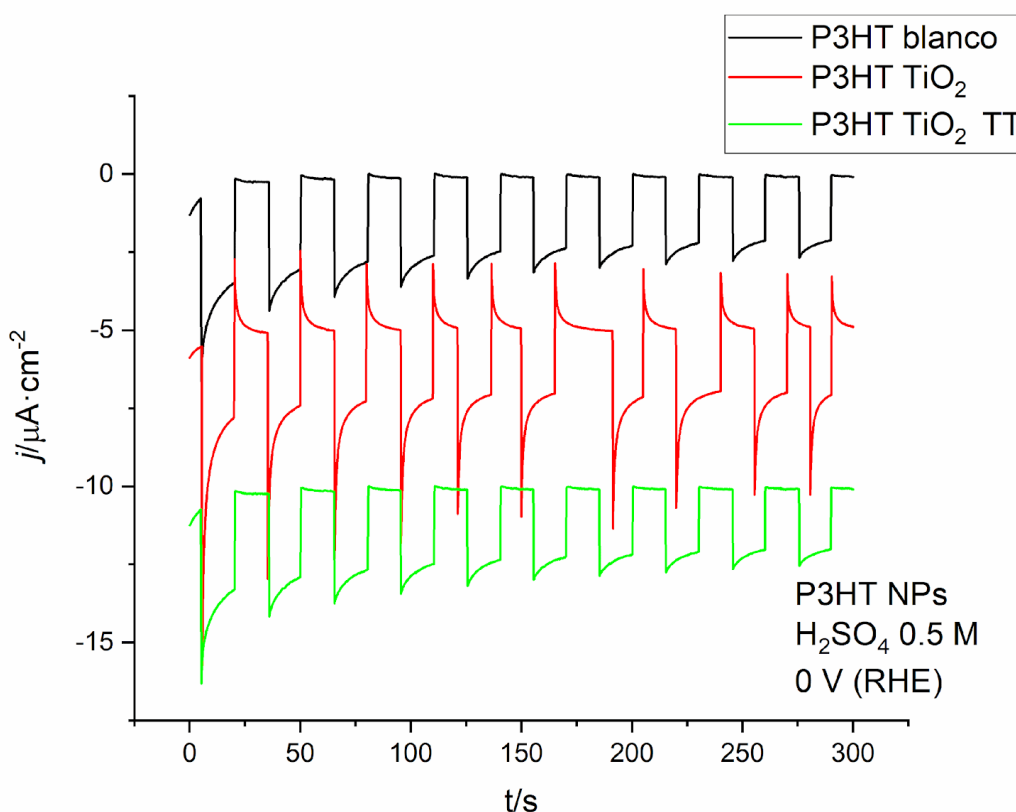
Este proyecto de fin de grado ha permitido sentar las bases sobre la elección de procedimientos experimentales y materiales en aplicación a un electrodo conductor, todo ello para la creación de las sucesivas capas que permita la procesabilidad en medio ácido y que tenga la capacidad de producir H_2 mediante el uso de una celda fotoelectroquímica.

Ha permitido descartar ideas teóricas sobre uso de materiales, polímeros, dispositivos que posiblemente en otros trabajos de investigación funcionen mejor debido a la configuración de materiales y/o electrodos empleados, pero que no es trasladable en nuestro caso. Por ejemplo la reproducibilidad entre tandas de electrodos de la capa HTL, que en unos experimentos mejoraba la fotocorriente del foto-cátodo pero por otro lado, había casos en los que no, llevando a no evaluar adecuadamente la actividad de la capa ETL. También la investigación ha llevado a centrarse más en la configuración de la capa ETL y prescindir por ejemplo de la capa catalizadora (platino) con el fin de abaratar costes y tiempo en la investigación, ya que desde un principio se presentó con problemas de reproducibilidad.

La resolución de todos los experimentos realizados ha establecido el orden de capas y materiales más eficiente en términos de proporcionar la mayor fotocorriente en la celda, componiéndose el electrodo final de:

1. Capa activa: P3HT Carbon Dot's en relación 1:3 dispersado en el spray coater.
2. Capa ETL: Disolución de TiO_2 depositado en el spin coater.

Lográndose la mayor optimización de dispositivos multicapa en términos de fotocorriente producida. En la gráfica 12, la señal azul marino corresponde a la mejor configuración lograda en este trabajo de fin de grado, formado por las materiales mencionados arriba.

Gráfica 12: Configuración optimizada PEDOT/P3HT TiO₂

Realizando una comparativa de los anteriores experimentos, se recogen que configuraciones y materiales han experimentado una mayor producción de foto-corriente producida, haciendo un breve resumen de las leyendas de la gráfica 13:

- EXPERIMENTO 1 (barra azul claro): Material funcionando como HTL→PEDOT/PSS con nanopartículas de P3HT depositado en el spray coater (capa activa) + TiO₂ en isopropanol (capa aceptora de electrones).
- EXPERIMENTO 2 (barra naranja) : Material HTL →NiO_x con nanopartículas de P3HT (capa activa) + tratamiento térmico en reactor de cuarzo.
- EXPERIMENTO 3 (barra gris): Material funcionando como HTL→Puntos cuánticos de carbono (carbon dots) depositados sobre las nanopartículas de P3HT en el spray coater (capa activa).

- EXPERIMENTO 4 (**barra amarilla**): PEDOT/PSS + Carbon Dots en proporción (3:1) con el P3HT en el spray coater (capa activa) + **nanopartículas de TiO₂ cristalinas** en el spray coater (capa aceptora de electrones funcionando como ETL).
- EXPERIMENTO 5 (**barra azul marino**): Carbon Dots en proporción (3:1) con el P3HT depositado en spray coater (capa activa) + disolución líquida de TiO₂ en isopropanol en el spin coater (capa aceptora de electrones) introducida en **baño químico**.
- EXPERIMENTO 6 (**barra verde**): Carbon Dots en proporción (3:1) con el P3HT depositado por spray coater (capa activa) + **disolución líquida de TiO₂** en isopropanol en el spin coater (capa aceptora de electrones).

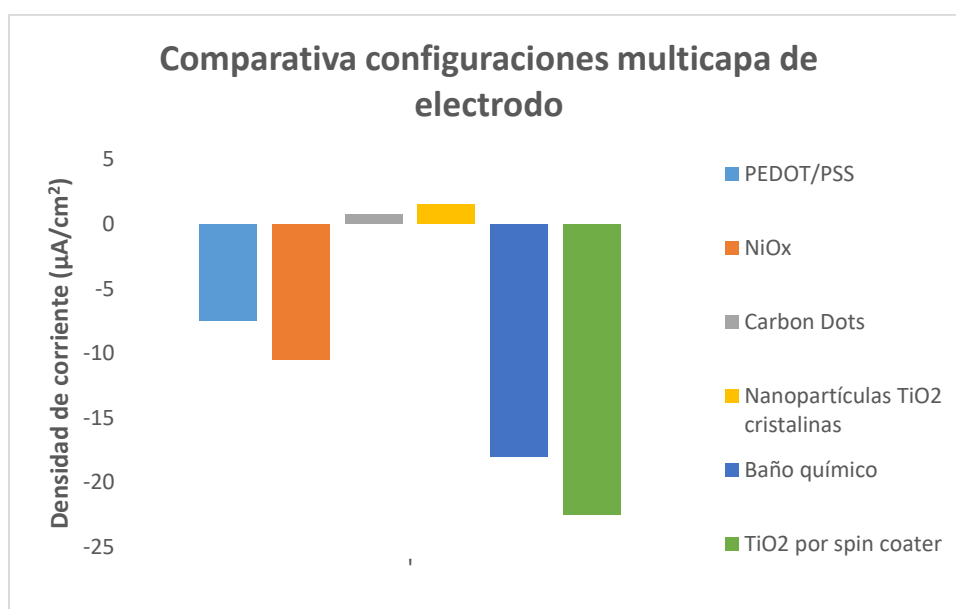


Figura 6: Corrientes producidas en la celda por combinación de materiales en el electrodo

6 Objetivos futuros

De los ensayos a escala de laboratorio obtenidos en el trabajo fin de grado, se puede concluir en que de momento los resultados de investigación están bastante alejados en términos de H_2 producido, por lo que aún no hay posibilidad de trasladar el proceso a escala industrial. Mi estancia en el centro ha permitido sentar las bases de que capas son las más óptimas para obtener una mayor foto-corriente en la celda (sobre todo se ha centrado el trabajo en la capa aceptora de electrones).

Los principales objetivos que se proponen para los siguientes estudiantes y/o investigadores que se adentren en el proyecto son:

- **Realizar caracterizaciones fisicoquímicas. (UV-visible, electroscopio...)**
- **Solucionar los problemas de reproducibilidad en electrodos.**
- **Aumentar la foto-corriente en la celda:** Introduciendo y/o variando los materiales que forman las películas.
- **Lograr la integración de la capa catalítica:** Con el objetivo de acelerar el proceso de transferencia electrónica hacia el electrolito y que no se produzca reproducibilidad entre tandas de electrodos.
- **Traducir los resultados y comprobar la viabilidad a escala industrial.**



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

7. Bibliografía

- [1] Sergi Alcalde, National Geographic, “Ventajas e inconvenientes del hidrógeno como combustible alternativo.”, 2023.
- [2] Energia.gob, Vicepresidencia tercera del gobierno, Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, “políticas legislación”, 2023.
- [3] Ynicom Energy, “El futuro del hidrógeno verde”, 2023
- [4] *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 9, 9002–9009
- [5] Rosa Fernández, “Hidrógeno: escala del precio de la producción por tipo”, 2022
- [6] M Olmo R Nave, “Teoría de bandas en sólidos”, 2013
- [7] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature* 238,37 (1972).
- [8] B O' Regan and M. Grätzel, “A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films”, *Nature* 353, 737 (1991).
- [9] Sebastiano Bellani, Leyla Najafi, Andrea Capasso, Antonio Esau Del Rio Castillo, Maria Rosa Antognazza, Francesco Bonaccorso. Few-layer MoS₂ flakes as a hole-selective layer for solutionprocessed hybrid organic hydrogen-evolving photocathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, Issue 9, 2017,
- [10] Emin Istif, Javier Hernández-Ferrer, Esteban P. Urriolabeitia, Anastasios Stergiou, Nikos Tagmatarchis, Giuseppe Fratta, Matthew J. Large, Alan B. Dalton, Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser. Conjugated Polymer Nanoparticle-Graphene Oxide Charge-Transfer Complexes. *Advanced functional materials*, Volume 28, 2018,

- [11] Nadetech Innovations “Spray Coater functionality” ,2023
- [12] Francisco Simón García, David Sales Lerida, Sergio Ignacio Molina Rubio. “Equipo para la fabricación de láminas delgadas mediante el proceso de recubrimiento por rotación” Universidad de Cádiz, 2023
- [13] Zhennan Han, Junrong Yue, Chao Wang, Xi Zeng, Jian Yu, Fang Wang, Yu Guan, Xueking Liu, Fu Ding, Liangliang Fu, Xin Jia, Xingfei Song, Dingrong Bai, Guangwen Xu. Micro reactors for measurement and analysis of thermochemical gas-solid reactions. Resources Chemicals and Materials. Volume 1, Issue 2, 2022, Pages 152-166.
- [14] Manuel Prieto Lobato, “Diseño de materiales de carbon bioderivados. Aplicación como electrodos en condensadores electroquímicos”, Trabajo de fin de Máster, Universidad politécnica de Madrid, 2019.
- [15] Andrea Rivera-Álvarez, Arianna Quesada-Ramírez, José Vega-Baudrit, Sergio A. Paniagua . Síntesis, propiedades y aplicaciones de puntos cuánticos a base de carbono. 2020 .
- [16] Lorenzo Vallan, Esteban P. Urriolabeitia, Fernando Ruipérez, Jon M. Matxain, Ruben CantonVitoria, Nikos Tagmatarchis, Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser. Supramolecular-enhanced charge transfer within entangled polyamide chains as the origin of the universal blue fluorescence of polymer carbon dots. 2018,
- [17] Nuttha Ariyasajjamongkol, Katesara Phasuksom, Nophawan Paradee , Anuvat Sirivat. Negative current response of non-enzymatic glucose sensor based on pure PEDOT:PSS conductive polymer. Volume 297, 2023.
- [18] Javier Hernández-Ferrer, Eduardo Colom, Clara Carrera, Alejandro Galán-González, Ana M. Benito, Wolfgang K. Maser *Water Processable P3HT Nanoparticle/carbon nanomaterial hybrids as active phase in photocathodes for hydrogen production. Heteronanocarb 23, Benasque, España.*

[19] Venkatraman Madurai Ramakrishnan, G.Rajesh, P. Selvakumar, M.Flores, N.Muthukumarasamy, Dhayalan Velauthapillai, Nguyen Thuy Lan Chi, Arivalagan Pugazhendhi. TiO_2 /AgO composites by one step photo reduction technique as electron transport layers (ETL) for dye-sensitized solar cells. Volume 305, 2022. 134953.

[20] L.Cano-Casanova, A.Ansón-Casaos, J.Hernández-Ferrer, A.M.Benito, W.K.Maser, M.A.Lillo Ródenas, and M.C.Román-Martínez. Surface-Enriched Boron-Doped TiO_2 nanoparticles as photocatalysts for propene oxidation. ACS Appl. Nano Mater. 2022, 5, 9, 12527-12539.

[21] Halima Benathmane, Hamza Belhadj, Mohamed Guemmez, Amor Azizi, "Effect of bath temperature on the efficiency and properties of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnS}/\text{ZnO}$ heterojunctions thin film prepared by electrodeposition and chemical bath deposition methods" Optical Materials, Volume 148, 2024, 114842.