



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo de fin de grado

Optimización de dispositivos multicapa para la producción  
foto electroquímica de hidrógeno

### **Anexo I: Instalaciones experimentales**

Autor

Juan Ignacio Ruiz Irizar

Directores

Javier Hernández Ferrer

Wolfgang Maser

Grado en ingeniería química

Escuela de ingeniería y arquitectura

Febrero 2024

## INDICE

1. Spray Coater .....	1
1.1    Resultado experimental en el electrodo .....	2
2. Spin Coater .....	2
3. Reactor de cuarzo.....	3
3.1 Sistema de alimentación de N2 y cubierta del reactor .....	3
3.2 Reactor .....	5
4. Celda foto electroquímica .....	6



## 1. Spray Coater

La deposición de la película de capa activa (P3HT + THF) en el cristal de FTO se realizará en el dispositivo de la siguiente imagen, donde se podrá monitorizar con el programa “NP-spray coater” los parámetros mencionados en el apartado 2.1 de la memoria.



*Figura 1: Dispositivo electro-mecánico ND-SP spray coater*

### 1.1 Aspecto final del electrodo con la capa activa

Al finalizar el procedimiento de deposición de la película de capa activa en el electrodo, este adquiere un color rojizo, propio de la disolución de polímeros en agua empleada (Figura 3).



Figura 2: Cristal FTO + capa activa



Figura 3: Dispersión final P3HT en agua

### 2. Spin Coater

Se ha llegado a la conclusión con los resultados de las alternativas de los ensayos experimentales que la que aporta una mayor fotocorriente en la celda es la disposición de la capa ETL de  $TiO_2$  en el spin coater, la figura 4 muestra la instalación experimental, con el platillo que contiene una pequeña abertura en el para introducir el electrodo, la pantalla de monitoreo de los parámetros y la tapadera.



**Figura 4: Spin coater**

### 3. Reactor de cuarzo

#### 3.1 Sistema de alimentación de N2 y cubierta del reactor

Debido a las condiciones de operación, es necesario introducir una atmósfera de N2 a 250ºC dentro del reactor, logrando una descomposición química del electrodo y un tratamiento térmico en el mismo, cambiando su color de rojizo a amarillento.

El reactor de cuarzo se introducirá en la cubierta blanca de lana de vidrio, el flujo N2 se irá usando un controlador de flujo a la entrada y un borboteador a la salida, para asegurarnos de que el gas hace correctamente todo el recorrido.



**Figura 5: Sistema experimental completo para el tratamiento térmico**

### 3.2 Reactor

La geometría y aspecto del reactor de cuarzo una vez realizado el tratamiento es el de la siguiente figura.

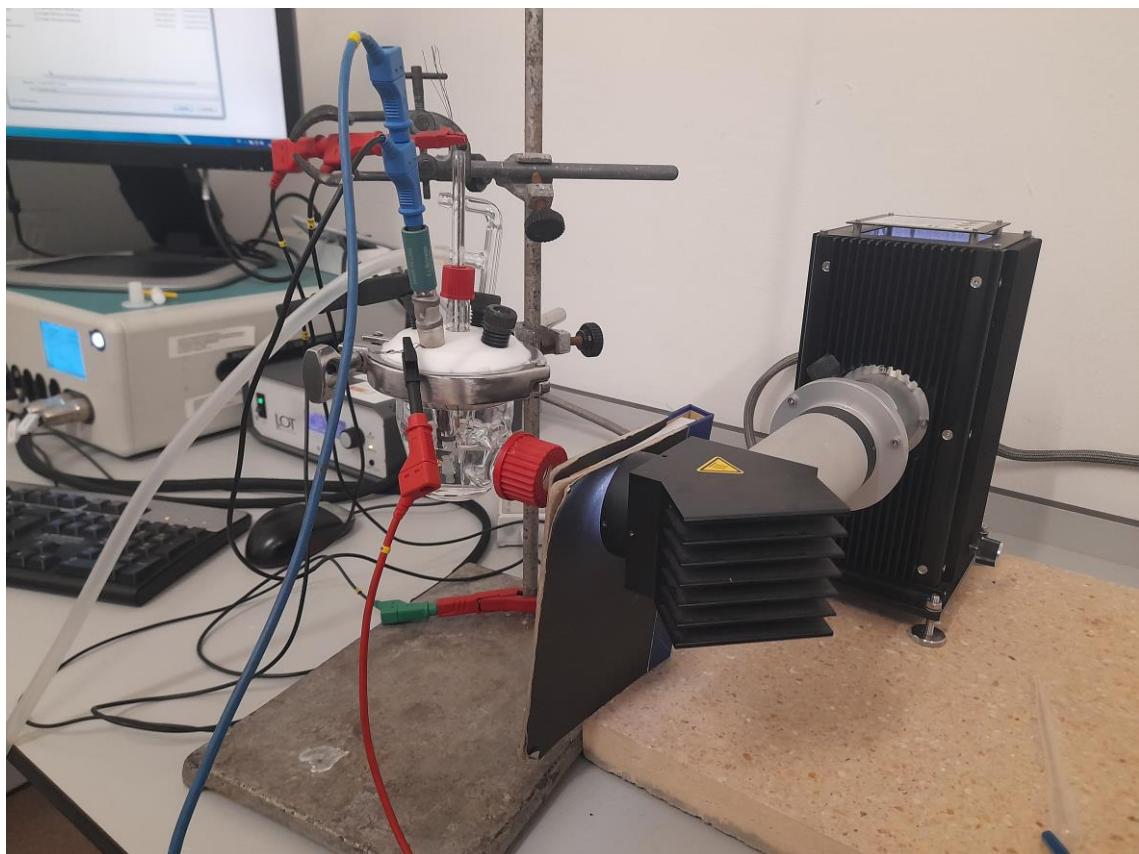


**Figura 6: Reactor de cuarzo**

#### 4. Celda foto electroquímica

Una vez se han optimizado todas las capas , los resultados deben ser medidos en una celda electroquímica, con la ayuda de una lámpara de xenón y un potenciómetro.

Las siguientes imágenes recogen todos los dispositivos a utilizar en los ensayos experimentales.



**Figura 7: Montaje de la celda electroquímica + Lámpara de xenón**



Figura 8: Potenciómetro para el aporte de diferencia de potencial a la celda





**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo de fin de grado

Optimización de dispositivos multicapa para la producción  
foto electroquímica de hidrógeno

### **Anexo II: Materiales**

Autor

Juan Ignacio Ruiz Irizar

Directores

Javier Hernández Ferrer

Wolfgang Maser

Grado en ingeniería química

Escuela de ingeniería y arquitectura

Febrero 2024

## INDICE

1.) Preparación de la capa foto activa.....	1
2.) Preparación de la capa ETL.....	2



## 1. Preparación de la capa foto activa

A la hora de obtener la síntesis de la capa activa del electrodo que actuará como photocátodo en la celda, hay que tener en cuenta que el P3HT es un polímero hidrofóbico y por ende no es procesable en agua.

Entonces, hay una necesidad de acoplar este polímero con otro para que se logre esta procesabilidad, por ello, se hará uso del disolvente THF (tetrahidrofurano) para combinarlo con el P3HT.

El proceso es el siguiente: El P3HT es disuelto en proporción 1 (mg/mL) en tetrahidrofurano (THF) y se deja toda la noche en un agitador a temperatura ambiente. Al día siguiente, la solución es calentada ligeramente a 35°C hasta que el color cambia y pasa de un tono rojizo a un tono anaranjado provocado por la disolución total del polímero. Para conseguir las nano partículas de P3HT, es extremadamente importante inyectar rápidamente 1mL del complejo P3HT-THF en 10mL de agua desionizada.

El resultado que se muestra en análisis microscópicos es que efectivamente, el P3HT ha precipitado desde la fase continua (agua desionizada), formándose nano partículas muy estables en suspensión.

Para eliminar el disolvente orgánico, el vial que contiene esta disolución es calentado a una temperatura de 45°C hasta que observemos que el THF es removido de la disolución y se vuelve estable.

Pasado el tiempo, las nano partículas de P3HT ya se han formado por completo y presentan un tamaño entre 50-200 nm, el contenido será llevado al spray coater para su depósito en el cristal del electrodo y formación de la capa activa de electrones.

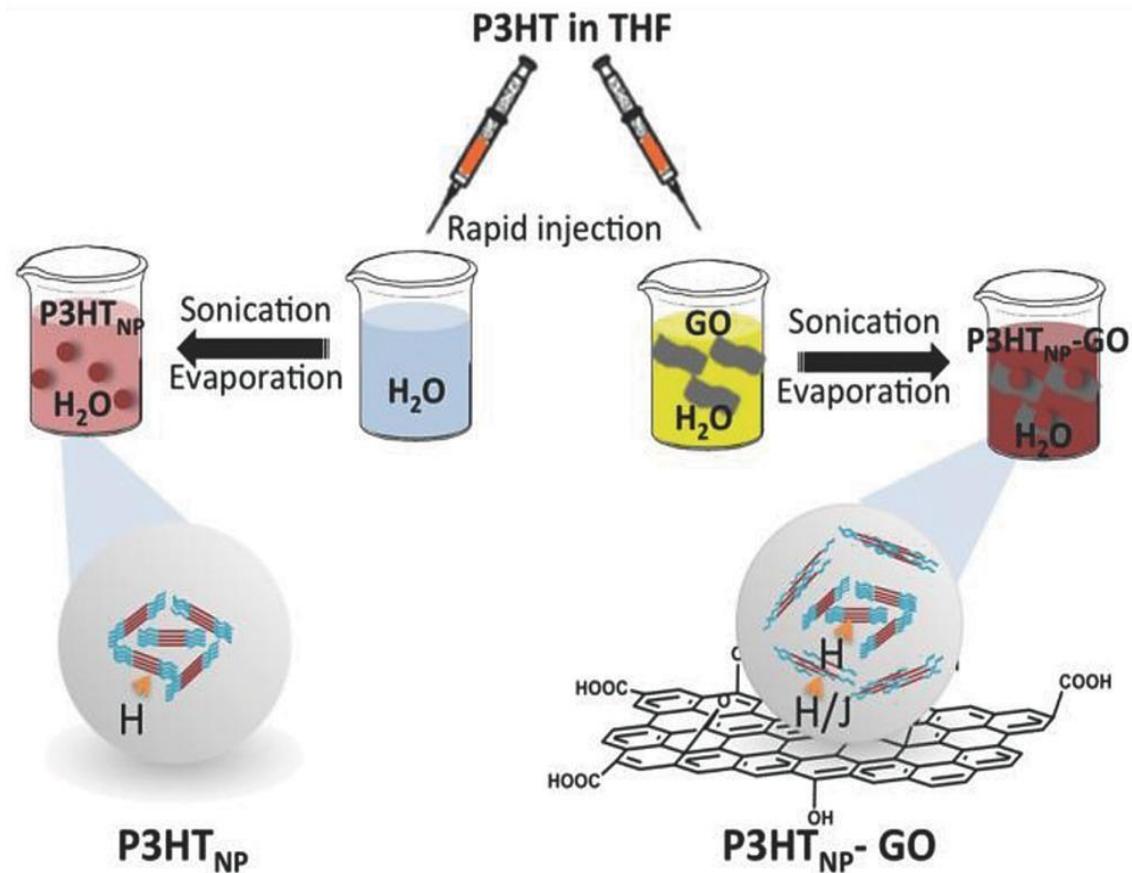


Figura 1: Polimerización por reprecipitación de la mezcla P3HT en THF en agua desionizada (figura izquierda)

referencia [9] de la memoria

## 2. Preparación de la capa ETL

La elaboración de coloides de  $TiO_2$  se puede realizar de manera efectiva a través de un proceso llamado hidrólisis, consiste en una reacción química del agua con una sustancia. Entre las sustancias que pueden sufrir esta reacción se encuentran numerosas sales, que al ser disueltas en agua, sus iones constituyentes se combinan con los iones hidronio  $H_3O^+$  o bien con los iones hidróxido  $OH^-$  o ambos.

La reacción química de hidrólisis se representa por la siguiente ecuación:



Donde R es un grupo etilo. Cuando se forma el hidróxido de titanio (IV), es necesario realizar un tratamiento de condensación para formar el óxido de titanio, la

condensación es el proceso que se aplica en las industrias químicas o refinerías para pasar el agua de estado gaseoso a estado líquido.

La reacción de condensación va en serie con la de hidrólisis y es la siguiente:



En nuestro caso, se empleará una solución de isopropóxido de titanio en agua, se realizará la hidrólisis utilizando 5mL de este compuesto y 250mL de agua destilada, de tal manera que se encontrará al 2% en la disolución, luego se condensará en unas condiciones entre 60-70 °C durante 18-20 horas.

A esta mezcla se le añadirán unas cuantas zeolitas sólidas en el Erlenmeyer, son minerales microporosos que tienen la capacidad de retención del agua, con el objetivo impedir la hidrólisis del  $TiO_2$  en la disolución precursora, así como mejorar su adherencia en el electrodo y formar la capa.





**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo de fin de grado

Optimización de dispositivos multicapa para la producción

foto electroquímica de hidrógeno

### **Anexo III: APENDICE**

Autor

Juan Ignacio Ruiz Irizar

Directores

Javier Hernández Ferrer

Wolfgang Maser

Grado en ingeniería química

Escuela de ingeniería y arquitectura

Febrero 2024

## INDICE

- |  |   |
|--|---|
| 1.)Foto-cátodo con PEDOT como capa HTL.....          | 1 |
| 2.)Foto-cátodo con $\text{NiO}_x$ como capa HTL..... | 2 |



## 1. Foto-cátodo con PEDOT como capa HTL

En la gráfica 2 de la memoria se recogen los resultados experimentales de 4 electrodos, cada uno de ellos se le ha aplicado un procedimiento experimental idéntico pero con diferentes datos.

Así pues, la enumeración 1,2,3 y 4 de la gráfica 2 corresponden a estas variaciones en el método de preparación respectivamente:

- 1.** Capa PEDOT:PSS 2000 rpm 60s. 120ºC 15 min. 40 capas esprayado P3HT placa a 120ºC. TiO<sub>2</sub> en iPrOH 200 rpm 30s-2000 30s. Suspensión nano Pt 200 rpm 30s-2000 30s (la capa no se adhiere bien)
- 2.** Capa PEDOT:PSS 2000 rpm 60s. 120ºC 15 min. 15 s sumergido en etilenglicol+15 segundos en MeOH. 40 capas esprayado P3HT placa a 120ºC. TiO<sub>2</sub> en iPrOH 200 rpm 30s-2000 30s. Suspensión nano Pt (50% en metoxietanol 2 ml + 10 mL acetilacetona) 200 rpm 30s-2000 15s.
- 3.** Capa PEDOT:PSS 5000 rpm 60s. 120ºC 15 min. 15 s sumergido en etilenglicol+15 segundos en MeOH. 40 capas esprayado P3HT placa a 120ºC. TiO<sub>2</sub> en iPrOH 200 rpm 30s-2000 30s. Suspensión nano Pt (50% en metoxietanol 2 ml + 10 mL acetilacetona) 200 rpm 30s-2000 30s.
- 4.** Capa PEDOT:PSS 5000 rpm 60s. 120ºC 15 min. 15 s sumergido en etilenglicol+15 segundos en MeOH. 40 capas esprayado P3HT placa a 120ºC. TiO<sub>2</sub> en iPrOH 200 rpm 30s-2000 45s. Suspensión nano Pt (50% en metoxietanol 2 ml + 10 mL acetilacetona) 200 rpm 30s-2000 30s.

## 2. Foto-cátodo con $\text{NiO}_x$ como capa HTL

De la misma forma, el método experimental de preparación de los 8 electrodos de la gráfica 3 es diferente, variando en algunos aspectos.

Así pues, gracias a estudios aportados por científicos del CSIC, se han realizado los siguientes experimentos en cada electrodo:

1. Se añaden  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 M (392 mg) en 2-metoxietanol (10 mL) la solución precursora es recubierta por rotación en el spin coater a 3500 rpm durante 30 segundos, seguido de un tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos.
2. Se añaden  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 M (392 mg) en 2-metoxietanol (10 mL). Se añaden 100  $\mu\text{L}$  de etanolamina , esta adicción origina un cambio en el color de la solución de un tono verde a uno azul marino. Despues es recubierto por rotación a 3500 rpm durante 30 segundos, seguido por un tratamiento térmico a 400°C durante 30 minutos.
3. Se añaden  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 M (392 mg) en 2-metoxietanol (10 mL). Se añaden 100  $\mu\text{L}$  de etanolamina ,esta adicción origina un cambio en el color de la solución de un tono verde a uno azul marino. Despues es recubierto por rotación a 3500rpm durante 30 segundos, seguido de una evaporación orgánica a 150°C durante 10 minutos y consecuentemente un tratamiento térmico a 400°C durante 20 minutos.
4. Lo mismo que en el procedimiento 3 pero el tratamiento térmico se realiza a 150°C durante 1 hora.
5. Lo mismo que en el procedimiento 4 y además adiccionando 1 $\mu\text{L}$  de etanolamina a la solución de niquel.
6. Se añaden  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.95 M (276.3 mg) en 10 mL de 2-metoxietanol, la solución formada torna a un color verde oscuro. La solución es agitada durante 1 hora a 50°C. Posteriormente se añaden 10  $\mu\text{L}$  de acetilcetona a la solución de niquel, la solución formada es nuevamente agitada durante otra hora a la temperatura de la habitación.La solcución es recubierta por rotación a 3500 rpm durante 30 segundos, seguido de un tratamiento térmico a 150°C durante 1 hora.

7. Lo mismo que en el procedimiento 6, pero el recubrimiento por rotación se realiza a 5000 r.p.m.
  
8. Lo mismo que en el procedimiento 6, pero el recubrimiento por rotación se realiza a 5000 r.p.m.

