

HIDRÓGENO DESDE LA ENERGÍA SOLAR (CON ELECTROQUÍMICA) UNA REVISIÓN

HYDROGEN FROM SOLAR ENERGY (WITH ELECTROCHEMISTRY) A REVIEW

Jairo Márquez P^{*1}, Olga P. Márquez¹, Elkis Weinhold¹, Keyla Márquez²

Universidad de Los Andes, ¹Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Electroquímica, ²Facultad de Ingeniería, Núcleo Universitario Alberto Adriani . Mérida-5101-Venezuela
Jokkmarquez82@gmail.com

Recibido: 15-01-2021

Aceptado: 21-03-2021

Resumen

El hidrógeno es considerado actualmente, por gobiernos, comunidades, ambientalistas, científicos, profesionales, industriales, como el combustible apropiado para uso general en el futuro. Esto, por sus propiedades y características; así, es fácil y variado de producir, no contaminante, reciclable (regenerable), con muy alto contenido energético en peso, producción y reservas ilimitadas, versatilidad de uso, etc. El hidrógeno se puede obtener del agua y el agua es, a la vez, un producto de su combustión. El uso de energías renovables y sistemas electroquímicos en su producción, sumados a los avances en su almacenamiento y transporte, estimulan su estudio, aplicabilidad, desarrollos comunitarios, industriales y económicos. Este trabajo recoge una breve revisión de la literatura científica, con aportes de varios laboratorios de investigación, incluyendo los nuestros.

Palabras clave: Producción de hidrógeno, electrólisis del agua, obtención electroquímica de hidrógeno, hidrógeno y electroquímica, hidrógeno y energía solar

Abstract

Hydrogen is currently considered, by governments, communities, environmentalists, scientists, professionals, industrialists, as the appropriate fuel for general use for the future. This, due to its properties and characteristics; thus, it is easy and varied to produce, non-polluting, recyclable (generable), with a very high energy content by weight, unlimited production and reserves, versatility of use, etc. Hydrogen can be obtained from water and water is, at the same time, a product of its combustion. The use of renewable energies and electrochemical systems in its production, added to progress in its storage and transportation, stimulate its study, applicability, community, industrial and economic developments. This work gathers a brief review of the scientific literature, with contributions from several research laboratories, including ours.

Keywords: Hydrogen production, electrolysis of water, electrochemical hydrogen production, hydrogen and electrochemistry, solar energy and hydrogen

Jairo Márquez P: Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciado en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. Merida-Venezuela. **Email:** jokkmarquez@gmail.com. **Olga P. Márquez:** Ph.D. en Electroquímica (Univ. de Southampton, U.K.), licenciada en Química (UCV-ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA. Merida-Venezuela. **Email:** olgamq@gmail.com. **Elkis Weinhold:** Dra en Química Aplicada, opción Electroquímica (ULA), Licenciada en Química (ULA), miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias-ULA Merida-Venezuela. **Email:** elkisweinhold@gmail.com. **Keyla Márquez:** Msc. en Electroquímica Fundamental y Aplicada (ULA), Ing. Industrial (IUP Santiago Mariño), miembro del personal docente y de investigación de la Universidad de Los Andes Núcleo Universitario Alberto Adriani. El Vigía estado Mérida, Venezuela **Email:**keylaenator@gmail.com

Introducción

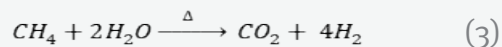
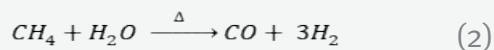
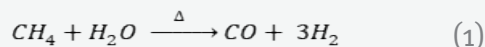
El hidrógeno es una fuente secundaria de energía. Se presenta como una manera adecuada de almacenar energía, en forma de energía química. El hidrógeno es obtenido por consumo de fuentes primarias de energía, renovables y no renovables, y a partir de ciertas materias primas como el agua, la biomasa y los hidrocarburos¹⁻¹⁴.

Actualmente se avanza en el desarrollo de medios eficientes de almacenamiento de energía y en particular del hidrógeno¹⁵⁻²⁵ y ello, sumado a otras exigencias vigentes, tales como facilidad de transporte, nula o baja producción de contaminantes en su uso, aceptabilidad, reservas ilimitadas, combustión completa, eficiencia y versatilidad de usos (combustible, motores, turbinas, pilas de combustible, etc.), y el hecho, de actuales exigencias en la protección ambiental, así, como el progresivo y cercano agotamiento de combustibles fósiles, avalan el creciente interés por su producción²⁶⁻³⁶. Son variadas las vías actuales de producción de hidrógeno, desde fuentes no renovables (contaminantes) energéticas (petróleo, gas, carbón, nuclear) y fuentes renovables como (solar, eólica, hidroeléctrica, marina, geotérmica, biomasa). La producción puede realizarse principalmente con luz, calor, electricidad y energía química. Un hecho también de gran importancia en la obtención de hidrógeno a partir del agua, lo constituye la regeneración (restitución) de ésta, cuando el hidrógeno es consumido.

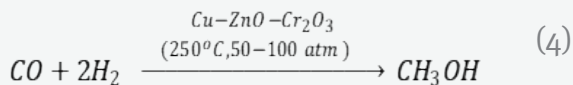
En la actualidad, el sistema de producción de hidrógeno más empleado es el reformado por vapor (steam reforming, en inglés)^{6,7}; en él, a partir del gas natural, el hidrógeno es separado del metano (proceso realizado por tratamiento del metano con vapor de agua a temperaturas entre 700 y 1100 °C), obteniéndose como productos, hidrógeno y dióxido de carbono; el reformado catalítico del combustible tiene un rendimiento de entre el 70% y el 90% (ecuaciones 1-3).

El combustible metanol puede también ser obtenido mediante reducción catalítica del monóxido de carbono (CO) con hidrógeno (H₂) a altas presiones (ecuación 4),

utilizando como catalizador (Cu-ZnO-Cr₂O₃, 250°C, 50-100 atm).



Otros procesos son, a partir de biomasa, por gasificación o por pirolisis; a partir del metanol mediante oxidación parcial (8), reformado con vapor de agua o descomposición; por procedimientos biológicos, mediante algas verdes y cianobacterias; también por electrólisis, fotólisis, fotoelectrólisis. En este artículo se tratará la producción de hidrógeno, desde la fuente primaria, el Sol, y en ese caso se discutirán, las electrólisis: fotovoltaica, térmica, fotolítica, fotoelectroquímica y electrolítica.



El hidrógeno se puede obtener del agua, que es un recurso abundante y se encuentra distribuido a lo largo de todo el planeta, lo que hace que se deslocalicen las fuentes de energía. Se puede usar electricidad para generar hidrógeno a partir de electrólisis del agua⁷. Se usan también, las ya mencionadas, fuentes de energía renovable (fotovoltaica, eólica, entre otras).

Los sistemas electroquímicos pueden hacer importantes aportes en la utilización de la energía solar y producción de hidrógeno; por ejemplo, en la preparación de semiconductores, electrodos, catalizadores, orgánicos, para celdas fotovoltaicas, fotoelectroquímicas y electrolíticas, y producción y almacenamiento de hidrógeno³⁷⁻⁴⁵. Desarrollos recientes en nanoelectroquímica permiten la preparación de materiales nanoestructurados con propiedades únicas, ópticas, magnéticas y catalíticas⁴⁶⁻⁴⁹.

Energía Solar

El Sol es la fuente principal de vida en la tierra

y alimento de la mayoría de otras fuentes de energía, renovables (eólica, hidroeléctrica, marina, biomasa) y no renovables (petróleo, gas, carbón) en el planeta.

El hidrógeno, tal como se ha mencionado, constituye una fuente secundaria, versátil, de energía, obtenible desde fuentes primarias, renovables y no renovables de energía y de otras fuentes secundarias^{23,24}.

La energía solar, aquella contenida en la radiación solar, es transformada mediante los dispositivos correspondientes, en forma térmica, eléctrica o química, para su

consumo posterior.

La energía solar fotovoltaica consiste en la transformación directa de la radiación solar en energía eléctrica. Ello se consigue con materiales semiconductores, pilas fotovoltaicas y construcción de paneles solares. Es también cuantiosa la energía térmica procedente del Sol y variadas sus aplicaciones, tanto por vía directa (Figura 1¹) como por vía indirecta.

Hidrógeno

Es el material base más cuantioso en el

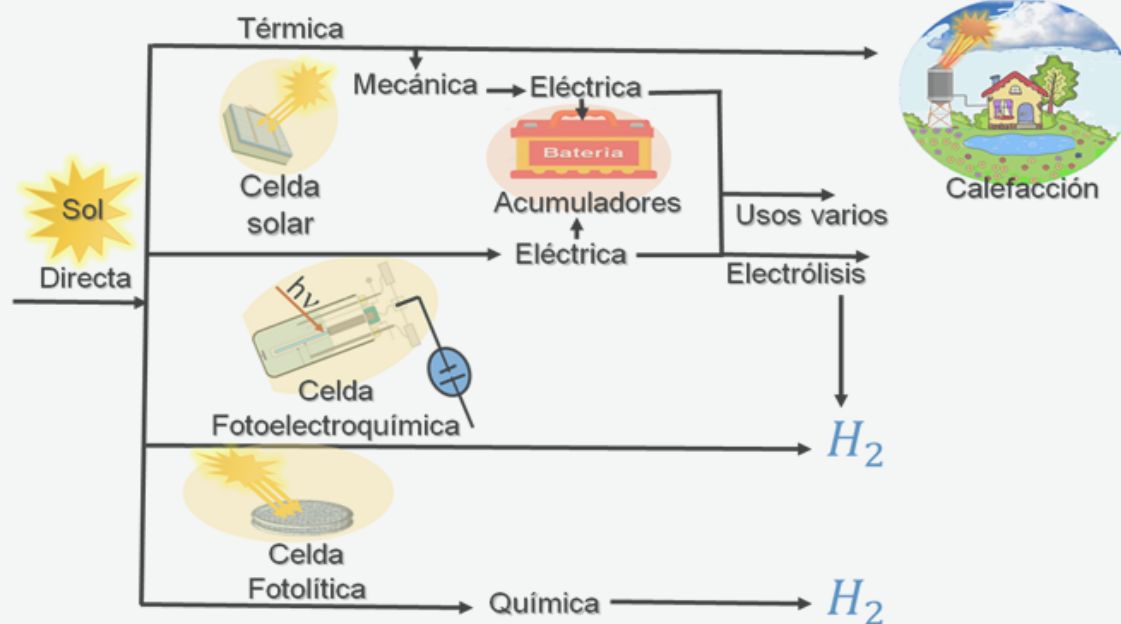


Figura 1.- Algunas aplicaciones de la energía solar directa

universo y principal componente estelar. En nuestro planeta, prácticamente todo el hidrógeno forma compuestos, y es conocida su reacción con oxígeno para formar agua. El hidrógeno es también parte importante de la materia orgánica (materia fósil, vegetal y animal). El hidrógeno es obtenible, a partir de la energía solar directa (Figura 2), con la utilización de energía térmica solar, energía solar fotovoltaica, procesos fotolíticos, procesos fotoelectroquímicos, y se amplía su síntesis con la incorporación de la nanocatálisis y nanociencia⁴⁴⁻⁴⁸.

Fuentes de obtención de Hidrógeno²⁶⁻²⁸

- Reformado de combustibles fósiles
- Oxidación parcial de combustibles fósiles

- Pirólisis de la biomasa
- Producción fotobiológica
- Arco de Plasma usando gas natural o combustibles fósiles
- Electroquímica.
- Reformado al vapor de gas natural
- Gasificación de biomasa
- Fermentación de la biomasa
- Oxidación parcial del carbón
- Descomposición térmica del agua.

Vía electroquímica

Por vía electroquímica, se listan a continuación, procesos activos^{13,14, 29-32}

- Electrólisis del Agua
- Electrólisis Fotovoltaica

- Pila de combustible inversa (regenerativa)
- En Celdas Fotoelectroquímicas: Fotorreducción. Celda Solar sensibilizada por colorante. Celda Tandem. Celda Tandem sensibilizada por colorante. Fotorreducción sobre una solución sólida fotocatalizadora.

La figura 2 muestra un esquema para la obtención de Hidrógeno a partir de la energía solar directa. La figura 3, ilustra la división del agua, nos sintetiza la producción de hidrógeno mediante los procesos fotoelectroquímico, fotovoltaico y electrolítico. También representa la captura - conversión – almacenamiento – conversión – suministro, de energía.

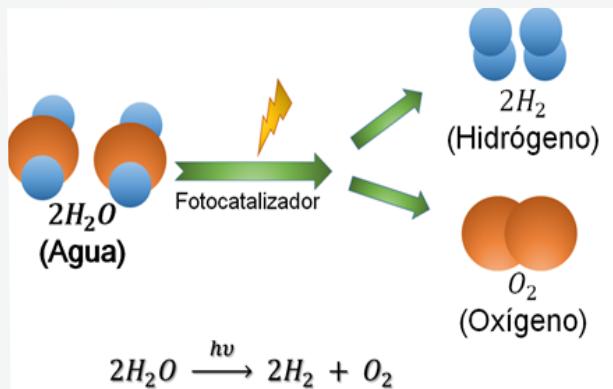


Figura 2.- Obtención de Hidrógeno a partir de la energía solar directa

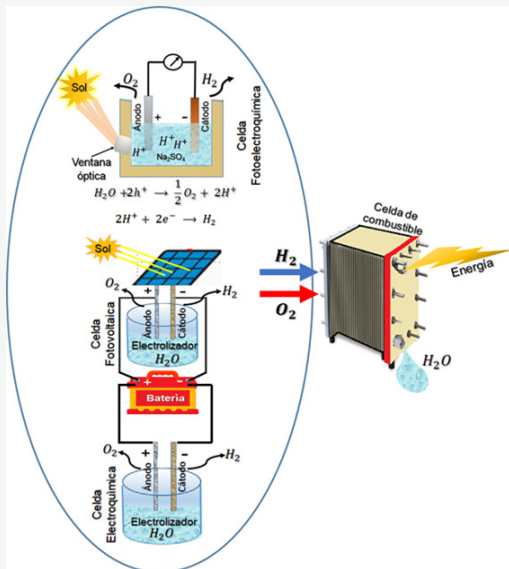


Figura 3.- Conversión cíclica del agua por métodos electroquímicos: captura, conversión, almacenamiento y suministro de energía

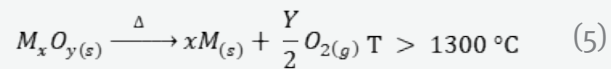
Energía en Combustibles

En el caso de la economía del hidrógeno, éste actúa como un vector energético, capaz de almacenar y transportar la energía proveniente de fuentes renovables, ello debido a que su densidad energética (en peso) es mayor que la de los combustibles fósiles convencionales, puede ser empleado como materia prima en celdas de combustible de alta eficiencia y adicionalmente no emite gases de efecto invernadero^{1,16}.

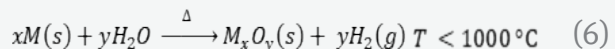
Obtención de hidrógeno utilizando energía solar térmica

Para la obtención de hidrógeno del agua utilizando energía solar térmica pueden utilizarse la descomposición directa y el proceso termoquímico. En el primer caso se necesita del desarrollo de materiales que puedan soportar más de 2000 °C de temperatura para disociar la molécula de agua por calor; un gran problema, es que no se cuenta con una técnica efectiva de separación, de la mezcla explosiva oxígeno / hidrógeno formados a estas altas temperaturas, por lo que el proceso no cuenta con plantas piloto⁶. En el segundo caso puede utilizarse la descomposición termoquímica. Se buscan materiales reciclables eficientes y que puedan soportar muchos ciclos de oxidación-reducción. Porejemplo, vapor de agua a alta temperatura se hace circular a través de polvo de hierro. Este se oxidará tomando el oxígeno del vapor y quedando el hidrógeno.

Primera etapa (activación): proceso endotérmico de descomposición o reducción de un óxido en el metal o el óxido de menor valencia (ecuación 5).



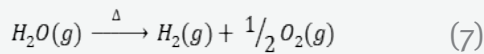
Segunda etapa (oxidación): proceso exotérmico de descomposición del agua para obtener hidrógeno a la vez que se regenera el óxido de partida (ecuación 6).



La reacción global que se produce es (ecuación 7):

Tabla 1. Energía en combustible¹⁶

		Energía específica (kWh/kg)	Densidad de energía (kWh/l)
Gases (CNPT)	Hidrógeno (l) (20 k)	33,33	2,40
	Hidrógeno (g) (150 atm)	33,33	0,45
	Hidrógeno	33,33	0,003
	Metano	11,39	0,01
	Gas natural (82-93% CH ₄)	10,6-13,1	0,0088-0,0104
	Etano	14,42	0,020
	Propano	12,88	0,0259
Líquidos	Butano	12,70	0,0344
	Gasolina	≈12,0	≈ 8,8
	Benceno	11,75	10,33
	Etanol	8,25	6,51
Sólidos	Metanol	5,47	4,44
	Amoníaco (l)	5,71	3,41
	Carbón	8,72	≈ (15-20)
	Madera	4,76	≈ (2,8-5,6)



Es necesario que el óxido de hierro pueda de nuevo reducirse para repetir el ciclo

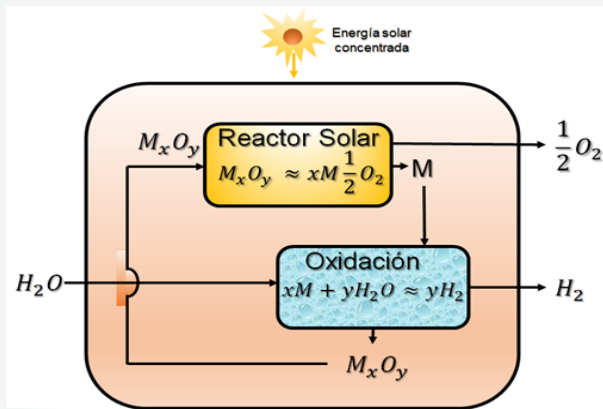


Figura 4.- Ciclo térmico basado en óxidos⁶

Electrólisis Fotovoltaica (Celda Solar Regenerativa)

Las celdas regenerativas son aquellas en que el proceso electroquímico que tiene lugar en el fotoelectrodo semiconductor es exactamente el opuesto al que ocurre en el contraelectrodo. En una celda de este tipo se conservan las concentraciones de los agentes redox del electrolito. En presencia de luz y sin voltaje aplicado en el electrodo semiconductor (si es tipo n) ocurre la oxidación ($A^- + h^+ \rightarrow A$) y en el contraelectrodo

ocurre la reducción ($A + e^- \rightarrow A^-$).

Por lo tanto, las concentraciones de A^- y A en el electrolito permanecen constantes. Este tipo de celda fotovoltaica es el utilizado como celda solar, o sea, para la conversión de la luz solar en energía eléctrica o conversión fotovoltaica. En una celda fotovoltaica (solar) un semiconductor de estado sólido posee una región de composición química variable a la que se le asocia un gradiente de campo eléctrico el cuál se utiliza para separar los pares hueco-electrón fotogenerados en la región. La gradación en la composición química se puede obtener de dos maneras: 1) depositando juntos dos materiales distintos o, 2) dopando un único semiconductor de modo asimétrico.

La celda típica es la celda de silicio, compuesta por una lámina de 1 μm de silicio (dopada con fósforo) tipo-n en contacto íntimo con una lámina de 100-300 μm de silicio (dopada con boro) tipo-p. Las primeras celdas se construyeron con monocristales de silicio y luego del desarrollo se han obtenido eficiencias del 15 al 20%. Posteriormente se han desarrollado celdas de silicio policristalino y amorfo, y otras celdas de lámina delgada (llamadas celdas de segunda generación), algunos valores reportados de eficiencia en celdas monounión de calcogenuros son, CuInGaSe₂ (CIGS) 19,2% (50), TiO₂ nanocristales con sensibilización

10,4% y en celda tándem GaInP / GaInAs / Ge 35,2%⁵⁰; Con la utilización de radiación solar concentrada se consiguen mayores valores de eficiencia⁴⁹. En la actualidad se manejan también, en forma exitosa, las celdas tipo 3 o de tercera generación (cálculos de eficiencia de conversión 30 a 60%)^{51,52}, que incluyen celdas orgánicas solares, celdas solares sensibilizadas con colorantes (dye sensitized solar cells, DSSCs), puntos cuánticos (quantum dots), polímeros conjugados (conjugated polymers), y perovskitas (perovskitas). Aparecen luego las celdas de cuarta generación^{53,54} denominadas (Inorgánico – en – Orgánico) de las que se predice incrementos en eficiencia y reducción de costos, alta flexibilidad (Orgánico) con alto tiempo de vida (nanoestructuras Inorgánicas) y mejoras en rendimiento con la utilización de materiales híbridos.

En la figura 5 se representa la electrólisis del agua, por captura de la radiación solar, con la utilización de un Panel Solar^{2,3,5,10,11,18,26,27}. Ello puede hacerse tanto en medio electrolítico básico como en medio ácido. El potencial de electrólisis (1,3 – 1,8 V) es superior al potencial de descomposición del agua, 1,23 V, por pérdidas en el proceso.

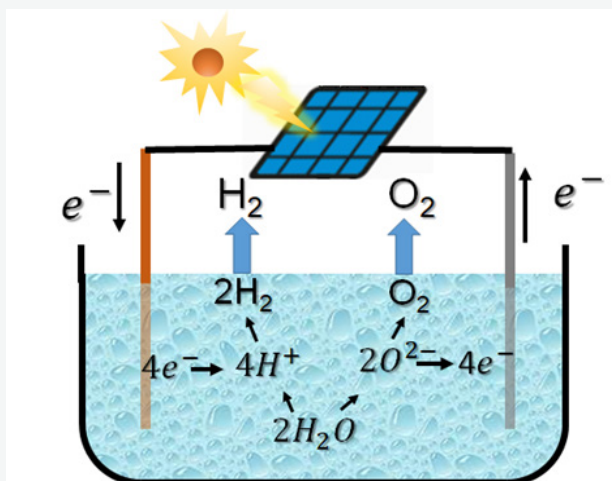


Figura 5.- Electrólisis fotoelectroquímica

Los valores crecientes de eficiencia debido a la optimización de parámetros, modificaciones, sustituciones, combinaciones de componentes y variables, estimulan los estudios e investigaciones en marcha, a la búsqueda de soluciones viables, confiables,

permanentes y accesibles a fuentes energéticas de versátil utilización. Tópico importante lo constituye la preparación de fotoelectrodos semiconductores y es amplia la actividad en este campo, en particular en celdas de segunda generación^{37-40,44-48}. La tabla 2 presenta valores de eficiencia de conversión de energía solar en función de semiconductores utilizados en celda.

Tabla 2. Eficiencia de conversión de la energía solar en semiconductores⁵⁵

SEMICONDUCTORES	EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR
GaInP / GaAs	30,3%
GaAs / Si	29,6%
GaAs / GaSb	32,6%
InP / GaInAs	31,8%
GaAs / GaInAsP	30,2%
AlGaAs / Si	21,2%

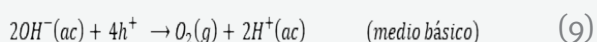
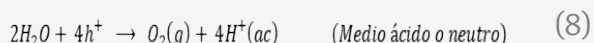
Fotoelectrólisis (Fotólisis / Electrólisis Fotoelectroquímica)

En la fotoelectrólisis, la radiación (solar en nuestro caso) directa en la celda es responsable de la obtención de hidrógeno como producto.

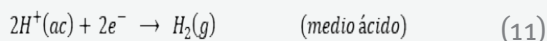
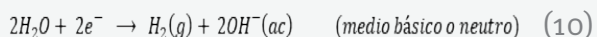
Celdas fotoelectroquímicas no regenerativas En este tipo de celdas están presentes dos pares redox en el electrolito. En uno de los electrodos tiene lugar la oxidación de una especie ($A^- + h^+ \rightarrow A$) y en el otro la reducción de la especie del otro par redox ($B + e^- \rightarrow B^-$), por lo que no se conserva la composición de electrolito constante. En la mayoría de los casos, es necesario evitar la interacción directa entre las especies que forman los pares redox ya que podría ocurrir una transferencia irreversible de electrones de un par a otro (reacción química). Por esta razón generalmente se emplean celdas de dos compartimentos separados por una membrana selectiva de iones impermeable a las especies de los pares redox. La membrana evita que se produzca la transferencia de electrones del sistema redox (B^-/B) al (A^-/A). Si el electrodo semiconductor es iluminado con una radiación ($h\nu > E_g$) de una intensidad tal, que el nivel de Fermi en el volumen del semiconductor (donde la radiación no

llega) aumente lo suficiente como para que los electrones fluyan de este electrodo al electrodo metálico, ocurre la oxidación en el fotoelectrodo (tipo n) y reducción en el contraelectrodo. Se dice en este caso que estamos en presencia de una fotólisis. En las celdas galvánicas convencionales este proceso se realiza aplicando un potencial externo (electrólisis).

En el electrodo semiconductor (para tipo n) ocurre la oxidación del agua a oxígeno, mediante la semiecuación de oxidación:



En el electrodo metálico ocurre la reducción del agua a hidrógeno, mediante la semiecuación de reducción:



En fotoelectrólisis se utiliza la energía solar para dividir el agua directamente. Se produce hidrógeno eficientemente y factible financieramente. La eficiencia de conversión es dependiente del arreglo semiconductor.

Por ejemplo, la celda fotovoltaica se combina con un catalizador que actúa como electrolizador y el agua es disociada directamente en hidrógeno y oxígeno. Por esta vía se elimina el costo del electrolizador e incrementa la eficiencia del sistema.

Para que en una celda fotoelectroquímica con un electrodo semiconductor pueda ocurrir la fotoelectrólisis sin necesidad de aplicar un voltaje externo han de cumplirse dos requisitos fundamentales³³:

1. Que el fotovoltaje (la diferencia energética entre los cuasi-niveles de Fermi bajo iluminación) sea mayor que la energía necesaria para romper la molécula de agua (1,23 eV). Esto implica que los fotones absorbidos tienen energía mayor que la necesaria para la ruptura de la molécula de agua.

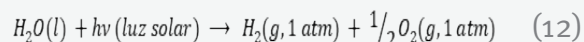
2. Que los niveles de Fermi correspondientes a los dos pares redox de las semirreacciones

de descomposición del agua estén comprendidos entre los valores de energía de las bandas de valencia y conducción del semiconductor en la interfaz. O sea, el de la semiecuación de oxidación por encima de la energía de la banda de valencia y el de la semiecuación de reducción por debajo del borde de la banda de conducción.

Dos criterios básicos deben cumplirse: el sistema recolector de luz debe contener y mantener suficiente energía para la reacción de electrólisis y el sistema debe ser estable y durable en el medio acuoso / electrolito. Se desarrolla investigación para el desarrollo de nuevos catalizadores, materiales, sistemas, que sean durables, estables, económicos, en las condiciones de funcionamiento.

También se desarrollan y evalúan los tratamientos óptimos para los requerimientos energéticos y control de corrosión. La tecnología de celdas multiunión es actualmente utilizada como sistema que genera suficiente voltaje y hace estable en el ambiente agua / electrolito a la celda fotoelectroquímica (PEC).

Esta sección estará enfocada en la obtención de hidrógeno por descomposición del agua utilizando luz solar directa:



Los sistemas utilizados para la conversión directa del agua se basan todos en la unión líquida electrolito-semiconductor. Existen diferentes variantes:

1. La celda fotoelectroquímica original (figura 6), con un fotoelectrodo semiconductor, o dos fotoelectrodos semiconductores^{50,56,57}

2. La fotoelectrólisis asistida (figura 7): se hace necesario aplicar un voltaje externo para posibilitar tanto la transferencia de electrones del contraelectrodo a las especies oxidadas como de huecos del semiconductor a las especies reducidas. La fotoelectrólisis asistida, o aplicación de una diferencia de potencial para cumplir las condiciones anteriores, se logra no sólo con la aplicación de un voltaje externo. Es equivalente a tener un voltaje externo cuando el fotoelectrodo y

contraelectrodo se encuentran en electrolitos con pH diferentes separados por un tabique poroso o puente salino que evita el paso de iones. También se logra cuando la estructura de capas semiconductoras del fotoelectrodo es tal que lo que se tiene en realidad es un número de celdas fotovoltaicas conectadas en serie para obtener el voltaje de foto descomposición.

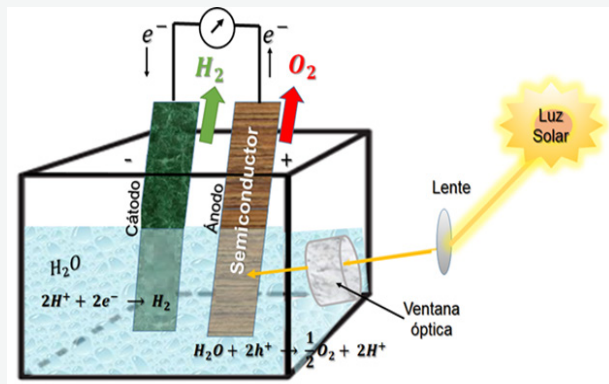


Figura 6.-Celda fotoelectroquímica con un electrodo semiconductor

Sobre óxidos y sales semiconductoras, son materiales estables, con valores altos de energía de la banda prohibida, E_g , lo que motiva que absorban una región muy pequeña del espectro solar (parte UV del espectro solar), suficiente para la descomposición fotoelectroquímica del agua sin aplicación de un potencial; lo que implica a su vez, una eficiencia pequeña de conversión de la energía solar (10%) (SnO_2 , $E_g = 3,5 \text{ eV}$; TiO_2 , $E_g = 3,0 \text{ eV}$; $\text{WO}_3 = 2,7 \text{ eV}$). 2a.La celda fotoelectroquímica tipo, que

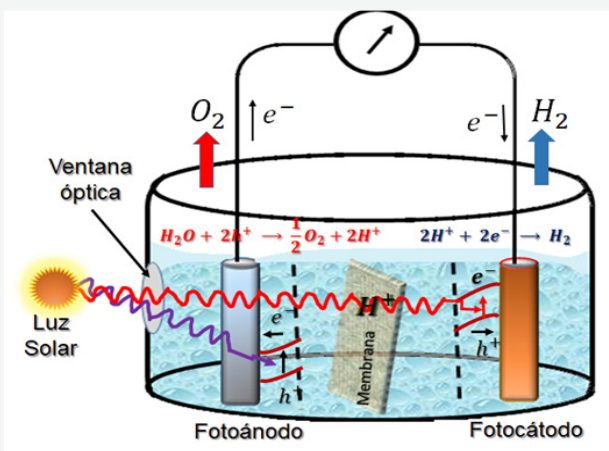


Figura 7.- Celda fotoelectroquímica con los dos electrodos semiconductores⁵⁷.

utiliza como fotoelectrodo una estructura de capas semiconductoras; tal que, tiene incorporado una celda solar fotovoltaica y por lo tanto el semiconductor en contacto con el electrolito al ser iluminado es polarizado convenientemente por dicha celda fotovoltaica. Se ha reportado una celda fotoelectroquímica (figura 8) basada en una solución ternaria de semiconductores III-V que evita la fotocorrosión y obtiene una eficiencia de 12%³⁴. Este valor de eficiencia se ha logrado con un fotoelectrodo con una estructura de capas tal que el fotoelectrodo de GaInP_2 de la celda fotoelectroquímica es parte de una homounión que está conectado con otra de GaAs a través de un diodo túnel de GaAs . Aunque el valor de la banda prohibida del GaInP_2 ($E_g=1,8-1,9 \text{ eV}$) es ideal para aprovechar el espectro solar, la posición de las bandas no es adecuada y se requiere aplicar voltaje para moverlas respecto a los niveles en el electrolito.

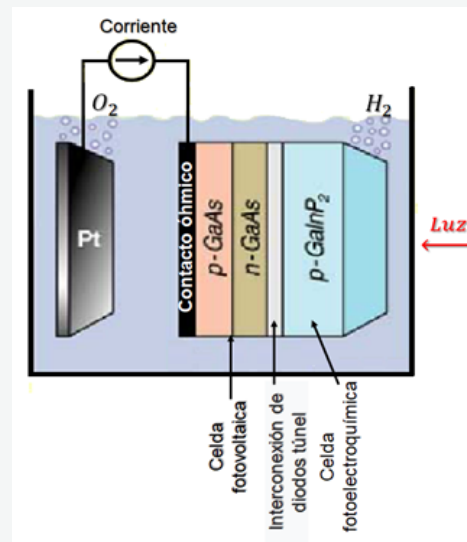


Figura 8.- Celda Fotoelectroquímica, con fotoelectrodo estructurado en capas y con catalizador coloidal de platino³⁴.

Las homouniones actúan como celda fotovoltaica. Parte de la radiación solar es absorbida por el GaInP_2 , pero aquella parte a la cual es transparente es absorbida por la celda solar de GaAs produciéndose un fotovoltaje. La fotodescomposición del agua es catalizada utilizando un coloidal de platino en el agua para modificar la superficie iluminada del GaInP_2 . La celda Tandem de multifunciones^{49,58-60}:

es una celda de semiconductores, con brechas energéticas (band gaps) que van disminuyendo sucesivamente. Cada semiconductor absorbe una porción diferente del espectro solar y como consecuencia se producen altas eficiencias (>30%). Existen además investigaciones en desarrollo, por ejemplo, con aleaciones II-VI, incorporando impurezas de tierras raras. El sistema es bipolar para generar el potencial necesario; los dos polos son a su vez divididos en una serie de multiuniones para absorber una proporción del espectro solar más grande. La electrólisis ocurre por medio de electrocatalizadores, Pt_{negro} y RuO₂. En una configuración bipolar el nivel superior tiene un band gap grande, el cual absorbe fotones de alta energía, produciendo electrones con un potencial V_a . La recombinación de electrones y huecos es prevenida por una interfaz p-n o una unión Schottky, que mueve los electrones hacia abajo, hasta la próxima capa. Esta capa consiste de un semiconductor de band gap pequeño, que absorbe los fotones de energía baja, produciendo electrones con un potencial V_b . Los electrones son trasladados hacia los electrodos para efectuar electrólisis.

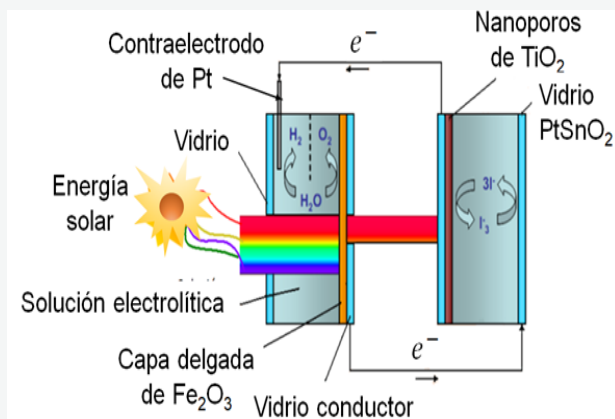


Figura 9.- Celda Tandem sensibilizada para la fotoelectrólisis del H₂O²⁹.

Celda fotoelectroquímica (PEC) basada en películas semiconductoras mesoscópicas (Fe₂O₃ ó WO₃) para el fotoánodo, platino metálico como cátodo y una celda solar sensibilizada TiO₂/Ru colorante para influencia en el voltaje y división del agua con luz visible

2b.La celda fotoelectroquímica (figura 9) donde el fotoelectrodo se encuentra sensibilizado⁶¹⁻⁶³. Dada la estabilidad de los óxidos semiconductores, para compensar el

inconveniente que representa el alto valor de la banda prohibida, se iniciaron trabajos en la sensibilización del mismo utilizando sustancias que absorbieran la radiación solar en la parte visible del espectro y le transfirieran electrones³⁵.

Los resultados más destacados de los estudios de este fenómeno han originado un nuevo tipo de celda solar fotovoltaica³⁶. En el caso de funcionamiento de una celda fotoelectroquímica sensibilizada para la fotoelectrólisis del agua, la luz es absorbida por el colorante y los electrones inyectados al semiconductor. La reacción de oxidación ocurre en la interfaz colorante – electrolito. El sistema lo componen semiconductores nanoestructurados (para incrementar el área real) – sensibilizador – electrolito^{14,29,34,35}.

2c.Suspensiones donde en cada partícula existe una unión líquida, como en las celdas fotoelectroquímicas, y que requieren de sensibilizadores y catalizadores (figura 10). Las reacciones fotocatalíticas²² involucran tres pasos básicos: (i) el Fotocatalizador absorbe más energía fotónica (solar) que la brecha energética del material y genera pares electrón – huecos fotoexcitados en la masa. (ii) las cargas fotoexcitadas se separan y migran a los diferentes sitios de la superficie fotocatalítica sin sufrir recombinación y (iii) el agua es reducida y oxidada por electrones y huecos para producir hidrógeno y oxígeno respectivamente.

Los primeros dos pasos son fuertemente dependientes de las propiedades estructurales y electrónicas del Fotocatalizador. La tercera es promovida por la presencia de un cocatalizador sólido. El cocatalizador es típicamente un metal noble, un óxido metálico o una combinación de ambos, cargados sobre la superficie del fotocatalizador como una dispersión de nanopartículas para la producción de sitios activos y reducir la energía de activación, para la evolución de gas.

Varios óxidos de metales de transición han sido aplicados como cocatalizadores para el desdoblamiento fotocatalítico del agua (NiO_x, RuO₂, RhO_x, IrO₂, RhCr₂O₃). Fotocatalizadores eficientes, reportados

son^{22,64-66}: $(Ga_{(1-x)}Zn_x)(N_{(1-x)}O_x)^{64}$, $La_2Ti_2O_7^{65}$, $ZnS-CuInS_2-AgInS_2^{66}$.

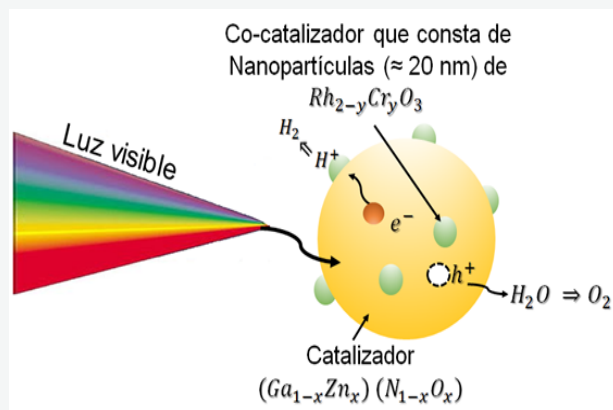


Figura 10.- Fotoelectrólisis de agua sobre una solución sólida fotocatalizadora $(Ga_{(1-x)}Zn_x)(N_{(1-x)}O_x)^{64}$, modificada

Pila de combustible inversa (regenerativa)

La reacción de electrólisis es reversible, por lo que es posible utilizar pilas de combustible con el propósito de descomponer el agua con sólo aplicar a los electrodos un potencial de sentido inverso y voltaje superior al de la reacción de formación del agua. Con este principio, todas las pilas de combustible podrían funcionar como electrolizadores, aunque consideraciones prácticas han limitado el interés a las de membrana de polímero, para trabajar a temperaturas relativamente bajas (limitada por la resistencia de la membrana a aproximadamente 100°C)⁶⁷, o las de óxido sólido, con temperatura próxima a 1000°C, de las que se confía en obtener mayor eficiencia. Las ventajas de las pilas de combustible sobre la electrólisis convencional se centran fundamentalmente en utilizar mayores densidades de corriente (referida a la superficie de los electrodos) que, junto al reducido espesor de la membrana (0,25 mm), permite una sustancial disminución en el volumen del equipo, con la consiguiente rebaja en los costes de inversión.

Simultáneamente a las reacciones electroquímicas para producir energía eléctrica se libera una gran cantidad de energía en forma de calor. Un vehículo con celda de combustible funcionando con hidrógeno tiene casi el doble de eficiencia

que uno de combustión interna a base de gasolina. Hay todavía obstáculos técnicos y económicos que deben ser superados como son la disminución de la cantidad de catalizadores base platino con alto desempeño utilizados como electrodos y la fabricación de membranas estables a altas temperaturas, además del desarrollo de una tecnología segura y efectiva. Los resultados indican que los sistemas de celdas de combustibles tienen un diseño simple, confiabilidad alta, funcionamiento silencioso, alta eficiencia y menor impacto ambiental.

En los sistemas de almacenamiento de energía basados en pilas de combustible, la pila se combina con un electrolizador para conformar un sistema denominado Pila de combustible regenerativa (Regenerative Fuel Cell – RFC figura 11), en los que, mediante una fuente de energía eléctrica externa, se alimenta al electrolizador, se almacena el H₂ y el O₂ generados, y cuando exista demanda, estos gases alimentan a una pila de combustible que vuelve a generar electricidad. Aparece luego la figura de la pila regenerativa unificada (Unitized Regenerative Fuel Cell - URFC). En dicha pila, el electrolizador y la pila de combustible conforman un único dispositivo, es decir, se trata de una pila de combustible que puede funcionar como electrolizador y como pila de combustible.

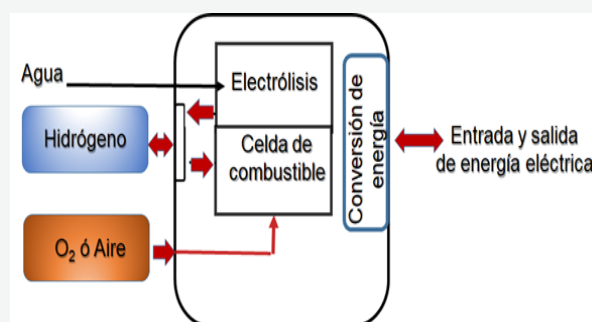
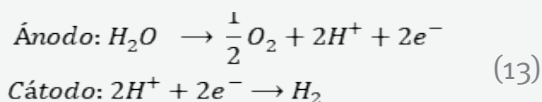


Figura 11.- Esquema de Celda de combustible regenerativa unificada⁶⁷

Para su descomposición a 25°C, el agua requiere una aportación de 285.83 MJ / kmol, que es su entalpía de formación, sin embargo, sólo será necesario aportar 237.19 MJ / kmol en forma de trabajo eléctrico, ya que la diferencia la recibe el sistema en

forma de calor.

Las reacciones (como electrolizador) que se producen en el ánodo y en el cátodo son las siguientes:



El agua se oxida en el ánodo, dando lugar a oxígeno, a protones y a electrones. Los protones pasan a través del electrolito (membrana polimérica), y los electrones circulan a través de un circuito externo, que es por donde se produce la alimentación de corriente continua. Cuando se encuentran en el cátodo, electrones y protones reaccionan de nuevo formando hidrógeno.

Los electrodos de los electrolizadores PEM suelen ser de grafito, porosos y con una fina capa de catalizador (normalmente platino), que se utiliza para acelerar la reacción y alcanzar las eficiencias adecuadas. Los materiales típicos que se usan para los electrodos son: Cátodo: níquel, níquel-sulfuro, Ni-Zn, Ni-Al o platino disperso. Ánodo: RuO_2 , IrO_2 , espinelas, perovskitas o platino disperso.

El nafi3n (membrana polimérica) es un catalizador muy ácido. Los grupos sulf3nicos funcionan como donadores de protones debido al efecto estabilizador de la enorme matriz polimérica unido al grupo ácido. Estos grupos absorben rápidamente el agua y las interconexiones entre los grupos llevan a una rápida transferencia del agua dentro del nafi3n.

Obtenci3n de hidr3geno utilizando la electr3lisis del agua

La electricidad para la electr3lisis puede obtenerse por diversas v3as a partir de la energ3a solar. Tanto la energ3a de los vientos, como la de las olas y mareas, como el gradiente de temperatura en los oc3anos, como las corrientes de los r3os son fuentes de energ3a mecánica que procede en última instancia del sol. La energ3a mecánica de ellas o la obtenible de la energ3a solar térmica, pueden convertirse en energ3a eléctrica. También la conversi3n

fotovoltaica puede utilizarse para producir hidr3geno electr3lticamente. En todos los casos se requiere de más de una conversi3n energética, lo que implica disminuci3n de la eficiencia, aunque nos ofrecen energ3a limpia, accesible y sostenible^{68,69}. Actualmente se plantea, la electr3lisis del agua y utilizaci3n del hidr3geno en una celda de combustible, para la obtenci3n de electricidad durante tiempos de baja producci3n, durante picos de demanda, o para su uso en veh3culos con celdas de combustible. La electr3lisis del agua consiste en su divisi3n en hidr3geno y ox3geno por aplicaci3n de energ3a eléctrica (obtenible desde diferentes fuentes), en una celda que la contiene (figura 12).

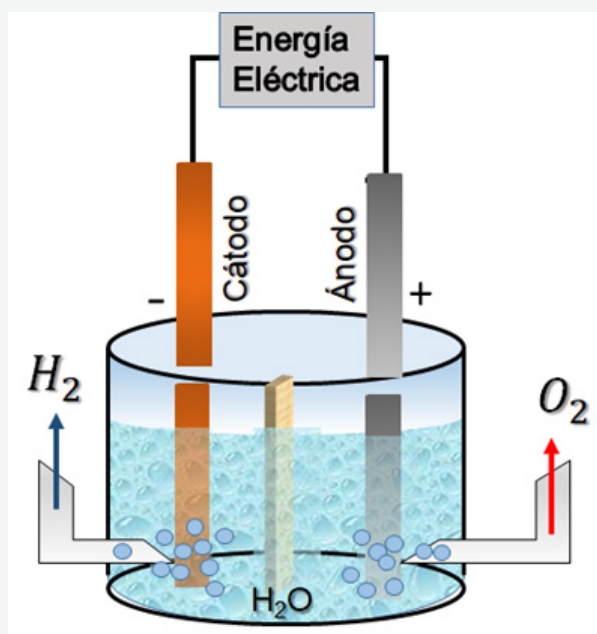
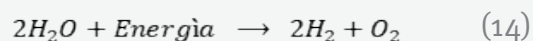


Figura 12.- Electr3lisis del agua por aplicaci3n de energ3a eléctrica DC, por conversi3n del suministro de red o utilizaci3n de pilas comerciales.

El potencial termodinámico del agua es de 1,23 V y la electr3lisis requiere de un potencial un poco superior. El sobrepotencial asociado a la evoluci3n de hidr3geno puede ser minimizado por medio de un catalizador negro de platino Pt negro. En el caso del ox3geno, por medio de un catalizador de óxido de rutenio, RuO_2 .



Son varios los procesos electr3lticos en uso,

así, por ejemplo, haciendo una clasificación en función del electrolito utilizado, hablamos de electrolisis alcalina, cuando el medio electrolítico es básico, como una solución 25% - 40% de KOH. Algunos de estos sistemas tienen rendimientos sobre el 80%⁶⁸. Las celdas se construyen en acero al carbono, estando refrigeradas por agua que disipa el calor generado.

El electrolito está formado por una disolución de KOH (40%), trabajando a temperatura del orden de 80°C. Los electrodos, ánodo de níquel y cátodo de acero inoxidable, están separados por un diafragma fabricado en material cerámico. Si la electricidad consumida es de origen renovable, no se producen emisiones a la atmósfera. Se han desarrollado sistemas electrolíticos compactos, con producción de hidrógeno a presiones moderadas (30 Bar).

Otro sistema de electrólisis es el de membrana electrolítica polimérica (PEM), su funcionamiento es mejor con sistemas de

energía renovable y apropiados para plantas pequeñas con salida variable. Su eficiencia actual es próxima a la de electrolisis alcalina. Otro tipo de electrolizador es el llamado de vapor, utiliza un electrolito cerámico conductor iónico y alcanzan factores de eficiencia muy altos.

Producción de hidrógeno por electrólisis a alta temperatura del vapor de agua:

El proceso de electrólisis puede ocurrir tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, en cuyo caso, en lugar de agua, lo que se tiene es vapor. Este segundo método presenta la ventaja de requerir una entrada de energía eléctrica menor, puesto que la demanda de energía eléctrica disminuye conforme aumenta la temperatura.

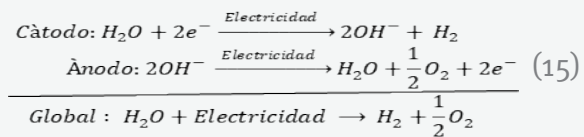


Tabla 3. Algunos compuestos intermetálicos importantes¹⁶

Familia	Metal	Hidruro	H (%masa)	H ₂ (kg/m ³)	P _{eq} , (bar) T(K)
Elemental	Mg	MgH ₂	7,6	110	1, 573
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H _{6,5}	1,37	115	2, 298
AB ₂	ZrV ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	3,01		10 ⁻⁸ , 323
AB	FeTi	FeTiH _{1,9}	1,89	112	5, 303
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3,59	97	1, 555
AB ₂ (b.c.c.)	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2,6		10, 313

Almacenamiento de hidrógeno. Hidrógeno en hidruros metálicos:

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a temperatura ambiente y a presión constante, cercana a la presión atmosférica; estas propiedades son importantes para el almacenamiento de hidrógeno. El proceso consiste en absorber el gas a baja temperatura y a una presión suficiente para que la aleación se hidrure

completamente. Posteriormente se calienta para liberar el gas a una presión más elevada. Los recipientes de hidruro metálico para almacenar hidrógeno deben poseer dispositivos que permitan enfriar y calentar el material.

Las aleaciones metálicas formadoras de hidruros constituyen uno de los recursos más promisorios. En estos sistemas, el hidrógeno puede ser almacenado con alta densidad de

energía volumétrica, comparable a la del hidrógeno líquido, hecho que permite su aplicación en sistemas de almacenamiento de electricidad avanzados.

General

También se desarrollan otros métodos de almacenaje como, por ejemplo, la esponja de hierro (óxido de hierro), con ventajas en densidad de energía y costos de almacenaje. El almacenamiento por adsorción con

microfibras de carbón que podría duplicar las posibilidades de almacenamiento.

También se investiga el almacenamiento a presión alta en microesferas (pequeñas esferas de vidrio con diámetros menores a 100 micras y resistencia a presiones de 1000 MPa). Puesto que la permeación de hidrógeno a través del vidrio es dependiente de la temperatura, el flujo de hidrógeno puede ser controlado por la aplicación de calor al dispositivo de almacenamiento.

Conclusiones

Los requerimientos actuales a nivel mundial, en los campos energético, económico, salud, comunicación, seguridad, ambiente, servicios y bienestar comunitario, urgen por el acceso sin limitaciones al recurso energético. En la práctica, ello se traduce, en la disposición general sin restricciones, en primera instancia del recurso energético, desde fuentes seguras, disponibles, ilimitadas, accesibles, variadas, no contaminantes y económicas.

De las fuentes disponibles, el hidrógeno cumple con buena parte de estas exigencias y ello explica la creciente actividad científico-técnica, los nuevos desarrollos y nuevas aplicaciones de este recurso. –Son variados los campos científico-técnicos de atención a estos requerimientos, dentro de ellos, el campo electroquímico, en sintonía con el catalítico y la nanociencia, muestran una gran versatilidad para el tratamiento de los requerimientos antes expresados. – Hay un avance permanente y sostenido, en los estudios, diseños, mejoras, aplicaciones, en este campo, y es de esperar que, en un tiempo razonable, el planeta en su totalidad goce sin restricciones, esta situación de emergencia actual. – En nuestro campo, tratamos con fuentes energéticas renovables, poco o no contaminantes, solar (directa, indirecta, difusa, térmica), eólica, hidroeléctrica, marina, geotérmica; con diseños sencillos, modificables, evolutivos y aplicables. –La literatura que acompaña este artículo, es muestra de la potencialidad y aplicabilidad de nuestros resultados y estudios.

Agradecimientos

A la Ilustre Universidad de Los Andes, a PDVSA (INTEVEP) y al FONACIT, por su importante apoyo a las investigaciones desarrolladas en el Laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencias-ULA

Referencias

- 1.- Márquez OP, Márquez J. (2018). Electroquimienergía. Revista de Ingeniería y Tecnología Educativa (RITE) 1(2), 9-25. ULA, Mérida - Venezuela.
- 2.- Nelson J. (2003). The Physics of Solar Cells. Imperial College Press. London, (363 pp.). ISBN 1-86094-340-3, ISBN 1-86094-349-7 paper.
- 3.- Dincer I. (2012). Green methods for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy. 37, 1954-1971.
- 4.- Casadevall C, Call A, Codolá Z, Acuña-Pares F, Lloret-Fillol J. (2016). Catalizadores para la conversión de energía solar en enlaces químicos. An. Quím. 112(3), 133-141.

- 5.- Tuller HL. (2017). Solar to fuels conversion technologies: A perspective. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. 6. 10.1007/s40243-017-0088-2.
- 6.- Steinfeld A. (2005). Solar thermochemical production of hydrogen-a review, *Sol. Energy* 78, 603-615.
- 7.- Murmura MA, Annesini MC. (2020). Methodologies for the Design of Solar Receiver/Reactors for Thermochemical Hydrogen Production. 8(3), 308 - 332.
- 8.- Abanades G, Flamant G. (2008). Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high-temperature fluid-wall chemical reactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47, 490-498.
- 9.- Clark II WW, Rifkin J. (2005). A green hydrogen economy. *Energy Policy* 34(17):2630-2639.
- 10.- Márquez OP, Márquez J. (2020). Hidrógeno vía Electroquímica, Cap 16. Una Educación Universitaria de Calidad (Tomo II). Publicación Vicerrectorado Académico ULA. ISBN 978-980-11-1858-9. ULA-Mérida-Venezuela.
- 11.- Márquez J, Márquez OP. (2012). Solar Energy and Electrochemistry. En: *Recent Advances in Electrochemical Research*. R Tremont (Ed.). Transworld Research Network, India, 6, 169-222.
- 12.- Márquez OP, Márquez J. (2018). Solid Catalysts for Renewable Energy production. Chapter 11 in *Synthesis of electrocatalysts for electrochemistry in energy*. IGI-global, (S González & F Imbert, Eds.), PA, USA.
- 13.- Fujishima A, Honda K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- 14.- Willkomm J, Orchard KL, Reynal A, Pastor E, Durrant JR, Reisner E. (2016). Dye-sensitised semiconductors modified with molecular catalysts for light-driven H₂ production. *Chem. Soc. Rev.*, 45 9-23. https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell.
- 15.- Züttel A. (2003). Materials for hydrogen storage, *Materials Today* 6(9), 24.-33.
- 16.- Visintin A, Zinola CF, Spinadel E, et al. (2005). Conversión y Almacenamiento de Energía en base a Hidrógeno. Estrategias en el MERCOSUR. Reporte de Investigadores del MERCOSUR.
- 17.- Liquid Hydrogen, Wikipedia, 26th October (2007), http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_hydrogen.
- 18.- Poggi-Varaldo HM, Reyes AM, Pineda-Cruz JA, Caffarel-Méndez S. (2009). Tecnologías solar-eólica- hidrógeno-pilas de combustible como fuentes de energía. Tecnológico de estudios superiores de ECATEPEC (Ed.). Mexico.
- 19.- Cheung KY, Cheung ST, Navin De Silva RG, Juvonen MP, Singh R & Woo JJ. (2003). Large-Scale Energy Storage Systems. Imperial College London.
- 20.- Martin KB, Vaz W. (2013). Hydrogen Energy and Vehicle Systems, Chap. 2 and Thomas M, Chap 11. Scott E Grasman (Edit.). Taylor and Francis Group. Boca Raton, FL – USA.
- 21.- Connolly, D. (2010). A Review of Energy Storage Technologies: For the integration of

- fluctuating renewable energy. Aalborg Universitet, Denmark, pp-1-63.
- 22.- Chouhan N and Ru-Shi Liu. (2012). Chap. 1: Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion. Edited by Lei Zhang, Ru-Shi Liu, Hansan Liu, Andy Sun, and Jijun Zhang. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 - 23.- Ibrahim H, Ilinca A, Perron, J. (2008). Energy storage systems-Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(5), 1221-1250.
 - 24.- Kim Y, Koh J, Xie Q, Wang Y, Chang N, Pedram M. (2014). A scalable and flexible hybrid energy storage system design and implementation. *Journal of Power Sources*, 255, 410-422.
 - 25.- García-Gracia M. (2010). Almacenamiento de EE: Aplicaciones y tecnologías. jornadas técnicas. Cigré - España.
 - 26.- Turner J, Sverdrup G, Mann MK, Maness PC, Kroposki B, Ghirardi M, et al. 2008. Renewable hydrogen production. *International Journal of energy research*. 32(5) 379-407.
 - 27.- Dincer I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 1954-1971.
 - 28.- Steinfeld A. (2004). Solar thermochemical production of hydrogen -a review. *Solar Energy* 30, 185-190.
 - 29.- Graetzel M. 2006. Generation of hydrogen from the solar photolysis of water: Hydrogen Conference. UC Santa-Barbara, USA.
 - 30.- Barbir F. (2005). PEM electrolysis for production of Hydrogen from renewable energy sources. *Sol. Energy* 78, 661-669.
 - 31.- Barreras F, Lozano A. (2012). Hidrógeno: Pilas de Combustible de tipo PEM. Universidad de Zaragoza, España. www.energia.es.
 - 32.- Kruse DA. (2011). Synthesis and characterization of core-shell nanomaterials for solar production of hydrogen fuel. MSc Physics, University of New Mexico, Albuquerque, New Mexico.
 - 33.- Finklea HO. (ed).1988. "Semiconductor Electrodes", Elsevier, Amsterdam.
 - 34.- Kocha SS, Montgomery D, Peterson MW, Turner JA. (1998). Photoelectrochemical Decomposition of Water Utilizing Monolithic Tandem Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52, 389-397.
 - 35.- McEvoy AJ, Grätzel M. (1994) Sensitisation in photochemistry and photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 32(3), 221-227.
 - 36.- O'Regan B, Grätzel M.(1991). A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737-740.
 - 37.- Balladores Y, Márquez J, Martínez Y, Márquez OP, Manfredy L, López-Rivera SA. (2014). Double Potentiostatic Deposition and Characterization of CdIn₂Se₄ Semiconductor. *ARN J of Sci and Tech*. 4(8):439-446.

- 38.- Manfredy L, Márquez OP, Márquez J, López-Rivera AS, Martínez Y, Balladores Y. (2014). Electrosynthesis and Characterization of a CuInS₂ Good Absorber Semiconductor for Thin Film Solar Cells. *ARPN Journal of Science and Technology*. 4(8) 455-463.
- 39.- Trindade T, O'Brien P, Pickett NL. (2001). Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives. *Chem. Mater.* 13, 3843-3858.
- 40.- Schlesinger TE, Rajeshward K, de Tacconi NR. (2010). Electrodeposition of Semiconductors. *Modern Electroplating*, Schlesinger M & Paunovic M (Editors), John Wiley & Sons, Inc.
- 41.- Márquez OP, Salazar E, Márquez J, Martínez Y, Manfredy L. (2016). Evaluación de nanopartículas de Pt/Rh/Ru depositadas sobre carbón vítreo como catalizador para la electrooxidación de metanol. *Equilibrium* 1:39-63.
- 42.- Márquez OP, Mubita T, Márquez J. (2012). Preparación de electrocatalizadores Ru/Pd/Mo para la oxidación de moléculas orgánicas pequeñas. Editorial Académica Española. Alemania.
- 43.- Mubita T, Márquez OP, Márquez J, Martínez Y, Mora AE. 2014. Síntesis Electroquímica y Evaluación Micrográfica de Electrocatalizadores Ru/Pd/Mo/CV. *Rev. Univ. Sci. Tech.* 18(71) 1-8.
- 44.- Velmurugan J, Mirkin MV. (2010). Fabrication of Nanoelectrodes and Metal Clusters by Electrodeposition. *Chem. Phys. Chem.* 11, 3011–3017.
- 45.- Murray RW. (2008). Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes and Nanopores. *Chem. Rev.*, 108 2688-2720.
- 46.- Márquez J, Márquez OP. (2015) .Nanotecnología y Electroquímica. En: *Nanotecnología: Fundamentos y Aplicaciones*. Lárez C (Ed.). *Avances en Química*, 5, 105-135, (edición especial). ULA, Mérida – Venezuela.
- 47.- Kalska-Szostko B, (2012). *Electrochemical Methods in Nanomaterials Preparation, Recent Trent in Electrochemical Science and Technology*, Dr. Ujjal Kumar Sur (Ed.), ISBN: 978- 953-307-830-4.
- 48.- Márquez J, Márquez OP, (2012). Electrochemical synthesis of micro- and nano-electrodes and arrays. Analytical applications. Chapter 1 in *Recent Advances in Electrochemistry*. Transworld Research Network, Kerala, India. Tremont R (Edit.).
- 49.- Geisz JF, France RM, Schulte KL et al. (2020). Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration. *Nat Energy* 5, 326–335. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0598-5>.
- 50.- Kuzminskii YeV, Kolbasov GYa. (1999). Electrochemical systems for converting solar energy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 56:93-115.
- 51.- Markvart T and Castañar L. (2003). *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamental applications*, (Elsevier, Oxford).
- 52.- Dimroth F, Meusel M e Baur A, Bett W, Strobl C. Proc. 31't IEEE Photovoltaic specialist Conf., Orlando Fl. 2005.
- 53.- Jayawardena KDGI, Rozanski LJ, Mills CA, Beliatis MJ, Nismy NA, Silva SRP. (2013).

- "Inorganics - in - Organics': Recent Developments and Outlook for 4G Polymer Solar Cells". *Nanoscale* (5)8411-8427: DOI: 10.1039/C3NR02733C.
- 54.- Wikipedia. Celdas Solares de cuarta generación e híbridas. https://es.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_solar_de_tercera_generaci%C3%B3n#Cuarta_generaci%C3%B3n:_h%C3%ADbrida.
 - 55.- Green MA, Hishikawa Y, Dunlop ED, Levi DH, Hohl-Ebinger J, Yoshita M, Ho-Baillie AWY. *Photovoltaics* (2018), Solar cells efficiency tables (Version 54). *Progress in Photovoltaics* 27(7) <https://doi.org/10.1002/pip.3171> : Willey online library. Web. doi:10.1002/pip.3171.
 - 56.- Tryk D, Fujishima A, Honda K. (2000). Recent topics in photo-electrochemistry: achievements and future prospects". *Electrochimica Acta*. 45 (15-16): 2363-2376.
 - 57.- Sun J, Zhong DK, Gamelin DR. (2010). Composite photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Energy Environ. Sci.* 3 1252-1261.
 - 58.- Dürr M, Bamedi A, Yasuda A, Nelles G. (2004). Tandem dye-sensitized solar cell for improved power conversion efficiencies. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3397 -3399.
 - 59.- Ho P, Thogiti S, Lee YH, Kim JH. (2017). Discrete photoelectrodes with dyes having different absorption wavelengths for efficient cobalt-based tandem dye sensitised solar cells. www.nature.com/scientific-reports. 1-10.
 - 60.- Yanagida M, Onozawa N, Mitsuhiko K, Kazuhiro K, Sugihara SH. (2010). Optimization of tandem structured dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 94(2) 297-302.
 - 61.- Gratzel M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 4(2): 145-153.
 - 62.- Yang J, Wang D, Han H, Li C. (2013). Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*. 46(8) 1900-1909.
 - 63.- Wang L, Al-Mamun L, Liu P, Wang Y, Yang HG, Wang HF, Zhao H. (2015). The search for efficient electrocatalysts as counter electrode materials for Dye-sensitized solar cells: mechanistic study, material screening and experimental validation. *NPG Asia materials*, 7, 1-15.
 - 64.- Maeda, K., Teramura, K., Takata, T., Hara, M., Saito, N., Toda, K., Inoue, Y., Kobayashi, H., and Domen, K. (2005) Overall water splitting on (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) solid solution photocatalyst: relationship between physical properties and photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B*, 109 (43), 20504-20510.
 - 65.- Song, H., Cai, P., Huabing, Y., and Yan, C. (2007) Hydrothermal synthesis of flaky crystallized La₂Ti₂O₇ for producing hydrogen from photocatalytic water splitting. *Catal. Lett.*, 113 (1-2), 54-58.
 - 66.- Tsuji, I., Kato, H., and Kudo, A. (2005) Visible-light-induced H₂ evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ solid-solution photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3565-3568.
 - 67.- Díaz-Castroverde FG. (2005). Estudio de reversibilidad para Almacenamiento de Energía

en una pila de Combustible Polimérica. Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICA). PROYECTO FIN DE CARRERA. Universidad Pontificia Comillas. Madrid., pp 1-146.

- 68.- Zittel W, Wurster R. 1996. Production of hydrogen Part 4: Production from Electricity by Means of Electrolysis, Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH, pp. 40–53.
- 69.- Martínez DB. 2017. Hidrógeno electrolítico como regulador energético. Trabajo de grado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad politécnica de Madrid.