

## ESTUDIO SOBRE MATERIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON CELDAS SOLARES Y PARA SU ALMACENAMIENTO.

Rocío Napán M<sup>(1)</sup> y Eitel L. Peltzer y Blancá<sup>(1)</sup>

Grupo de Estudio de Materiales y Dispositivos Electrónicos, Facultad de Ingeniería-UNLP (GEMyDE FI-UNLP) 48 y 116 La Plata (1900) eitelpyb@ing.unlp.edu.ar

### Resumen

Es importante tener conciencia de los efectos de la degradación del medio ambiente producidos por la generación de energía con combustibles sólidos, etc. Los estudios sobre remediación de esos efectos, son arduos y extendidos en el tiempo. Esto ha impulsado la investigación de formas de generación de energía menos contaminantes. El hidrógeno (H), o los compuestos que lo posean y que puedan liberarlo en forma controlada son una de las respuestas a este problema.

La utilización de H como combustible implica la necesidad de almacenarlo. Los sólidos, pueden contener mucha más cantidad de H que cuando está comprimido o en estado líquido, presentando además un mayor índice de seguridad. De esta manera, el H no debe considerarse como una fuente primaria de energía, sino como un vector energético, que es capaz de almacenarla, transportarla y liberarla. El litio ( $Z=3$ ) y el berilio ( $Z=4$ ), son elementos livianos, que forman compuestos sólidos estables con el H. Estos materiales se han comenzado a estudiar en forma teórica, tratando de establecer cuál sería el más conveniente para su utilización como reservorio de hidrógeno.

Como el H no se encuentra en estado libre, sino en forma de compuestos, se propone obtenerlo del agua por medio de fotoelectrólisis, mediante el uso de celdas solares (CS). Para poder realizar la disociación del agua, se debe generar una diferencia de potencial de aproximadamente 1.8 eV. No es posible conseguir estas diferencias de potencial en cualquier celda solar, por lo que se deben estudiar materiales apropiados para que las CS puedan generar esta energía.

Uno de los materiales aplicables a CS que se está estudiando es el  $\text{TiO}_2$  con impurezas de metales 3d en su estructura. Tal estas puedan generar en el  $\text{TiO}_2$  (usado en celdas solares) niveles de energía capaces de producir el potencial necesario para disociar el agua, liberando hidrógeno. Para este estudio se deben generar superceldas cristalinas de aproximadamente 100 átomos.

**Palabras claves:** Metales de transición 3d, fotoelectrólisis, sistemas de almacenamiento Li/Be-H, energía solar, band gap.

### 1.INTRODUCCION

En la actualidad el uso de fuentes de energías no renovables, es un motivo de gran preocupación por el impacto ambiental y costos de remediación que se generan. El camino a seguir es la producción de hidrógeno mediante tecnologías no contaminantes, las cuales serán imprescindibles durante las próximas décadas<sup>[1]</sup>, en un futuro próximo, el H será considerado como el combustible ideal del futuro.

Con este propósito, la investigación de materiales semiconductores para la producción de hidrógeno, se ha convertido en una importante herramienta. Con esta finalidad, hemos estudiado el dióxido de titanio, utilizado principalmente en dos aplicaciones: la purificación del medio ambiente y la conversión de energía solar.

La eficiencia de conversión de energía solar para el  $\text{TiO}_2$  es muy baja, debido a que su ancho de banda prohibida es demasiado grande para una eficiente absorción de fotones dentro del espectro solar, este material posee un ancho de banda prohibida de aproximadamente 3.0

eV<sup>[2,3,4]</sup>, por lo que, se le debe introducir alguna impureza, tal que se genere un nivel de energía en la banda prohibida, obteniéndose una diferencia entre niveles de energía, de al menos 1.23 eV, necesarios para la disociación del agua en el proceso de fotoelectrólisis. La fotoelectrólisis del TiO<sub>2</sub> se puso en evidencia en 1972 cuando Fujishima y Honda<sup>[5]</sup> realizaron investigaciones sobre un electrodo de n-TiO<sub>2</sub> irradiado con luz de longitud de onda más corta que el equivalente a su banda prohibida (aproximadamente 415 nm ~ 3 eV) y detectaron que el agua podía descomponerse en hidrógeno y oxígeno, mediante la absorción de luz en el rango del visible, sin la aplicación de voltajes externos.

En virtud de la posibilidad de obtener H del agua mediante la fotoelectrólisis, se está estudiando la forma de almacenarlo. Los metales Li y Be forman con el H, hidruros metálicos. Una de las condiciones necesarias que deben cumplir los nuevos compuestos, es que sean metaestables, es decir, el hidrógeno podría ser fácilmente liberado sin coste excesivo de energía<sup>[2]</sup>. Por esta razón se ha realizado una investigación teórica y sistemática para diseñar posibles materiales para el almacenamiento. La mecánica para esta tarea es obtener el mínimo de energía de las diferentes estructuras cristalinas de los hidruros, determinar las estabildades de los diferentes compuestos y, a continuación, enfocarnos en la determinación del compuesto más conveniente como reservorio de H.

## 2. PARTE TEÓRICA

La investigación se ha realizado por medio de códigos ab-initio de alta precisión, basados en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). El mecanismo utilizado fue obtener las energías totales (E) en función del volumen (V). Usando la ecuación de estado de Murnaghan<sup>[6]</sup> para ajustar las curvas E vs.V, se han obtenido los volúmenes de equilibrio (V<sub>0</sub>), el módulo de bulk (B), la derivada de B con respecto a la presión, etc. Las soluciones se obtienen por medio de una solución autoconsistente de las ecuaciones planteadas.

Uno de los códigos ab-initio utilizado fue el full-potential non-orthogonal local-orbital minimum basis scheme (FPLO). El código se basa en una combinación lineal de superposición de orbitales no-ortogonales. Los valores se obtuvieron en el marco de la utilización de la aproximación de gradiente generalizado propuesta por Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE-GGA)<sup>[7]</sup>. Los cálculos fueron completamente convergidos en densidades de carga y en número de puntos k del espacio recíproco.

El segundo método utilizado fue el Linear Augmented Plane Wave (LAPW) [8] (WIEN2k), el cual divide el espacio del sólido en esferas atómicas no superpuestas de radio R<sub>MT</sub>, que rodean a los núcleos y espacio intersticial. Las funciones de onda solución de las ecuaciones de Kohn y Sham (tipo Schroedinger) se expanden en armónicos esféricos dentro de esferas atómicas y en ondas planas en la región intersticial. Para los cálculos en función del volumen, tomamos el R<sub>MT</sub> = 1,55 u.a para el Be y 0,83 u.a. para la H en los compuestos Be-H, mientras que el R<sub>MT</sub> para Li y H en los compuestos Li-H fue 1,74 u.a y 0,94 u.a. respectivamente. El momento angular máximo l, para la expansión de la función de onda en armónicos esféricos, se tomó como l<sub>max</sub> = 10. La cantidad de puntos k usados dependen de las estructuras estudiadas, en promedio se han utilizado, aproximadamente, 2000 puntos k en toda la zona de Brillouin. La funcional de correlación-intercambio utilizada con estos códigos fue la PBE-GGA. Todos los cálculos fueron totalmente convergidos para garantizar la mejor calidad de los resultados.

Los cálculos de la estructura de banda son una importante herramienta para entender algunos aspectos de las propiedades electrónicas de los materiales. En general, la exactitud de los resultados es muy buena, sin embargo, la determinación del ancho de la banda prohibida de los aislantes y semiconductores es errónea. La DFT es una teoría del estado fundamental y subestima el valor de la banda prohibida. Hace algún tiempo, Becke y Johnson [9], formularon el método Potencial Efectivo de Optimización (OEP), donde proponen un potencial de intercambio (mBJ) que mejora sustancialmente los valores de la banda prohibida obtenidos con otros potenciales de intercambio. Este potencial ha sido utilizado en nuestros cálculos.

Para realizar los cálculos de los sistemas  $M\text{-TiO}_2$  ( $M$ =metal 3d) donde se introdujeron las impurezas  $M$ , empleamos superceldas  $2 \times 2 \times 2$  de 48 átomos, que consisten de 8 celdas unitarias ( $axaxc$ ) de  $\text{TiO}_2$ , con dimensiones  $2a \times 2a \times 2c$ , en fase ortorrómbica y espacio puntual ( $C_{mmm}$ ), correspondientes a una concentración de impureza de 2,08% ( $x=0.0208$ ), los radios de las esferas atómicas fueron: para los metales de transición  $M$  (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu)  $R_{MT} = 1.82$  u.a, para el átomo de Ti, 1.89 u.a, y para el átomo de O, 1.61 u.a. La integración en un espacio recíproco fue llevado a cabo tomando 50 puntos  $k$  en la zona completa de Brillouin (BZ).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Densidad de Estados del sistema $\text{TiO}_2$ con impurezas metálicas ( $M\text{-TiO}_2$ )

Los cálculos se realizaron para los sistemas cristalinos  $M\text{-TiO}_2$ , a las estructuras se les permitió relajarse (modificar las distancias interatómicas) cuando se introdujo la impureza y adicionalmente se les aplicó el potencial mBJ para determinar sus estructuras de banda.

La introducción de dopantes 3d en el compuesto  $\text{TiO}_2$  produce una reducción del tamaño de la banda prohibida que depende del tipo de átomo-impureza presente. Estos a su vez generan niveles próximos al nivel de Fermi en la banda prohibida.

Las densidades de estados (DOS) de los sistemas  $M\text{-TiO}_2$  son descritos de la siguiente manera: **Cr-TiO<sub>2</sub> y Mn-TiO<sub>2</sub>**, el ancho de banda prohibida del Cr-TiO<sub>2</sub> (Mn-TiO<sub>2</sub>) tienen un valor de 1.98 eV (1.61 eV) y se evidencia que su banda de valencia está formada principalmente de estados O-2p, y la banda de conducción consiste de estados Ti-3d e impurezas de Cr(Mn). En la banda de valencia se hibridizan los estados O-2p y Ti-3d. Por otra parte, los niveles de impurezas también participan en la zona superior de los orbitales  $t$  del  $\text{TiO}_2$ , formados por los estados Cr (Mn)- $d_{xy}$  y Cr (Mn)- $d_{xz}$ . La banda de conducción del Cr-3d se divide en dos partes, un nivel superior y otro inferior correspondiéndose con los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Esta división ayuda a reducir el ancho de la banda prohibida, de esta manera, los electrones en la banda de valencia pueden pasar a la de conducción, por la absorción de luz visible, debido a los niveles de energía generados por las impurezas.

**Fe-TiO<sub>2</sub> y Co-TiO<sub>2</sub>**, el nivel de energía correspondiente a la impureza Fe/Co está ubicado en el tope de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . Este nivel es ocupado por 4 electrones (Fe) (o 5, caso Co). El estado Fe(Co)- $e_g$  está dividido en los orbitales,  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , situados en la banda prohibida.

**Ni-TiO<sub>2</sub> y Cu-TiO<sub>2</sub>**, los estados del Ni(Cu)  $t_{2g}$  y  $O_p$  aparecen en la banda de valencia. Los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  del estado del Ni(Cu)- $e_g$  están localizados en la banda prohibida (Fig 1).

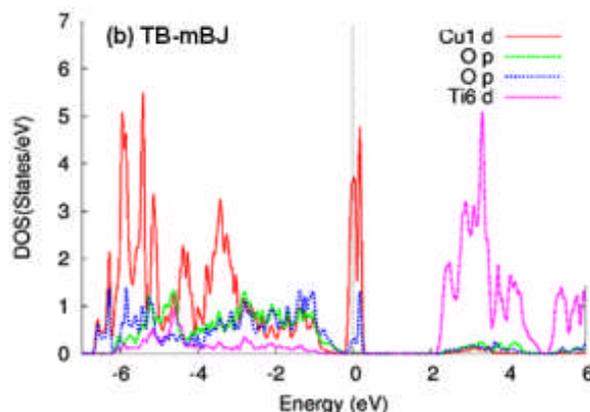


Fig.1 Densidad de estados del sistema Cu-TiO<sub>2</sub>

**3.2 Estabilidad Estructural de los sistemas M-TiO<sub>2</sub>** .- Se pueden considerar los siguientes factores, que se describen a continuación:

- (i) Las impurezas dopantes influyen las reacciones fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub>, que actúan como trampas para los electrones (o huecos), alterando la recombinación de pares e-/h+. Cuando un nivel de energía es introducido en la banda prohibida del TiO<sub>2</sub> se produce una modificación en la longitudes de onda asociadas a las diferencias de energía entre los nuevos niveles. En nuestro caso nos movemos del infrarrojo al visible<sup>[10]</sup>. La concentración de impurezas de metales de transición en el TiO<sub>2</sub>, está vinculada con los radios iónicos de estas<sup>[11,12]</sup>. Por ejemplo, si comparamos los radios iónicos del Ti y Cr notaremos que ambos tienen el mismo orden de magnitud, 0.6 Å. Diferente es el caso del átomo de Ti con el de Mn de radio iónico de 0.80 Å, 33% mayor que el primero. Podemos interpretar que en este caso la nueva estructura cristalina sufriría distorsiones en su estructura y ocuparía un mayor espacio en la supercelda.
- (ii) Como segundo factor nos enfocamos en el tamaño de la banda prohibida, para cumplir nuestro objetivo, debe encontrarse en el rango de 1.5 eV a 3.0 eV. El límite inferior se establece teniendo en cuenta el umbral de la disociación del agua de: 1.23 eV, debemos agregarle unos 0.25 eV para tener en cuenta los sobrepotenciales electroquímicos<sup>[13]</sup> existentes experimentalmente. La energía requerida para realizar la fotoelectrólisis en un electrodo es frecuentemente reportada como 1.6 - 2.4 eV por electrón<sup>[14,15]</sup>. Para corroborar estas magnitudes, se realizó el cálculo de la estructura de banda de cada uno de los sistemas M-TiO<sub>2</sub> con los potenciales mBJ para obtener valores teóricos precisos, estos se encuentran descritos en la Tabla 1.

Impurezas	Band Gap (eV)	λ (nm)
Cr	1.98	626.26
Mn	1.61	772.35
Fe	1.76	704.50
Co	2.56	484.78
Ni	2.63	469.78
Cu	1.77	700.60

Tabla1. Valores obtenidos del ancho de la banda prohibida para los sistemas M-TiO<sub>2</sub>.

**3.3 Estabilidad de los compuestos para almacenamiento de H: Li-H y Be-H**

Los cálculos de energías totales no nos permiten comparar directamente los valores obtenidos para cada compuesto, debido a que ellos poseen diferentes cantidades de H en su estructura. Para resolver este problema, se utilizó el concepto de la energía de formación, de acuerdo a la formulación sugerida por Wolverton<sup>[16]</sup>,

$$\Delta E (M_p H_q) = \frac{1}{p + q} \left[ E (M_p H_q) - p E^{struct} (M) - \frac{q}{2} E (H_2) \right] \quad (1),$$

en la ecuación (1), la cantidad ΔE es la energía de formación, el primer término en el segundo miembro es la energía del estado fundamental del cristal; la segunda: es la energía del metal en su estructura cristalina en el estado fundamental, y el último es la energía de la molécula de H. En la figura 2 se observan los valores de ΔE para los diferentes compuestos Li/Be-H. En este gráfico se han incluido los valores procedentes de los cálculos FPLO porque las diferencias entre FPLO y valores LAPW están en el segundo o tercer decimal. Se puede trazar una línea que une los puntos finales de Li-bcc (Be-hcp) con el H<sub>2</sub>-molecular, pasando por los valores más negativos de ΔE de cada uno de los compuestos de Li-H (LiH-225) y Be-H (BeH<sub>2</sub>-72), los

números después del compuesto indican el grupo de simetría puntual. Esta poligonal nos muestra el lugar de los valores más estables de los compuestos <sup>[17]</sup> <sup>[18]</sup>. Desde otro punto de vista, podemos decir que todos aquellos compuestos fuera de esta línea presentan fases meta-estables Li/Be-H. Se pueden observar las diferencias entre ambos grupos. En el grupo de Li-H, el LiH-221 está relativamente cerca al LiH-225 (compuesto más estable), pero el LiH-129 con estructura tetragonal esta mucho más cerca al 225, la diferencia en  $\Delta E$  es 0,15 eV, en el caso del LiH-129 y de 0,25 eV para el LiH-221 con respecto a la estructura estable.

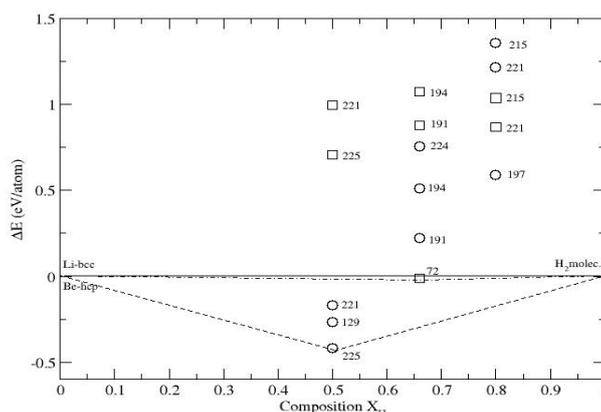


Fig.2. Valores de  $\Delta E$  para los diferentes compuestos de Li/Be-H (Los círculos corresponden a los compuestos Li-H y los cuadrados a los compuestos Be-H).

Otro punto investigado fue la presión de transición entre las estructuras LiH-221 (CsCl) y LiH-225 (NaCl), el volumen de equilibrio del LiH-225 es 4 veces mayor que el del LiH-221, el valor teórico obtenido para este parámetro es de 330 GPa, muy similar a los existentes en la literatura<sup>[19]</sup>. En el caso de los compuestos Be-H, todos ellos están muy lejos de el compuesto sintetizado BeH<sub>2</sub>-72, que indica que todos ellos son inestables. Por otra parte, es bien sabido que por regla general los elementos con una electronegatividad ( $\chi$ ) que varía entre 1,35 y 1,82 no forman hidruros estables. En el presente caso, la electronegatividad del Li y Be son, 0,98 y 1,57, respectivamente, según esta norma, el compuesto Li-H tienen una mayor probabilidad de formar compuestos más estables que los formados con Be-H. Además compuestos con el mismo número de átomos de H, en diferentes fases, deberían tener la misma estabilidad. Esta afirmación no es un buen argumento, según nuestros cálculos esto no ocurre. El valor de  $\Delta E$  para BeH<sub>2</sub> tiene un valor negativo muy pequeño, que da la idea de cuál es la estabilidad de este compuesto.

#### 4.-CONCLUSIONES

Se han realizado los estudios de las propiedades electrónicas de los sistemas M-TiO<sub>2</sub>, considerando las relajaciones atómicas y la estructura electrónica de los sistemas dopados, utilizando el LAPW. De acuerdo, a los resultados obtenidos podemos determinar que la supercelda Cu-TiO<sub>2</sub>, con una banda prohibida de aproximadamente 1.77 eV, es la más adecuada para poder realizar la disociación del agua, dado que se obtiene una longitud de onda de aproximadamente 700.6 nm, lo cual se encuentra dentro del espectro electromagnético del visible (de 400nm a 780nm), además es bien conocido que para llevar a cabo una eficiente fotoelectrólisis se debería tener un ancho de banda prohibida de de alrededor de 1.6 a 2.4 eV y las posiciones de los bordes de las bandas deberían estar ajustados a los potenciales redox del agua.

La transferencia de carga en presencia de dopantes efectivos parece ser uno de los factores más importantes en el mejoramiento de la fotoelectrólisis, necesaria para llevar a cabo la producción de hidrógeno. Se suma a esto, el enlace iónico, pues contribuye al incremento de la actividad fotoelectrolítica del TiO<sub>2</sub> en la región del visible.

Con la obtención del H, se han estudiado diferentes compuestos basados en Li-H y Be-H, para lograr su almacenamiento. En cada uno de estos grupos se han propuesto diferentes cantidades de H y estructuras cristalinas, en ese sentido se han diseñado nuevos compuestos con el fin de conocer cuáles son sus energías de formación y determinar las estabildades de los diferentes compuestos de cada una de las series estudiadas. Las energías de formación nos dan los valores para respaldar esta idea. En este sentido, podemos ver que en el caso Li-H, el LiH-225 es más estable que el LiH-129/221, estos serían los candidatos más probables para su utilización como reservorio. En la otra serie, el BeH<sub>2</sub> es el que se mantiene estable, todos los demás muestran una alta inestabilidad. Esto se puede ver como una indicación de que los compuestos de Li-H exhiben una mejor alternativa que los compuestos de Be-H para su utilización como reservorios de hidrógeno.

### Bibliografía

- [1] M. Balat, Int.J Hydrogen Energy **33**, 4013-4029 (2008)
- [2] E.C. Ekuma and D. Bagayoko. Jpn. J. Appl. Phys **50**, 101103 (2011).
- [3] F. A. Grant. Rev. Modern Physics **31**, 3(1959)
- [4] K. Mizushima, M.Tanaka, A. Asai, S. Iida. J. Phys. Chem.Solids, **40**,1129-1140(1979)
- [5] A. A. Fujishima, K.K Honda, Nature **238**(5358):37-8(1972)
- [6] Murnagham FD. American Journal of Mathematics **49**(2):235–260(1937).
- [7] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M.Physical Review Letters **77**(18):3865–3868(1996).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz,J. Luitz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, WIEN2k, Technical University of Vienna, Vienna, Austria, 2001.  
K. Schwarz, P. Blaha , GHF Madsen, Comput Phys Commun **147**(1-2):71-6(2002).
- [9] Becke AD, Johnson ER. The Journal of Chemical Physics **124**(22):221101–4(2006).
- [10] W. Choi ,A. Termin, and Michael R. Hoffmann, J. Phys. Chem **98**,13669-13679(1994).
- [11] Y. Wang, Y. Hao, H. Cheng, J. Ma, B. Xu,W. Li, S. Cai, J.Mat Sci **34**, 2773-2779(1999).
- [12] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, J Phys Chem Solid **63**, 1909-1920(2002).
- [13] I.E. Castelli, T.Olsen, S.Datta, D.D.Landis, S.Dahl, K.S.Thygesen and K.W. Jacobsen, Energy Environ. Sci.**5**, 5814-5819(2012).
- [14] Y. Gai, J. Li, S. Li, J.Xia and S. Wei, PRL **102**, 036402(2009).
- [15] M. G. Walter, E.L. Warren, J.R. Mckone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, and N, Chem. Rev. **110**, 6446-6473(2010).
- [16] Wolverton C, Ozoliņš V, Asta M. Hydrogen. Physical Review B **69**(14):1–16(2004).
- [17] Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft NW, Oganov AR, Lyakhov AO. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **106**(42): 17640–3(2009).
- [18] Mihalkovič M, Widom M. Physical Review B **70**(14):1–12 (2004).
- [19] Ahuja R, Eriksson O, Johansson . Physica B **265**(87-91)1999.