



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Fotocatálisis. Combustibles a partir de luz solar

Hermenegildo Garcia

<https://hermenegildogarciagroup.es>

- Generación fotocatalítica de H_2
- Almacenamiento del H_2 en líquido



Energía del Sol

172,500 TW

122,500 TW de energía solar entran en la atmósfera y llegan a la litosfera e hidrosfera

~16,000 TW inciden sobre tierra firme

~78 TW fotosíntesis en tierra firme

Internal conversion

regulatory dissipation

NAD(P)H + ATP

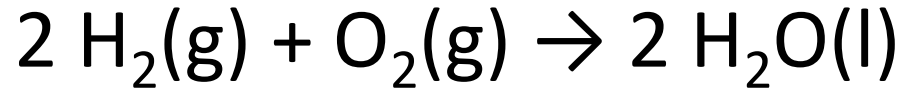
CO₂ assimilation

growth and maintenance

~4-7 TW
combustibles



H₂: Electrolisis vs. Fotocatálisis



$\Delta H_f (\text{H}_2) = 286 \text{ kJ/mol}$, es decir $\Delta H_f (\text{H}_2) = 143 \text{ kJ/g}$

Electrolisis

1 kW (1 M €)
máximo teórico 25.2 g/h

Eficiencia 60%

Precio actual
12 €/kg H₂

15.12 g/h

362 g/día



Fotocatálisis

Potencia solar de referencia 1 kW/m²
máximo teórico 25.2 g/h

Eficiencia 1%

0.25 g/día

1 km² 250 kg/día



Fotocatálisis: Objetivos para comercialización

- Eficiencia de luz solar a H₂
$$\text{Eficiencia} = \frac{\text{moles}_{\text{H}_2} \Delta H_f}{P_{\text{solar}} t}$$
 - conseguir 5 % (12.5 Ton_{H₂}/día km²)
 - Actualmente inferior al 1 %.
- Coste catalizador inferior 50 €/kg
 - Ausencia de metales preciosos o críticos
 - Formación de películas delgadas (unas micras)
- Durabilidad superior a un año

Evaluación tecno-económica

- Rendimiento por Ha seria de 4,5 t_{H₂}-año.
- Para comparar costes de producción si suponemos 100.000 €/Ha y 4,5 t_{H₂}-año, coste 2,2 € kg (10 años de amortización).
- FV+electrolisis rendimiento estándar 50 t_{H₂} por Ha-año. Coste de H₂ con esta tecnología es de 4,7 €/kg

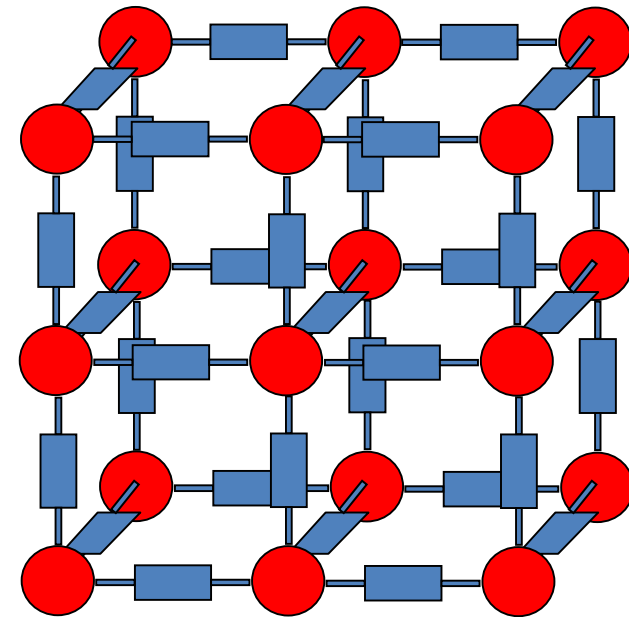
Fotocatalizadores: Materiales reticulares metal-orgánico

- Materiales cristalinos y porosos constituidos por una red 3D extendida de iones o agregados metálicos conectados a través de ligandos orgánicos rígidos y multidentados

 **Iones o agregados metálicos**
(gran variedad)

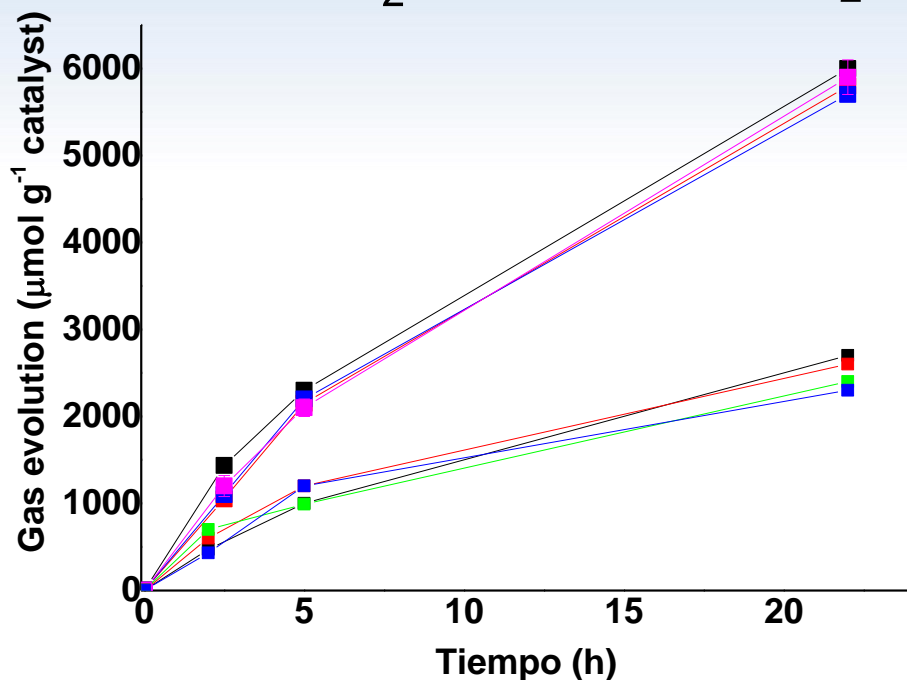
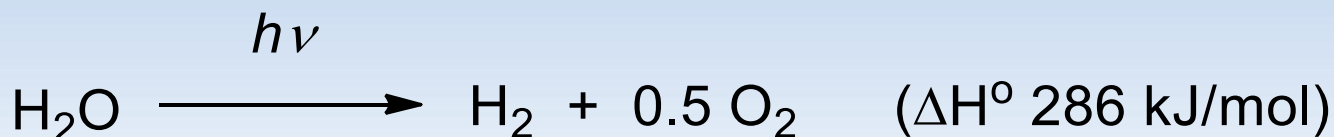
 **Ligandos orgánicos**
(típicamente ácidos
policarboxílicos atomáticos)

- La más baja densidad de red
- El área superficial más grande
- El mayor volumen de poro
- (Multi)funcionalidad



Metal organic framework and use thereof for generating hydrogen EP3978113, 2022.

Overall water splitting



Reaction conditions:

MilliQ water

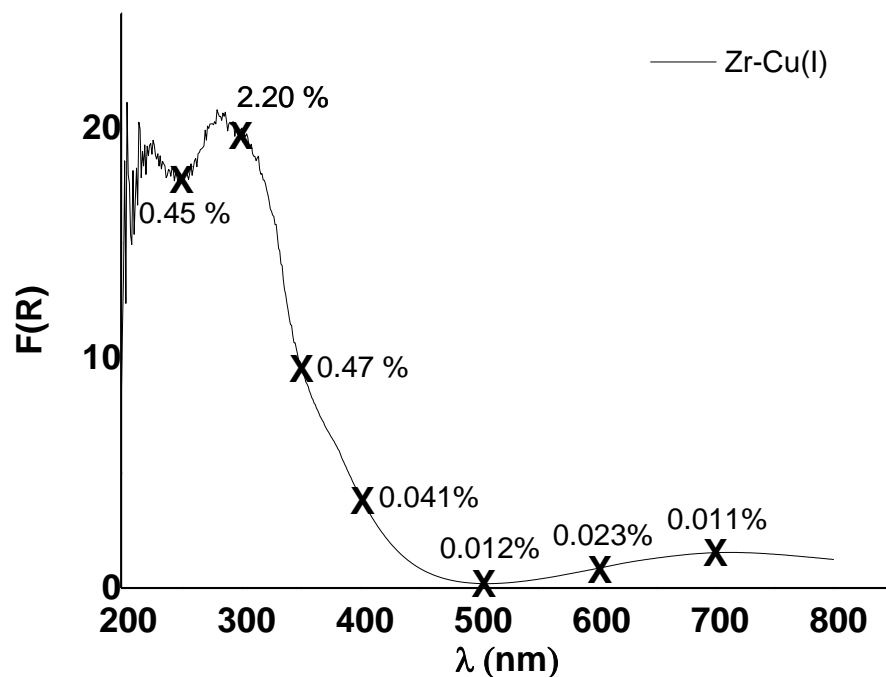
volume = 20 mL

Catalyst (1.6 mg MOF)

Temperature 20 °C

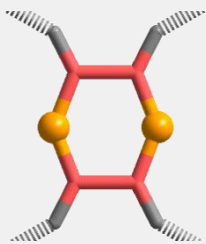
UV-Vis, monochromator or Solar simulator

Photoaction spectrum



M/M-MOFs: optimisation strategies

Metalloligand



Ligand substitution

Size/geometry of the ligand

Dope with M^{III} ions

Objectives :

-Tune the band-gap

-Optimise HER/OER

⇒ Target higher STH (1-5 %)

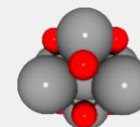


Pores

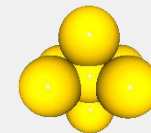
Loading

- Catalyst / co-catalyst

- Dyes



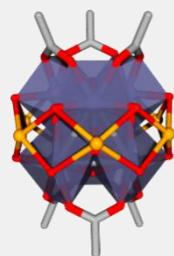
Non-noble Metals



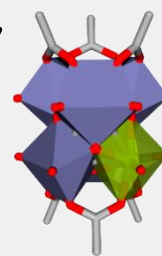
Noble Metals

Open-Metal Sites

Metal-ion grafting



Metal-ion doping



Inorganic
building
unit

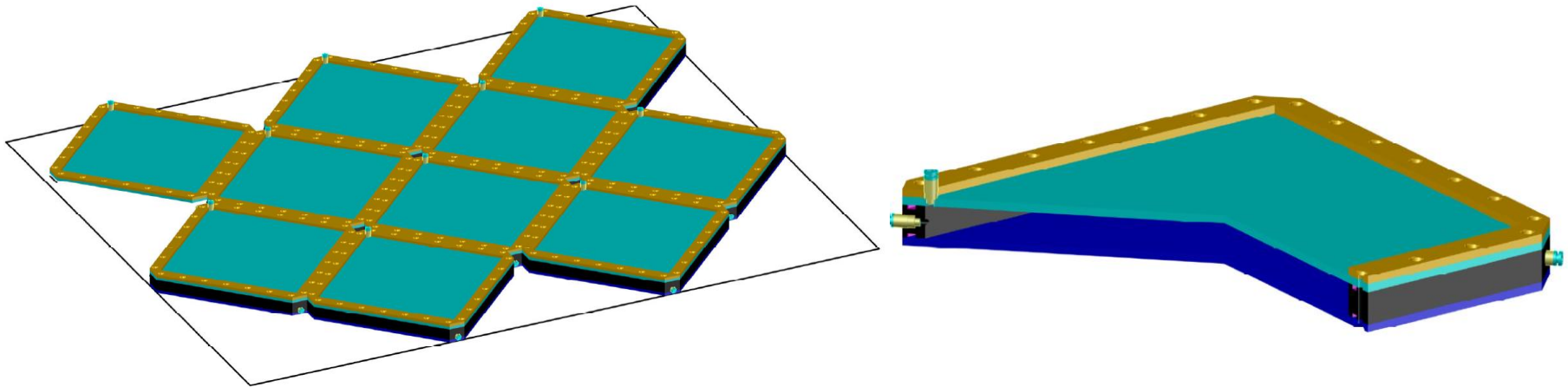
Composites

Interfacing with co-catalysts
and/or with light harvesters

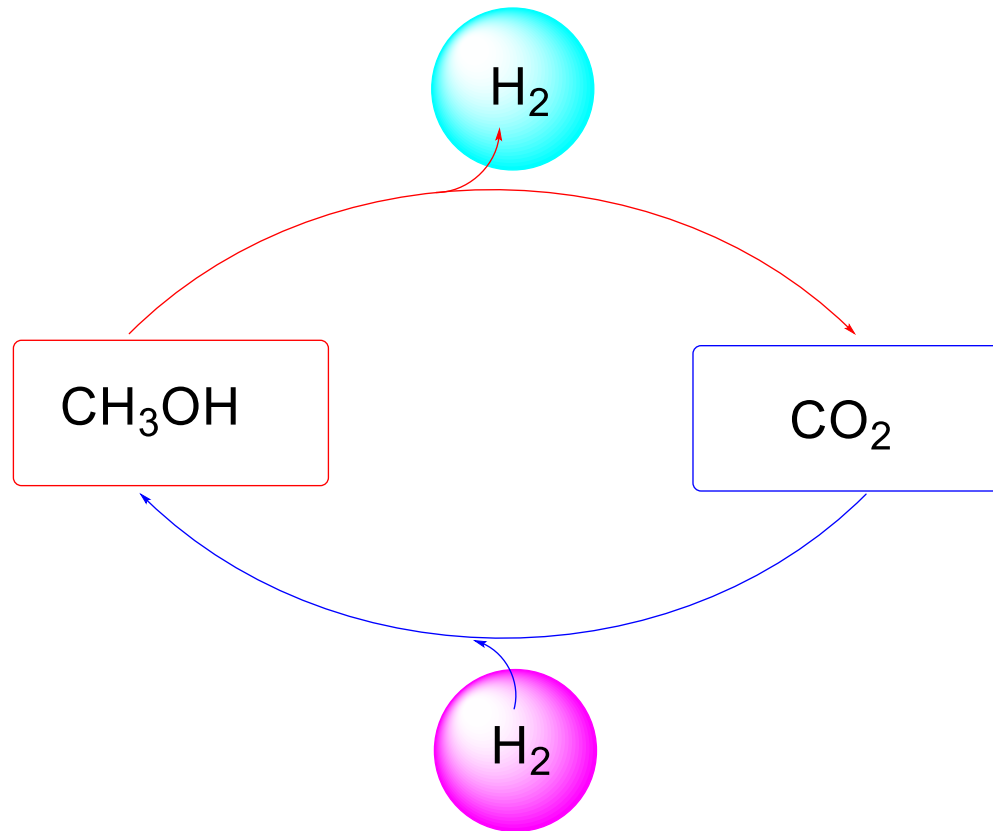
Period: two Years

Pilot Plant (Photoreactor)

- TRL 4: Technology validated in lab
- TRL 5: Technology validated in relevant industrial conditions
- Cost: 5 €/m²
- Pressurization and H₂/O₂ separation unit



Compuestos orgánicos líquidos transportadores de hidrógeno



Method for the production and storage of hydrogen by means of catalytic dehydrogenation, and the use of a transition-metal catalyst anchored to a support made from a carbon material in order to obtain hydrogen by means of catalytic dehydrogenation reactions ,
WO2019012171, 2019.