

Posgrado en Ciencias (Química)

**EFEECTO DE LA ADICIÓN DE CARBONATO DE BISMUTO EN
ÓXIDO DE ZIRCONIO EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO VÍA FOTOCATALÍTICA.**

Presenta:

M.C. Julio Cesar Castillo Rodríguez

Matrícula: 2161801156

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química)

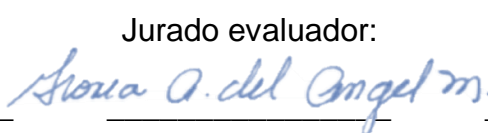



Área: Catálisis

Director de tesis:



Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Jurado evaluador:


Dra. Mayra Angélica
Álvarez Lemus
Dra. Gloria Alicia del
Ángel Montes
Dra. María Elena
Manríquez Ramírez
Dr. Arturo Barrera
Rodríguez
Dr. Carlos Omar
Castillo Araiza

Iztapalapa, Ciudad de México, 17 de mayo 2022

Lista de tablas

Tabla 1.1. Propiedades del ZrO_2 y condiciones de reacción para la producción de H_2 .	13
Tabla 3.1. Relaciones mol añadidas de $Bi_2O_2(CO_3)$ en ZrO_2 .	16
Tabla 4.1. Niveles energéticos en la heterounión $ZrO_2-Bi_2O_2(CO_3)$ determinados por XPS	33
Tabla 5.1. Propiedades fotocatalíticas de los materiales de referencia ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi.	44

Lista de figuras

Figura 1.1. Producción de H_2 mediante fotocatalisis	9
Figura 1.2. Posiciones de los bordes de las bandas de condiciones a nivel de vacío y al de NHE para semiconductores seleccionados a $pH=0$, óxidos, fosfatos y carburos. Las líneas azules representan los límites de los potenciales de reacción redox del agua.	10
Figura 1.3. Proceso de fotocatalisis heterogénea en un material de tipo compósito.	12
Figura 1.4. Posiciones de los bordes de las bandas a nivel de vacío y al de NHE para semiconductores seleccionados de Bismuto a $pH=0$, Las líneas verdes representan los límites de los potenciales de reacción redox del agua.	14
Figura 4.1. Difractogramas de rayos X para el material ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi con diferente contenido de $Bi_2O_2(CO_3)$.	19
Figura 4.2. Espectros FTIR para los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi con diferente contenido de $Bi_2O_2(CO_3)$.	20
Figura 4.3. Tipos de grupos hidroxilos superficiales.	20
Figura 4.4. Deconvolución del espectro FTIR de los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y compósitos ZrBi entre $4000-2600\text{ cm}^{-1}$.	21
Figura 4.5. Porcentajes de las áreas bajo las curvas de Deconvolución de los espectros FTIR de las vibraciones características Zr-O-H 1a, $(Zr)_3$ -O-H, puentes de H y Zr-O-H 1b para las muestras ZrO_2 y materiales compósitos ZrBi.	22
Figura 4.6. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y el material compósitos y ZrBi-1.	23
Figura 4.7 a) Volumen de poro y b) área superficial específica de los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi.	24
Figura 4.8. Distribución de tamaño de poro mediante el método NLDFT.	25
Figura 4.9. Dimensión fractal de los materiales sintetizados, calculada mediante los datos de Fisorción de N_2 .	26
Figura 4.10. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados y secos a 80°C para el cálculo de la energía de la banda prohibida.	27

Figura 4.11. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales ZrO_2 y $ZrBi-1\%$.	28
Figura 4.12. Estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para materiales ZrO_2 , $ZrBi-1$ y $Bi_2O_2(CO_3)$.	30
Figura 4.13. a) Espectros de estudio XPS de los materiales ZrO_2 , $ZrBi-1$ y $Bi_2O_2(CO_3)$. Espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales de $Zr3d$ de ZrO_2 b), $Bi4f$ de $ZrBi-1\%$ c), $O1s$ de ZrO_2 y $ZrBi-1$ d) y e).	32
Figura 4.14. Posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción, determinadas por XPS, en la heterounión $ZrBi$.	34
Figura 4.15. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos $ZrBi$.	35
Figura 4.16. Análisis EDS-SEM de las muestras ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos $ZrBi$.	36
Figura 4.17. Análisis EDS-SEM de los elementos C, Cl y N presentes en las muestras sintetizadas.	37
Figura 4.18. Porcentajes mol de los elementos presentes en las muestras ZrO_2 , $ZrBi-1$ y $Bi_2O_2(CO_3)$ obtenidos mediante análisis EDS-SEM.	38
Figura 4.19. Producción de hidrógeno utilizando los materiales sintetizados y en ausencia de éstos (Fotólisis).	39
Figura 4.20. Producción de hidrógeno utilizando diferentes masas de material $ZrBi-1$.	40
Figura 4.21. Mecanismo de reacción fotocatalítica para la producción de H_2 para material $ZrBi-1$.	41
Figura 4.22. Reacciones cíclicas utilizando el material $ZrBi-1$.	42
Figura 4.23. Evaluación fotocatalítica en la producción de H_2 variando la relación agua-metanol utilizando 15 mg del fotocatalizador $ZrBi-1$.	43
Figura 8.1. Difracción de rayos X por medio de un cristal.	52
Figura 8.2. Tipos de vibraciones moleculares (tensión y flexión).	54
Figura 8.3. Clasificación de isothermas de adsorción.	56
Figura 8.4. Clasificación de lazos de histéresis.	57
Figura 8.5. Espectroscopia de reflectancia difusa.	58
Figura 8.6. Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida.	60
Figura 8.7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	61
Figura 8.8. Diagrama de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.	62
Figura 8.9. Microscopio electrónico de transmisión.	63

Índice.

Lista de tablas	1
Lista de figuras	1
Abstract.....	6
Introducción	6
Capítulo I.....	7
1. Generalidades	7
1.1. Hidrógeno como vector energético.....	7
1.2. Producción de hidrógeno mediante la disociación de agua a partir de fotocatalizadores.	8
1.3. Actividad fotocatalítica utilizando materiales compósitos	11
1.4. Método de síntesis por co-precipitación química	12
1.5. Elección de materiales a utilizar	13
Capítulo II.....	15
2. Objetivos e hipótesis	15
2.1. Objetivo general	15
2.2. Objetivos particulares.....	15
2.3. Hipótesis	15
Capítulo III.....	16
3. Metodología experimental.....	16
3.1. Síntesis de materiales	16
3.2. Caracterización de materiales	17
3.3. Evaluación fotocatalítica de los materiales ZrBi.....	17
Capítulo IV	18
4. Resultados y discusión	18
4.1. Caracterización de materiales	18
4.1.1. Difracción de Rayos X	18

4.1.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)	19
4.1.3. Análisis textural por fisorción de N ₂	22
4.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	26
4.1.5. Microscopía electrónica de barrido.....	28
4.1.6. Microscopia electrónica de transmisión	29
4.1.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	31
4.1.8. Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	34
4.1.9. Análisis elemental mediante EDS-SEM.....	36
4.2. Evaluación fotocatalítica de los materiales ZrBi.....	39
4.3. Análisis del posible mecanismo de reacción fotocatalítica	40
4.4 Análisis de estabilidad del material	42
4.5. Variación de metanol en el medio de reacción.....	42
Capítulo V	43
5. Conclusiones y perspectivas.....	43
5.1. Conclusiones.....	43
5.2. Perspectivas.....	45
6. Referencias	46
7. Agradecimientos.....	50
8. Información suplementaria	51
Técnicas de caracterización.....	51
8.1. Difracción de Rayos X	51
8.2. Espectroscopia infrarroja.....	53
8.3. Análisis textural por fisorción de N ₂	54
8.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	57
8.5. Microscopía electrónica de barrido.....	60
8.6. Microscopia electrónica de transmisión	62

8.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X 64

Abstract

The present investigation describes the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of the composite materials $ZrO_2-Bi_2O_2(CO_3)$ which were synthesized by the chemical co-precipitation method. The solids were prepared by modifying the content of $Bi_2O_2(CO_3)$, obtaining samples at 0.5, 1 and 2% mol, in order to determine the influence of the percentage of $Bi_2O_2(CO_3)$ in ZrO_2 on the production of H_2 via photocatalytic process. The same mechanism of synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of the reference materials ZrO_2 and $Bi_2O_2(CO_3)$ was carried out to compare their activity with that of the composite materials.

The materials were characterized in order to study their structural, textural and optical properties. In this sense, the solids were analyzed by X-ray diffraction, diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, high resolution transmission electron microscopy, photoluminescence spectroscopy, N_2 physisorption, and X Ray photoelectron spectroscopy.

The evaluation of the photocatalytic activity of the materials was carried out in the production of H_2 under UV light irradiation. The results showed that ZrO_2 with the addition of $Bi_2O_2(CO_3)$ significantly improves the photocatalytic behavior compared to the reference materials.

Introducción

El hidrógeno es un elemento, compuesto por un protón y un electrón, que se encuentra en abundancia en el universo. En la Tierra lo podemos encontrar combinado con otros elementos, como por ejemplo con oxígeno en el agua.

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, pues no se encuentra aislado en la naturaleza. En general, se obtiene a partir de la separación de la molécula del agua aplicando una corriente eléctrica (electrólisis); por el proceso de reformado, que es la descomposición de hidrocarburos, el más usado es el gas natural con vapor, dando como resultado hidrógeno y dióxido de carbono; por medio de la gasificación de la biomasa, proceso del que se liberan varios gases como el hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, entre otros.

La alternativa que se propone utilizar en este trabajo para la producción de hidrógeno en donde se reducen las emisiones de estos gases, es mediante fotocatalisis heterogénea. Es por eso que en capítulo I se realizó un estudio y búsqueda bibliográfica de su producción mediante ésta técnica, así como un análisis de la actividad fotocatalítica utilizando materiales de tipo compósitos. De igual manera se realizó una investigación de la técnica de síntesis y los materiales a utilizar.

Como objetivo general de ésta tesis, se propone estudiar el efecto de la adición de diferentes concentraciones de carbonato de bismuto sobre dióxido de zirconio en la producción de hidrógeno mediante las evidencias de su caracterización y evaluación fotocatalítica para proponer un mecanismo de reacción. Para lograr este objetivo, en el capítulo II se proponen los objetivos particulares y se menciona la hipótesis de este trabajo.

En el capítulo III se muestra la metodología experimental utilizada, la cual consiste de la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de los materiales propuestos para la producción de hidrógeno. Y en el capítulo IV se expone una discusión de los resultados logrados en la actividad experimental.

Finalmente, en el capítulo V se presentan las conclusiones y estudios propuestos a futuro como perspectivas para poder profundizar en el tema de este trabajo, con base en los resultados obtenidos.

Capítulo I

1. Generalidades

1.1. Hidrógeno como vector energético

En la actualidad, los recursos de combustibles fósiles como el carbón, petróleo crudo y gas natural suministran casi el 80% de la demanda mundial de energía [1, 2]. Dichos recursos tienen la desventaja de que se limitan a reservas concentradas en regiones específicas del mundo, como lo es el caso del petróleo. Además de que, al ritmo actual de consumo de combustibles fósiles, se prevé que las reservas se agoten en menos de 50 años. Lo cual provoca que con el aumento de las preocupaciones sobre las

contribuciones de CO₂ a la atmósfera se destaque la necesidad de una nueva forma de energía a partir de fuentes renovables con un efecto ambiental negativo mínimo.

Rohland y col. [3] pronosticaron un aumento en el gasto de recursos renovables del 36% al 69% de la demanda total de energía mundial del 2025 al 2050 respectivamente, en las cuales el hidrógeno contribuirá con el 11% en 2025 y 34% en 2050. Si la tecnología de producción de hidrógeno recibe un apoyo moderado o fuerte, el uso de petróleo crudo y carbón se reducirá respectivamente al 41% y al 37%, para 2030 [4].

Hoy en día, existen varias técnicas para producir hidrógeno a partir de combustibles fósiles y nucleares [5], pero también mediante electrólisis y termólisis. El método más utilizado industrialmente para producir hidrógeno es el reformado con vapor [6, 7]. Este método consiste en mezclar metano con vapor de agua para someterlo posteriormente a un proceso catalítico a altas temperaturas (700-900 ° C) y altas presiones (1.5-3 MPa) para formar una mezcla de H₂ y monóxido de carbono (CO) finalmente el CO reacciona con vapor adicional para formar CO₂ e H₂. En este proceso, se generan 5.5 kg de CO₂ estequiométricamente por 1 kg de H₂ [8]. Debido a dicha producción de CO₂, este proceso no se considera un proceso sustentable.

La producción de hidrógeno por disociación de agua mediante fotocatalisis heterogénea utilizando catalizadores semiconductores es una alternativa en la que se puede reducir o eliminar la producción de CO y CO₂.

1.2. Producción de hidrógeno mediante la disociación de agua a partir de fotocatalizadores.

La Figura 1.1 muestra un diagrama esquemático del agua que se disocia en H₂ y O₂ sobre un fotocatalizador. La fotocatalisis en partículas semiconductoras implica tres pasos principales: (i) absorción de fotones con energías que exceden la banda prohibida del semiconductor, lo que lleva a la generación de pares de electrones (e⁻) y huecos (h⁺); (ii) separación de cargas seguida de migración de estos portadores fotogenerados en las partículas semiconductoras hacia la superficie y (iii) reacciones químicas que se llevan a cabo en la superficie del fotocatalizador entre estos portadores con el medio de reacción (por ejemplo, H₂O); no obstante los electrones y los huecos también pueden recombinarse entre sí, sin participar en ninguna reacción química [9, 10].

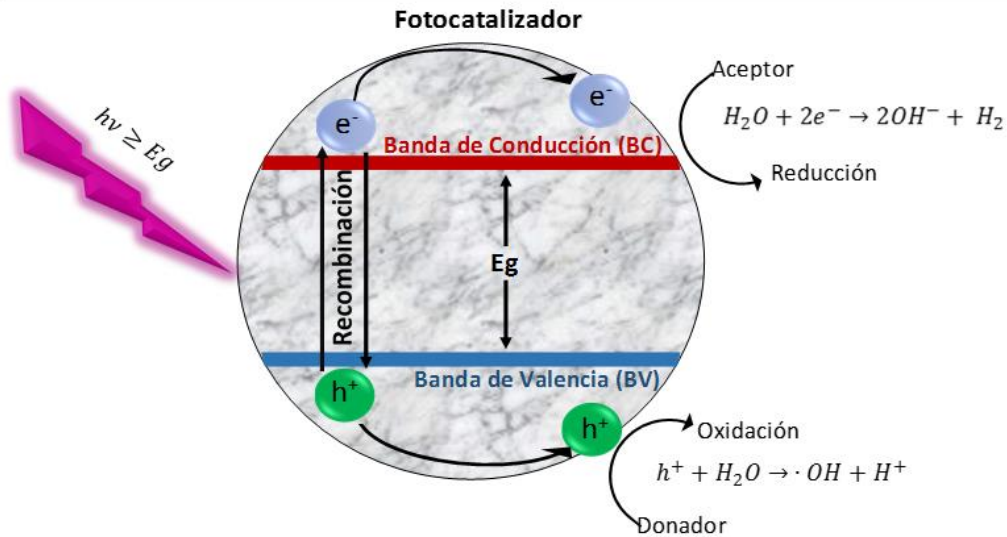
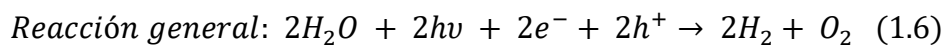
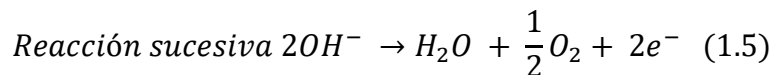
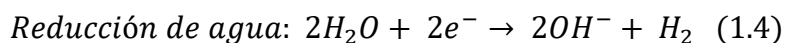
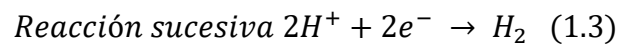
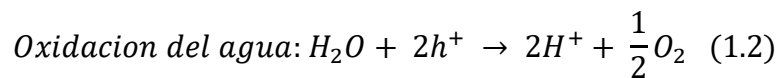
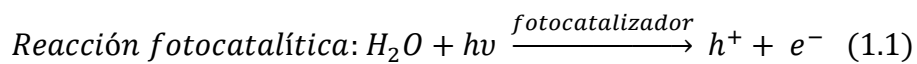


Figura 1.1. Producción de H₂ mediante fotocatalisis [9, 10].

Algunas de las reacciones que se llevan a cabo en la superficie del fotocatalizador son las siguientes[11]:



Donde hv es la energía de un fotón que debe ser mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor, además la reacción general es una reacción de transferencia de dos electrones y 2 huecos por dos moléculas de H₂ formado.

Para lograr la disociación del agua es necesario que las posiciones de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) cumplan con ciertas condiciones: la posición de la BC debe ser más negativa que el potencial de reducción del H⁺ a H₂ (0V vs electrodo normal de hidrógeno (NHE)), mientras que el nivel superior de la BV debe ser más positivo que el potencial de oxidación del H₂O a O₂ (1.23V vs NHE). Por lo tanto, la

energía del fotón mínimo requerido termodinámicamente para llevar a cabo la reacción es 1.23 eV, sin embargo, hay una barrera de activación en el proceso de transferencia de carga entre el fotocatalizador y las moléculas del agua, por lo que es necesario una energía del fotón mayor a lo calculado termodinámicamente [6, 12].

La Figura 1.2 resume las posiciones de los bordes de la banda de algunos semiconductores ampliamente estudiados. Por ejemplo, las posiciones de los bordes de la BV y de la BC de TiO_2 y el ZrO_2 se acoplan bien con los potenciales requeridos para la reacción de disociación del agua, mientras que las posiciones de los bordes de la BV y de la BC de Bi_2O_3 y Ag_2O no se encuentran en las posiciones requeridas para disociarla indicando su incapacidad para producir H_2 .

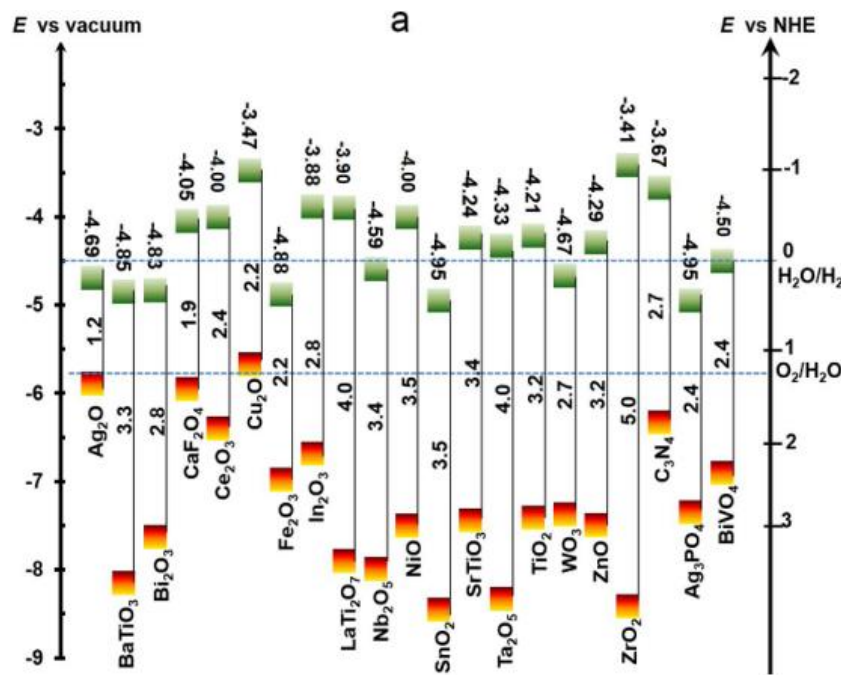
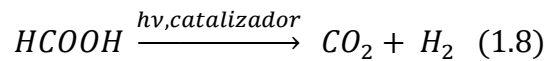
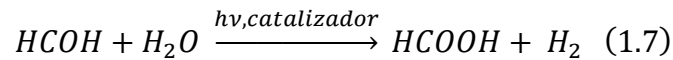
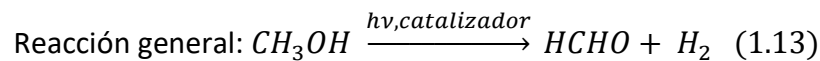
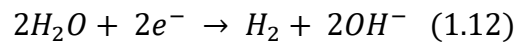
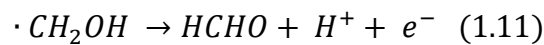
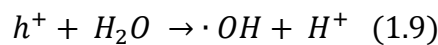


Figura 1.2. Posiciones de los bordes de las bandas de condiciones a nivel de vacío y al de NHE para semiconductores seleccionados a pH=0, óxidos, fosfatos y carburos. Las líneas azules representan los límites de los potenciales de reacción redox del agua [13]. Hay casos en que las posiciones de la BV y BC son más negativos que el potencial redox del agua de O_2/H_2 y H^+/H_2 , respectivamente, y mientras que otros casos, las posiciones tanto la BV como la BC son más positivos que el potencial redox de O_2/H_2 y H^+/H_2 , respectivamente. Para estos casos, estos materiales sólo tienen suficiente potencial para reducir u oxidar agua, que puede ser útil para la producción de H_2 u O_2 mediante la disociación del agua en presencia de un agente de sacrificio [13].

Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en presencia de agente de sacrificio (como metanol) los huecos fotogenerados en la BV oxidarán irreversiblemente al metanol en lugar del H_2O , así los electrones reducirán los protones para producir H_2 .



Las siguientes reacciones describen el mecanismo de producción de H_2 empleando metanol como agente de sacrificio [9].



Durante el proceso fotocatalítico hay formación de intermediarios tales como el radical $\cdot CH_2OH$ y formaldehído ($HCHO$). Este último podría ser además oxidado a ácido metanoico ($HCOOH$) y subsecuentemente a CO_2 junto con la generación de H_2 . Por lo tanto el H_2 producido durante el proceso fotocatalítico proviene del agua pero también del agente de sacrificio.

1.3. Actividad fotocatalítica utilizando materiales compósitos

En un material de tipo compósito (Figura 1.3), se tiene la ventaja de la aparición de estados electrónicos intermedios entre la banda de valencia y la banda de conducción del fotocatalizador. Dichos estados electrónicos son generados debido a la presencia del material adicinante [14], ya que ambos materiales están enlazados mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals [15] y posiblemente sean las causantes de estar formando de esta manera una heterounión entre ambos materiales.

La importancia de dichos estados radica en que los electrones son fotoexcitados y migran lentamente hacia la banda de conducción de un material a otro a través de éstos estados [14], aumentando la posibilidad de que los huecos fotogenerados migren hacia

la superficie teniendo así una disminución en la recombinación sin la necesidad de utilizar materiales con energía de banda prohibidas propias un material semiconductor (3 eV) sino que se tiene la libertad de utilizar materiales con energías de banda prohibidas mayores propias de un material dieléctrico (6 eV) [16]

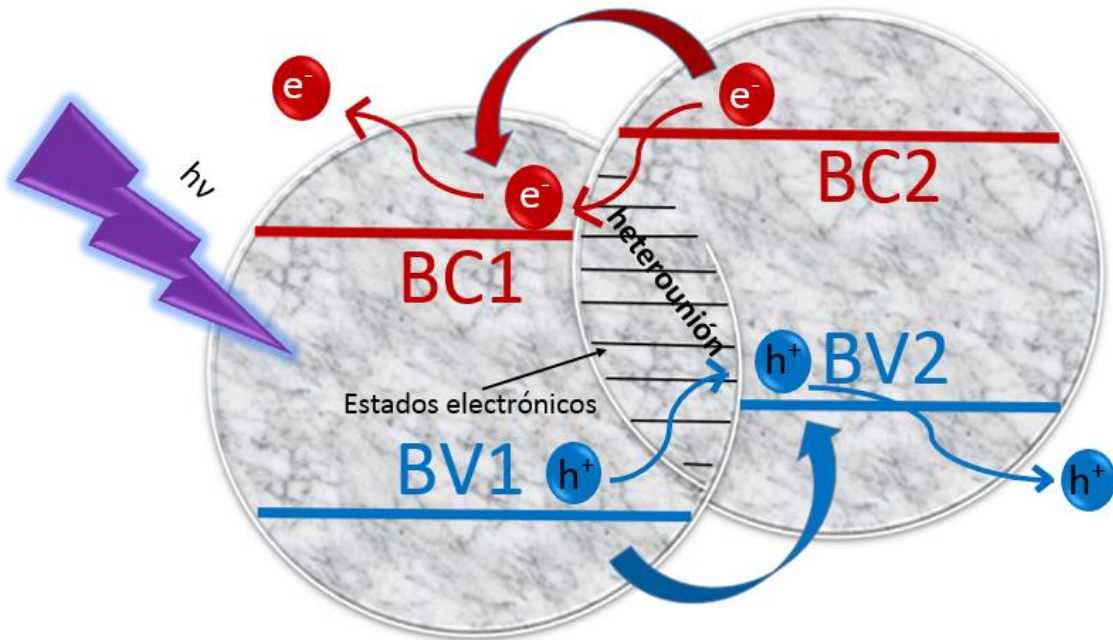


Figura 1.3. Esquema propuesto del proceso de fotocatalisis heterogenea en un material de tipo compuesto [16].

1.4. Método de síntesis por co-precipitación química

El método ampliamente utilizado para la preparación de materiales, entre ellos, los materiales compósitos es el método de co-precipitación química. Este proceso de síntesis es una ruta sencilla que favorece la formación de partículas en solución en fase dispersa. Consiste en precipitar simultáneamente al menos dos componentes en solución acuosa, los cuales pueden ser óxidos, carbonatos, etc.

Se utilizan como precursores sales de nitrato o sales de cloruro haciendo uso de un medio alcalino como agente precipitante. En este método de síntesis, la temperatura y el pH son factores importantes en la precipitación de los materiales. Si se tiene un buen control de pH, se tendrá la incorporación adecuada entre las sales, si el pH es demasiado bajo, no todos los óxidos o iones metálicos presentes precipitan. En cambio, si es demasiado alto, se puede producir la disolución de uno o más óxidos o iones metálicos

[17]. A través de esta técnica se observa una mínima formación de aglomerados, los cuales impiden un crecimiento de partículas uniforme.

En el método de coprecipitación química, se prepara una solución compuesta por las sales precursoras, las cuales se hacen reaccionar en un tiempo de añejamiento específico con el agente precipitante manteniendo el pH y temperatura adecuados, favoreciendo así la formación y precipitación de los materiales.

En este método de síntesis, es necesario tomar en cuenta que inicialmente se debe contener el medio ligeramente acidificado impidiendo la precipitación instantánea de las sales al inicio de la adición, así como mantener la velocidad de agitación y temperatura constantes durante la reacción. Posteriormente, pasado el tiempo de añejamiento, la solución se somete a un proceso de filtración con agua en ebullición para la extracción de los iones resultantes presentes en los materiales. Una vez filtrados, se secan a 100°C y si es necesario, se calcinan para remover agua adsorbida, agua estructural, entre otros compuestos.

1.5. Elección de materiales a utilizar

Como se ha reportado en la literatura, el óxido de zirconio ha sido poco estudiado para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica [8, 18-21]. En la Tabla 1.1 se presentan las propiedades de este fotocatalizador (ZrO_2) y las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los estudios para la producción de H_2 .

Tabla 1.1. Propiedades del ZrO_2 y condiciones de reacción para la producción de H_2 [8, 18-21].

Sistema	Eg	Temperatura de calcinación	Masa de catalizador	Solución utilizada en la reacción	Área superficial específica	Cantidad de H_2 producido
ZrO_2 – MOF	4 eV	190°C	45 mg	Agua-metanol 200 mL (Luz UV)	18 m ² /g	2288 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$
ZrO_2 - MOF	5 Ev	200°C	45 mg	Agua- Trietanolamina 200 mL (Luz Visible)	--	111 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$
ZrO_2 -(PO_4)	6 eV	195°C	25 mg	Agua- Trietanolamina 5 mL (Luz UV)	--	1120 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$
ZrO_2 -MCM	5 eV	550°C	100 mg	Agua-metanol 90 mL (Luz UV)	565 m ² /g	180 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$
Zr-Ti-P	4 eV	400°C	500 mg	Agua- Na_2CO_3 75 mL (Luz visible)	613 m ² /g	8 $\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$

Observando la Tabla 1.1 se tiene que, utilizando ZrO_2 como soporte a temperaturas altas de calcinación, ha mostrado ser capaz de producir H_2 cuando se irradia luz UV e incluso luz visible, es por ello que se elige en este trabajo al ZrO_2 como material soporte para la producción de H_2 utilizando una lámpara de luz UV, debido a que con dicha lámpara se obtienen resultados más favorables.

Por otro lado, se realizó una investigación bibliográfica en cuanto a la producción de H_2 utilizando distintos materiales como dopantes. Entre ellos se encontró que el carbonato de bismuto es un buen candidato para aumentar las propiedades fotocatalíticas de algunos semiconductores intrínsecos [18-23]. Además de que su posición de la banda de conducción de éste material, se encuentra más negativo que el potencial de reducción del H^+ a H_2 como se muestra en la Figura 1.4.

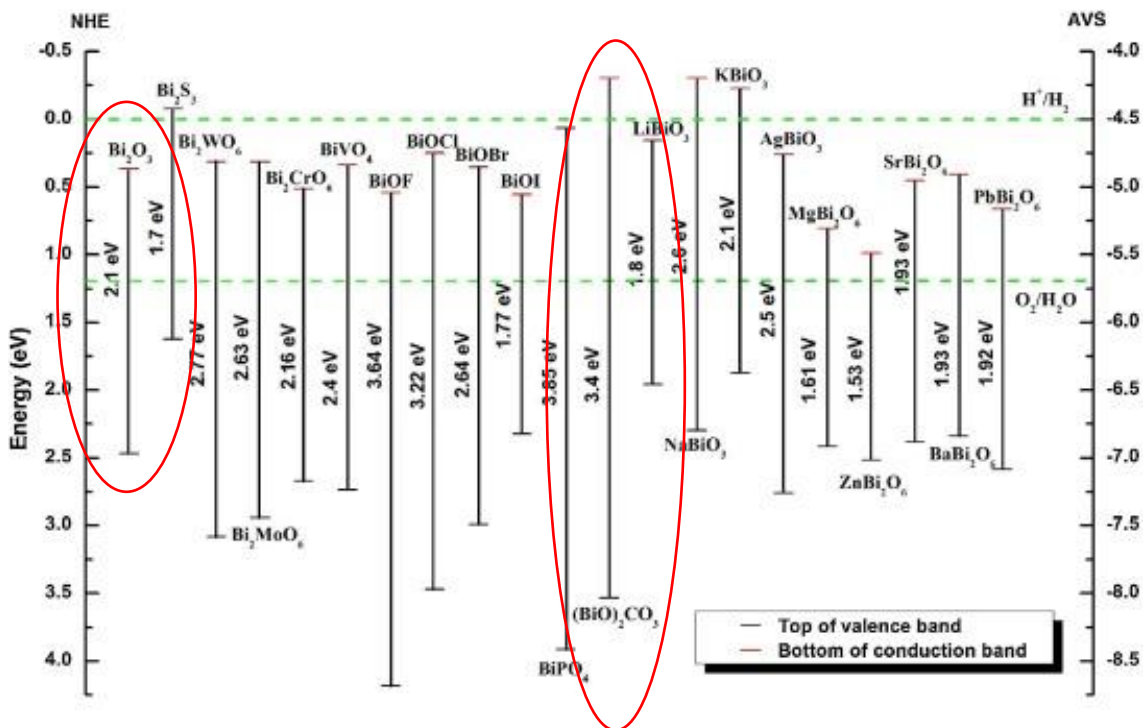


Figura 1.4. Posiciones de los bordes de las bandas a nivel de vacío y al de NHE para semiconductores seleccionados de Bismuto a pH=0, Las líneas verdes representan los límites de los potenciales de reacción redox del agua [24]

En este trabajo se propone la realización de materiales de tipo compósitos ZrO_2 - $Bi_2O_2(CO_3)$, denominados como ZrBi durante este trabajo de tesis, mediante la técnica de co-precipitación química, la cual ha demostrado ser una buena técnica de síntesis de

este tipo de materiales [25]. De igual manera se propuso adicionar distintos porcentajes mol de carbonato de bismuto en dióxido de zirconio con el fin de poder analizar el efecto de la adición de éste carbonato para la mejora en la transferencia de cargas y con ello mejorar la eficiencia fotocatalítica. Este material se evaluará sin calcinar, ya que si se somete a un proceso de calcinación, posiblemente los grupos carbonatos se pierdan, transformando el carbonato de bismuto a óxido de bismuto, el cual, su posición de la banda de conducción se encuentra más positivo que el potencial de reducción del H^+ a H_2 [24].

Capítulo II

2. Objetivos e hipótesis

2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición de diferentes concentraciones de carbonato de bismuto sobre dióxido de zirconio en la producción de hidrógeno mediante las evidencias de su caracterización y evaluación fotocatalítica para proponer un mecanismo de reacción.

2.2. Objetivos particulares

1. Determinar la relación mol adecuada de carbonato de bismuto sobre dióxido de zirconio para optimizar la producción de hidrógeno mediante la síntesis de materiales con distintos porcentajes mol de carbonato de bismuto y su evaluación fotocatalítica.
2. Estudiar el efecto del contenido de carbonato de bismuto en las propiedades estructurales, ópticas y texturales de los materiales compósitos para conocerlos a profundidad por medio de las técnicas de caracterización.
3. Correlacionar las diferentes propiedades obtenidas de las técnicas de caracterización de los materiales con la actividad fotocatalítica para proponer un mecanismo de reacción mediante el análisis de los resultados obtenidos.

2.3. Hipótesis

La formación de materiales tipo compósito ZrBi optimizará la separación adecuada del par hueco-electrón mediante la formación de heterouniones, mejorando la eficiencia

fotocatalítica y aumentando la cantidad de hidrógeno producido por gramo de fotocatalizador.

Capítulo III

3. Metodología experimental

3.1. Síntesis de materiales

En la síntesis de los materiales, se utilizó el método de co-precipitación química e hidrólisis térmica de urea empleando como precursores $ZrCl_4$ (Sigma-Aldrich 99.98%) y $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich 98%) donde los porcentajes mol se muestran en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Relaciones mol añadidas de $Bi_2O_2(CO_3)$ en ZrO_2 .

Nombre	Porcentaje mol a añadir de $Bi_2O_2(CO_3)$	Relación mol de $Bi_2O_2(CO_3)$ a ZrO_2
ZrO_2	0	0-100
ZrBi-0.5	0.5	0.5-95.5
ZrBi-1	1	1-99
ZrBi-3	3	3-97
$Bi_2O_2(CO_3)$	100	100-0

En primer lugar, se añadieron 3 mL de ácido nítrico en 250 mL de agua bidestilada. Se adicionaron las sales de $ZrCl_4$ y $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en las relaciones mol correspondientes, permaneciendo agitación y temperatura constantes (800 rpm y 25°C).

Una vez disueltas las sales se empleó la técnica de hidrólisis térmica de urea como agente precipitante (pH 8.0 ± 0.5) en una relación mol de iones:urea de 1:3 ($Cl^- + NO_3^- = 1:3$) y se añejaron durante 36 horas a 100°C.

Pasado el tiempo de añejamiento se recuperó el precipitado por filtración al vacío y se enjuagó con agua en ebullición hasta que el agua de enjuague llegó a un pH neutro, esto con el fin de eliminar los residuos de iones cloruro y nitrato. Finalmente, los materiales obtenidos se secaron a 80°C durante 24h.

3.2. Caracterización de materiales

En el presente trabajo los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron empleando un Difractómetro Bruker D2 Phaser usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{nm}$) y se analizaron en un tiempo de paso de $0.6^\circ/\text{s}$.

Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un equipo IRAffinity equipado con un módulo ATR, marca Shimadzu y el intervalo de energía estudiado fue el comprendido entre 3700 y 500 cm^{-1} a una resolución de 8cm^{-1} .

Para determinar las características texturales de los materiales, se utilizó un equipo Quantachrome Autosorb 3B. Previamente a los análisis de adsorción de nitrógeno, las muestras se desgasificaron a 100°C durante 12 horas.

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras en polvo se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis equipado con una esfera de integración y usando BaSO_4 como referencia. El ancho de energía de banda prohibida se calculó considerando las transiciones indirectas permitidas del semiconductor ZrO_2 , graficando la función modificada de Kubelka-Munk en función de la energía de luz absorbida.

Los estudios de fotoluminiscencia se realizaron en un espectrómetro Scinco FS-2 con una longitud de onda de excitación de 295 nm en el rango de 250 a 550 nm .

Los estudios de morfología fueron realizados por Microscopía Electrónica de Barrido empleando el microscopio (SEM) JSM 6610LV con una resolución de 3.0 nm . La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las muestras seleccionadas se realizó empleando un equipo JEM-ARM 200CF que funciona a 200 kV . Se calcularon las distancias interplanares utilizando el software Digital Micrograph.

Los estudios mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X fueron determinados en un espectrómetro K-alpha Thermo Fisher Scientific con una radiación monocromática de $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV) como fuente de rayos X. Para compensar los efectos relacionados con los cambios de carga, se utilizó como estándar interno el pico C1s a 284.6 eV .

3.3. Evaluación fotocatalítica de los materiales ZrBi

La reacción fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 250 mL en el que se colocaron $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador y una solución compuesta por 100 mL de agua y 100

mL de metanol. En el interior del reactor se encuentra un tubo de cuarzo donde se coloca la lámpara UV-Pen-Ray ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $4400 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) para poder realizar la reacción fotocatalítica. Durante la reacción, la mezcla de solución y catalizador se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación constante de 800 rpm. La reacción se llevó a cabo durante 5 horas y entre cada hora se recirculó una parte del gas producido, mientras esto ocurre, se inyectó 1 mililitro de gas al cromatógrafo de gases Shimadzu G-08 con detector de conductividad térmica (TCD) utilizando una columna empaquetada Shincarbon (2 m de longitud, 1 mm de DI y 25 mm de DE) para ser posteriormente analizado y cuantificado el H_2 presente en el sistema.

Capítulo IV

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización de materiales

4.1.1. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X para las muestras estudiadas registrados de 5 a 90° en 2θ se muestran en la Figura 4.1. Para el material ZrO_2 se pueden observar dos picos máximos que corresponden a los planos de difracción (111) y (220) de la fase tetragonal microcristalina de ZrO_2 [24, 26, 27]. En los materiales compósitos, el plano de difracción (220) disminuye, esto puede deberse a la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ y que posiblemente no se incorpora a la red microcristalina de ZrO_2 . Sin embargo, se puede ver que los compuestos de ZrBi no exhiben los planos característicos de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, por lo que se puede asumir que éste está altamente disperso en la superficie de ZrO_2 . Finalmente, en la Figura 4.1b), el patrón XRD del $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ muestra picos de reflexión en 2θ a 12.8, 24.0, 26.1, 30.2, 32.9, 35.4, 39.2, 42.4, 47.0, 48.9, 52.1, 56.9 y 63.0 grados para los planos (002), (001), (004), (013), (110), (112), (006), (114), (020), (022), (017), (021), y (206) que están asociados con $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ tetragonal (bismutita), con parámetros de red de $a = b = 3.865 \text{ \AA}$ y $c = 13.67 \text{ \AA}$ (JCPDS 41-1488) [25].

Además, se ha informado que la estructura cristalina de ZrO_2 en su fase tetragonal es más estable si contiene vacancias de oxígeno [28, 29]. La existencia de estas vacantes depende del agente dopante, por lo que existe la posibilidad de que en los materiales

compósitos exista la presencia de vacantes de oxígeno provocadas por la presencia de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ y se mantenga la estructura tetragonal del ZrO_2 . Utilizando las técnicas espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, fotoluminiscencia y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución se puede corroborar la presencia de estos defectos estructurales.

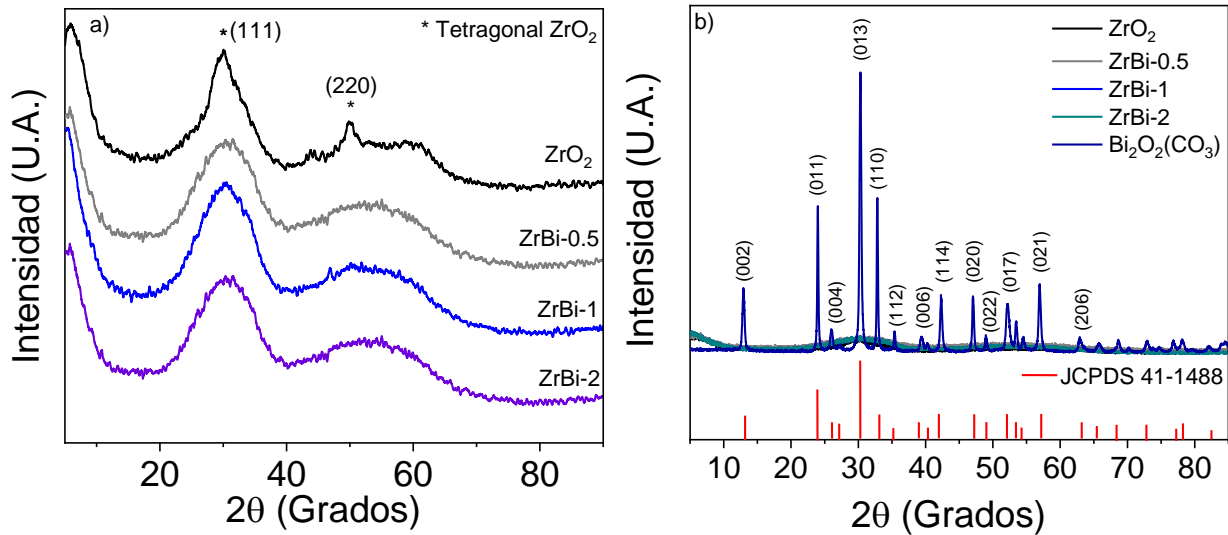


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X para el material ZrO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ y materiales compósitos ZrBi con diferente contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$.

4.1.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR)

La Figura 4.2 muestra los espectros con las señales de las vibraciones características de las muestras sintetizadas. Se puede observar que las muestras exhiben dos bandas de grupos representativos, la primera entre $3780\text{-}3355\text{ cm}^{-1}$ y la segunda entre $1560\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, corresponden a grupos hidroxilo quimisorbidos y fisorbidos [30]. Para estas bandas la intensidad no parece tener ninguna modificación en los materiales compósitos, por lo que la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ no modifica aparentemente la cantidad de agua superficial adsorbida ni de grupos hidroxilo quimisorbidos.

La existencia del óxido de zirconio está representada por la presencia de picos de flexión Zr-O a 950 cm^{-1} y picos asociados a estiramientos asimétricos del tipo de enlace Zr-O-Zr a 580 cm^{-1} [31]. El efecto después de la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ es notorio en las regiones de 590 y 550 cm^{-1} donde aumenta la intensidad de la señal en el infrarrojo, esto indica la presencia de los modos de estiramiento Bi-C-O asociados a los respectivos grupos carbonatados. También se observan las vibraciones características de estiramiento de

C-O a 840 y 730 cm^{-1} [32] los cuales, de igual manera aumentan su intensidad después de la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$.

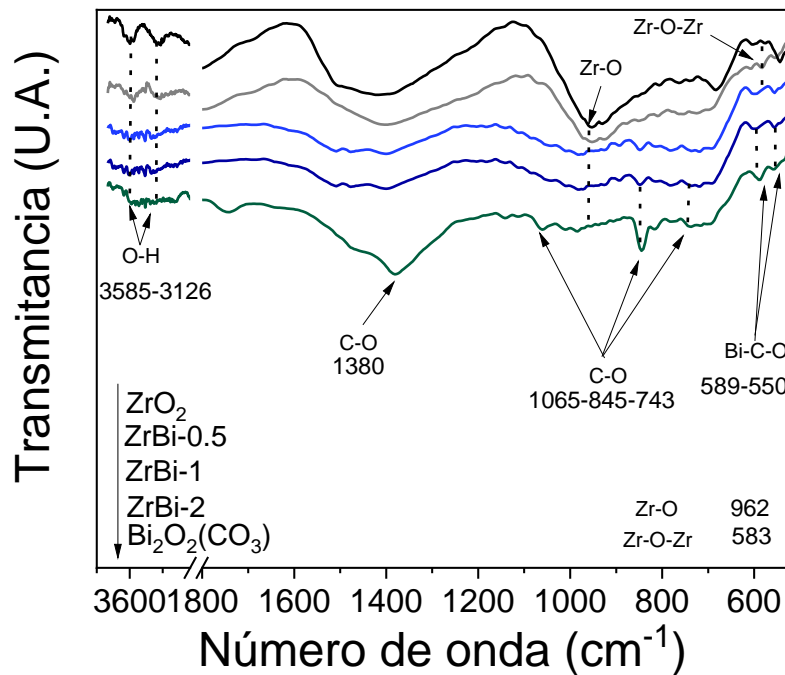


Figura 4.2. Espectros FTIR para los materiales ZrO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ y materiales compósitos ZrBi con diferente contenido de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$.

Dependiendo de la coordinación del átomo de hidrógeno, todos los tipos de grupos hidroxilo superficiales se dividen en Tipo Ia, Ib, II, III, geminal, vicinal y puente de H, los cuales se encuentran en determinado número de onda y se muestran en la Figura 4.3. [33].

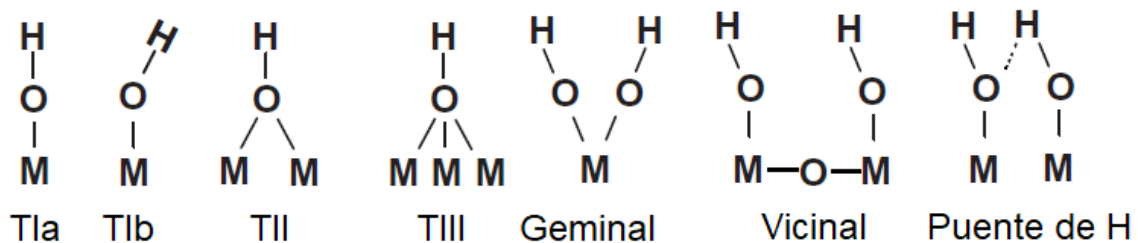


Figura 4.3. Tipos de grupos hidroxilos superficiales.

Para poder analizar este tipo de grupos OH, los espectros FTIR fueron estudiados en modo absorbancia y deconvolucionados utilizando una función gaussiana en el software casaXPS, mostrándose en la Figura 4.4.

En ZrO_2 y materiales compósitos ZrBi están presentes el tipo Ia, tipo III, puentes de H y Ib. Las bandas en el $3680-3590\text{ cm}^{-1}$ muestran los modos vibratorios del grupo Zr-O-H tipo aislado Ia [34]. En el intervalo $3500-3360\text{ cm}^{-1}$ las bandas son características de los modos vibratorios tipo III del grupo $(Zr)_3\text{-O-H}$ [35]. Posteriormente, en los intervalos de $3180-3030$ y $2950-2770\text{ cm}^{-1}$, están presentes las vibraciones características de los modos vibracionales puentes de H y Zr-O-H tipo Ib [36].

En la muestra de $Bi_2O_2(CO_3)$, los modos vibracionales Ia característicos de Bi-O-H, puentes de H y Ib de Bi-O-H se presentan en números de onda de 3570 , 3420 , 3170 y 2800 cm^{-1} , respectivamente [37].

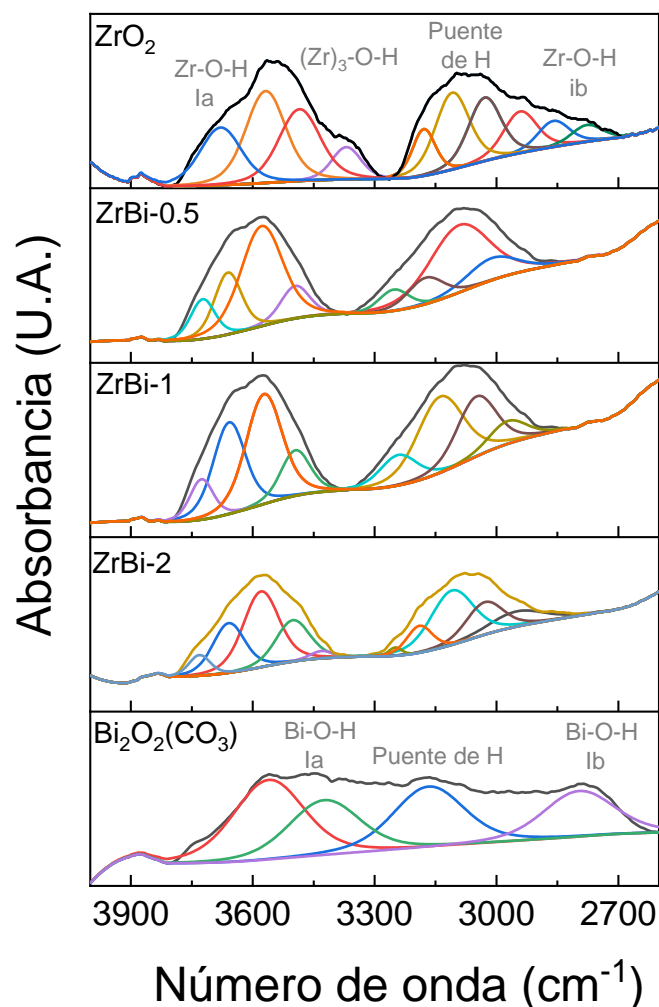


Figura 4.4. Deconvolución del espectro FTIR de los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y compósitos ZrBi entre $4000-2600\text{ cm}^{-1}$.

La Figura 4.5 muestra el área (%) de cada modo vibratorio. En primer lugar, se muestra que el modo vibracional Zr-O-H Ia tiene una mayor presencia en el material ZrO_2 con

32.64%, posteriormente los modos vibracionales $(Zr)_3-OH$ y puentes de H tienen mayor presencia en el material ZrBi-1 con 37.52 y 36.76%, respectivamente.

Por otro lado, existe una menor presencia de vibraciones características Zr-O-H 1b en el material ZrBi-1. Esto puede ocurrir debido a la posible ausencia de oxígeno en este material, teniendo la existencia de vacantes de oxígeno, que se pueden observar mediante las técnicas XPS, HR-TEM y PL.

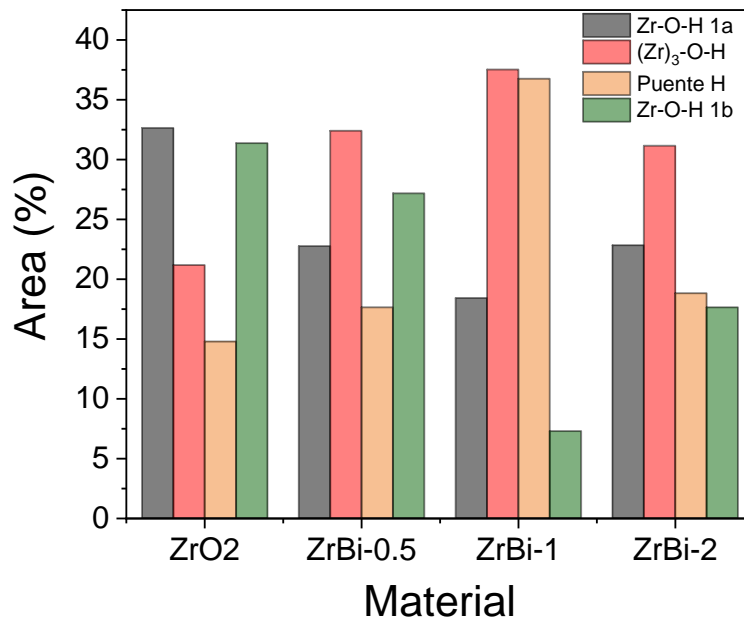


Figura 4.5. Porcentajes de las áreas bajo las deconvoluciones de los espectros FTIR de las vibraciones características Zr-O-H 1a, $(Zr)_3-O-H$, puentes de H y Zr-O-H 1b para las muestras ZrO₂ y materiales compósitos ZrBi.

4.1.3. Análisis textural por fisisorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se muestran en la Figura 4.6. Según la IUPAC [38], los materiales estudiados muestran isotermas de tipo IV con un bucle de histéresis que indica que los materiales son sólidos mesoporosos. Sin embargo, también exhiben la peculiaridad de adsorber un alto volumen de N₂ a baja presión relativa, lo que puede estar relacionado con los sólidos microporosos [39]. Por tanto, existe la posibilidad de que los materiales estén conformados por una combinación de microporos y mesoporos.

El bucle de histéresis para ZrO₂ y ZrBi-1 es de tipo H2, según Duan et. al., este tipo es característico en sólidos con mesoporos en forma cuello de botella [40]. Para la muestra

de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, el bucle de histéresis es de tipo H4, lo que indica poros en forma de hendidura y está de acuerdo con [41].

Analizando las curvas de desorción de los materiales ZrO_2 y ZrBi-0.5 a presión relativa de 0.27 y las curvas de desorción de los materiales ZrBi-1 y ZrBi-2 a una presión relativa de 0.45 se observan dominios desordenados que pueden resultar de colapsos estructurales [42], por lo que se utilizan las ramas de adsorción para determinar las áreas específicas superficiales, volumen de poro y distribución de tamaño de poro.

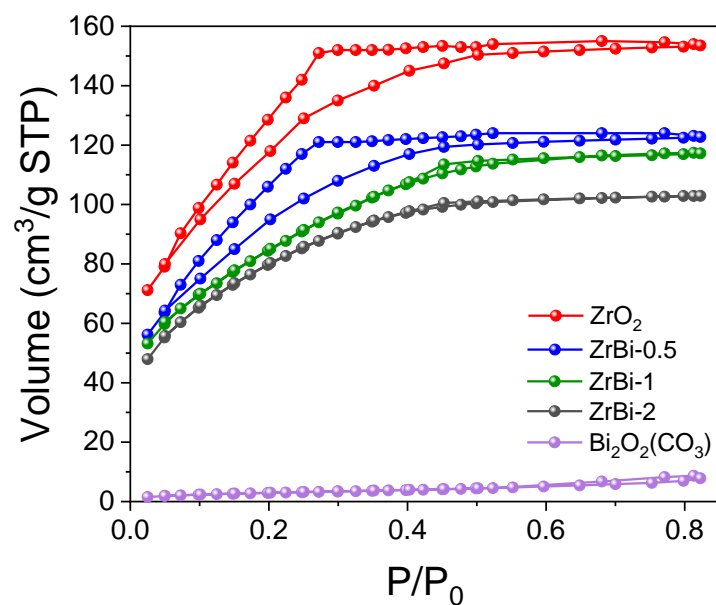


Figura 4.6. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales ZrO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ y el material compósito y ZrBi-1 .

Se determinaron los valores del área superficial específica y el volumen de poro de los materiales sintetizados mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y se muestran en la Figura 4.7. En la Figura 4.7a se observa que de manera general aumenta el volumen de poro de los materiales con la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, ya que el material ZrO_2 presenta un volumen de poro de 17.3 cm^3/g y el material ZrBi-2 presenta un volumen de poro de 23.2 cm^3/g , no obstante, no hay una tendencia fija, ya que en el

material ZrBi-1 tiene un valor de volumen de poro similar al ZrO_2 ($17.3 \text{ cm}^3/\text{g}$). En cuanto al material $Bi_2O_2(CO_3)$ tiene un volumen de poro muy pequeño, el cual es de $1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En la Figura 4.7b, de igual manera no hay una tendencia fija a aumentar o disminuir el área superficial específica de los materiales con la adición de $Bi_2O_2(CO_3)$, ya que se obtienen valores alrededor de $341 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZrO_2) y $346 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZrBi-2), el material compuesto que posee una menor área superficial específica, es el material ZrBi-1 con $324 \text{ m}^2/\text{g}$. En cuanto al material $Bi_2O_2(CO_3)$ tiene un área superficial muy pequeña, el cual es de $11 \text{ m}^2/\text{g}$.

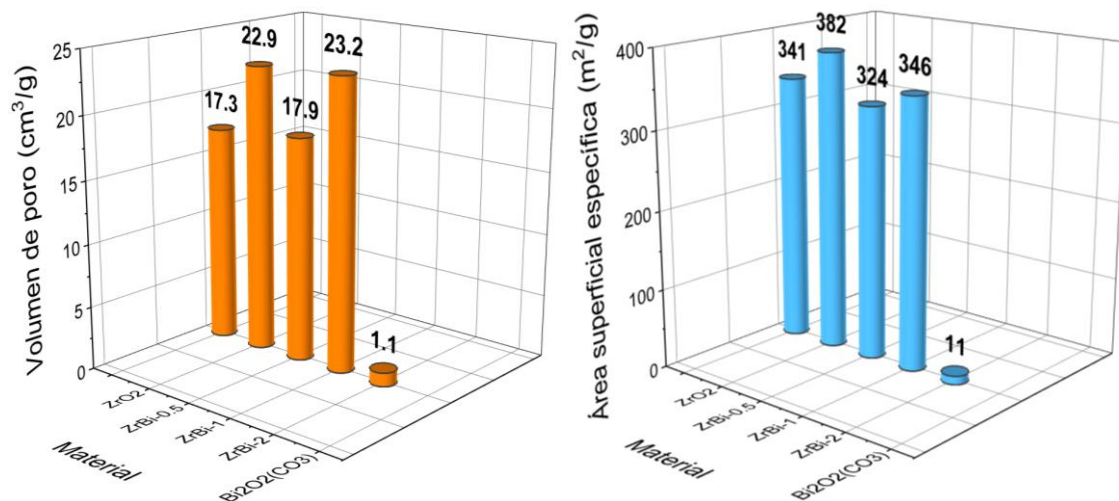


Figura 4.7 a) Volumen de poro y b) área superficial específica de los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi.

La distribución de tamaño de poro para todas las muestras se determinó mediante el método NLDFT y se muestra en la Figura 4.8. Se observa un tamaño de poro no uniforme en las muestras, sin embargo, existen zonas muy marcadas entre 2.53 y 4.72 nm las cuales indican que las muestras ZrO_2 y los materiales compósitos ZrBi son materiales mesoporos.

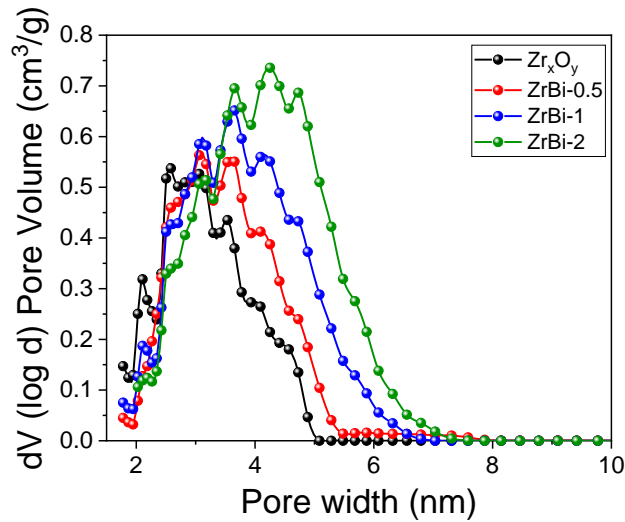


Figura 4.8. Distribución de tamaño de poro mediante el método NLDFT.

Se han encontrado trabajos reportados en donde estudian en el efecto de la rugosidad en materiales catalíticos calculando la dimensión fractal utilizando los datos obtenidos mediante fisisorción de N_2 [43]. Es por eso que en este trabajo se transformaron los datos obtenidos utilizando las ecuaciones 4.1 y 4.2 en los X e Y.

$$y = \left(\frac{V}{Vm}\right) * \left(\frac{1 - p + Cp}{Cp}\right) \quad (4.1)$$

$$x = -\text{Log}(1 - p) \quad (4.2)$$

Donde V es el volumen adsorbido a presión p , Vm es el volumen de la monocapa y C es la constante de adsorción que nos da el equipo.

Posteriormente, graficando estos datos (Figura 4.9.), se calcula la dimensión fractal (D_f) utilizando las pendientes (α) de las gráficas resultantes de la siguiente manera:

$$D_f = 3 - \alpha \quad (4.3)$$

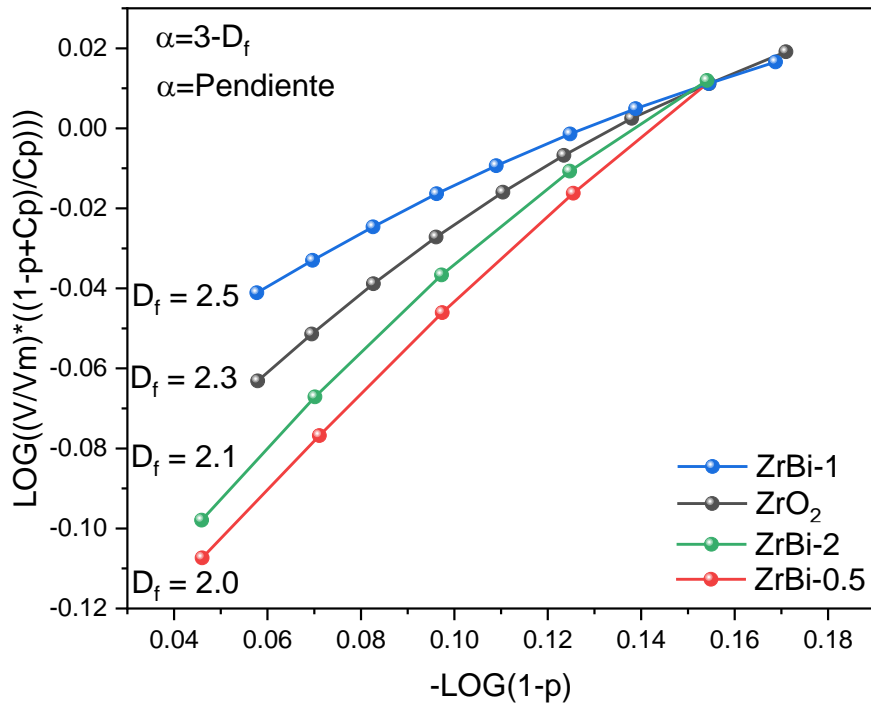


Figura 4.9. Dimensión fractal de los materiales sintetizados, calculada mediante los datos de Fisisorción de N₂.

En los estudios realizados en materiales catalíticos [44], cuando la dimensión fractal se acerca al valor 3, los materiales tenían una mayor fracción de sitios activos debido a su rugosidad o defectos en su superficie. En fotocatalisis es casi imposible hablar de sitios activos, no obstante, el material en donde su dimensión fractal se acerca al valor 3, es el material ZrBi-1.

4.1.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La Figura 4.10 muestra los espectros de reflectancia difusa de ZrO₂, ZrBi-0.5,1,2% y Bi₂O₂(CO₃) con un rango de absorción de 190-500 nm. Se observó una amplia absorción de radiación electromagnética en el rango de 290-360 nm (flecha roja) en las muestras ZrO₂ y en los materiales compósitos. Estas absorciones en forma de hombro muestran la existencia de sub-bandas adicionales entre las bandas primarias de ZrO₂ tetragonal, que pueden atribuirse a las transiciones de banda de los estados de las diferentes especies de O⁻ intersticiales a los estados Zr4d. Los cambios ópticos en ZrO₂ después de la adición de Bi₂O₂(CO₃) muestra una fuerte absorción (flecha negra) alrededor de 200 nm (ZrO₂) y 350 nm (Bi₂O₂(CO₃)). Los espectros también exhiben un borde de absorción alrededor de 246 nm (ZrO₂) y 347 nm (Bi₂O₂(CO₃)). Para las muestras de ZrBi-0.5,1 y 2%,

el borde de absorción se observa alrededor de 318 nm, esto se debe a que la presencia del $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ cambia la absorción de radiación electromagnética por las modificaciones intrínsecas del ZrO_2 , y en consecuencia los fenómenos de transferencia de las cargas.

Los valores de energía de la banda prohibida se determinaron mediante la ecuación de Kubelka-Munk considerando una transición directa permitida. La muestra de ZrO_2 exhibió dos regiones de transición directa con valores de banda prohibida de 5 (característica de un material dieléctrico) y 3.6 eV. Se muestran resultados similares en las muestras ZrBi-0.5 , 1 y 2%, ya que también exhibieron dos regiones de transición directa con valores de banda prohibida de 3.9 y 3.6 eV. Si bien el intervalo de banda de la muestra de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ es de 3.5 eV, estos valores concuerdan bien con los ya reportados en la literatura [45-47]. La presencia de dos bordes de absorción electromagnética puede estar indicando la formación de un material de tipo compuesto, donde persisten 2 especies diferentes. En el caso de la muestra de ZrO_2 existe la posibilidad de encontrar al Zr con estado de oxidación Zr^{4+} además del óxido y en el caso de las muestras de ZrBi-0.5 , 1 y 2% persisten las especies de ZrO_2 , Zr^{4+} y $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ [45-47] dando lugar a la posible existencia de heterouniones entre ambos materiales formando el tipo de materiales compósitos.

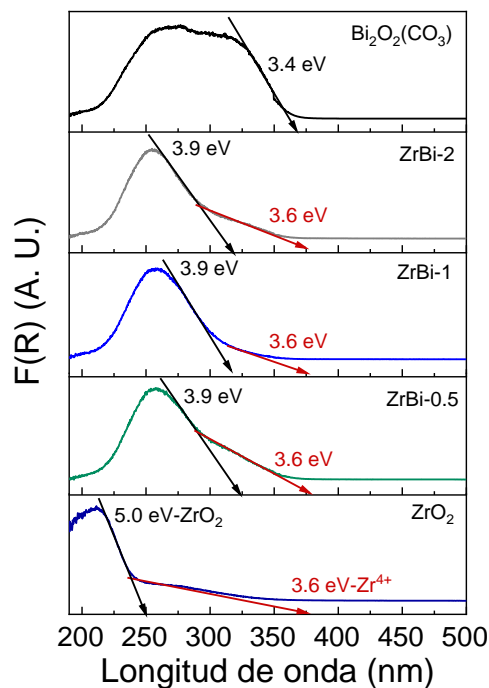


Figura 4.10. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados y secos a 80°C para el cálculo de la energía de la banda prohibida.

4.1.5. Microscopía electrónica de barrido

Los cambios morfológicos después de la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras ZrO_2 y ZrBi-1\% . Las micrografías de las muestras de ZrO_2 se muestran en la Figura 4.11, se pueden observar partículas grandes de geometría irregular no aglomeradas con un tamaño medio de partícula de $20 \mu\text{m}$. Después de la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, se observa claramente una modificación morfológica en la muestra de ZrBi-1\% . Como puede verse, la presencia de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ provoca una dispersión de partículas más pequeñas (tamaño medio de partícula de $0.4 \mu\text{m}$) en la superficie del ZrO_2 . La presencia de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ disperso sobre la superficie del ZrO_2 es la razón por la cual cambian las energías de band gap y puede ser fundamental en el mecanismo fotocatalítico, ya que ambos materiales pueden estar interaccionando por medio de la formación de enlaces por puentes de hidrógeno o interacciones intermoleculares como las fuerzas de Van-Der-Waals formando heterouniones dando un material compuesto.

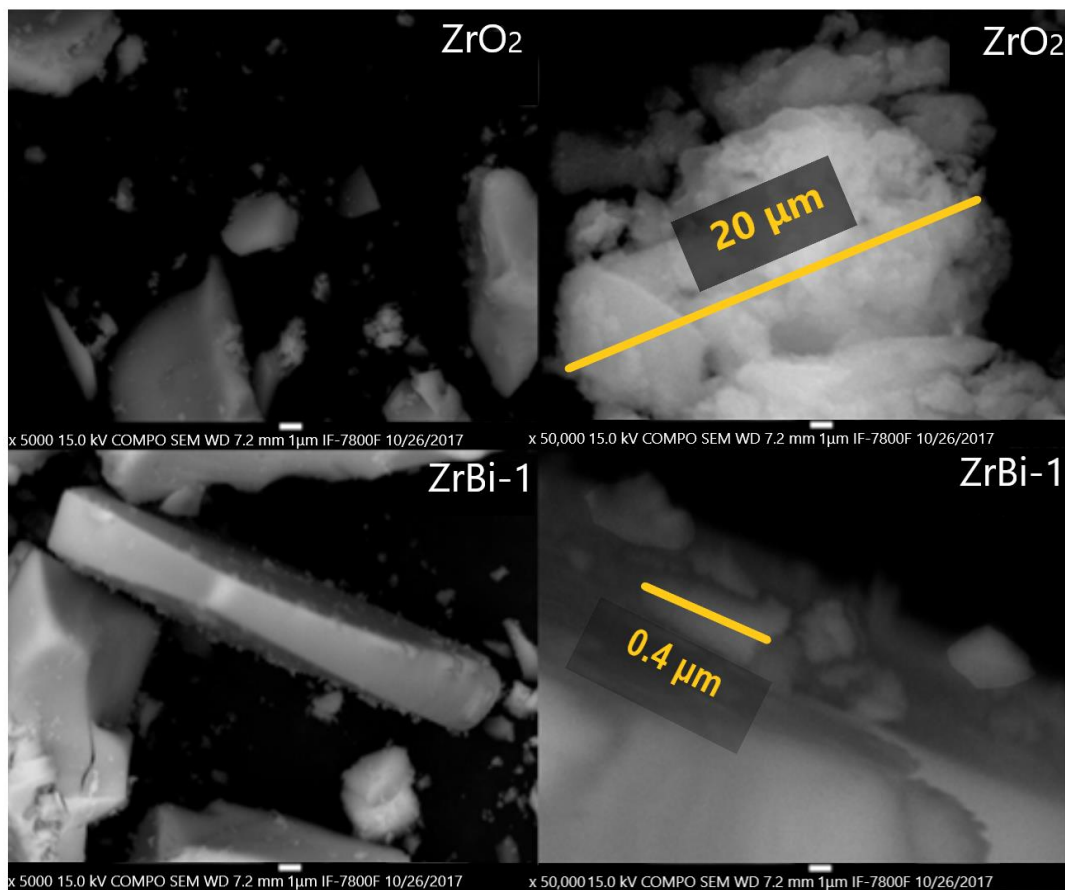


Figura 4.11. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales ZrO_2 y ZrBi-1\% .

4.1.6. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 4.12, se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (TEM-HR). Las figuras 4.12 A, B y C corresponden a los materiales ZrO_2 , $ZrBi-1$ y $Bi_2O_2(CO_3)$, respectivamente. La Figura 4.12 A muestra que ZrO_2 tiene zonas cristalográficas (AI y AII) así como zonas de ZrO_2 nanocrystalino (AIII y AIV). Analizando la parte AI y AII, se observa una disposición cristalográfica correspondiente a la estructura tetragonal de ZrO_2 , en la que las esferas verdes representan el átomo de Zr y las rojas representan el átomo de O. Se observan distancias interplanares de 3.2 y 1.8 Å, correspondientes a los planos de difracción (111) y (220) que se observan a 28.2 y 50.1 grados en XRD, respectivamente.

En la Figura 4.12 B correspondiente al material $ZrBi-1$, la estructura cristalográfica del ZrO_2 tetragonal se mantiene con una distancia interplanar de 3.2 Å, así como las zonas nanocrystalinas de ZrO_2 . En determinadas zonas se observan defectos estructurales en la estructura tetragonal del ZrO_2 , estos defectos o vacancias pueden ser generados por la presencia de $Bi_2O_2(CO_3)$ y como se observará más adelante en los estudios por la técnica XPS, pueden ser vacantes de oxígeno, las cuales pueden ser determinantes en el mecanismo de reacción fotocatalítica. Además, la Figura 4.12 BIII muestra una heterounión entre la zona nanocrystalina de ZrO_2 y la estructura ortorrómbica de $Bi_2O_2(CO_3)$, que tiene una distancia interplanar de 1.9 Å correspondiente al plano de difracción (020). La presencia de una heterounión, así como las vacantes de oxígeno en este material podrían mejorar la transferencia de carga y disminuir el proceso de recombinación del par electrón-hueco y con esto, aumentar la eficiencia fotocatalítica.

Finalmente, en la Figura 4.12 C correspondiente a $Bi_2O_2(CO_3)$ se observa que todo el material está constituido por una estructura cristalina, mostrando distancias interplanares de 1.9 y 2.9 Å correspondientes a los planos de difracción (020) y (013) de la forma ortorrómbica del $Bi_2O_2(CO_3)$ donde las esferas violeta, marrón y roja corresponden a los átomos de Bi, C y O, respectivamente.

Las figuras de las estructuras cristalográficas del ZrO_2 tetragonal y del $Bi_2O_2(CO_3)$ ortorrómbico se realizaron con el software Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) [48].

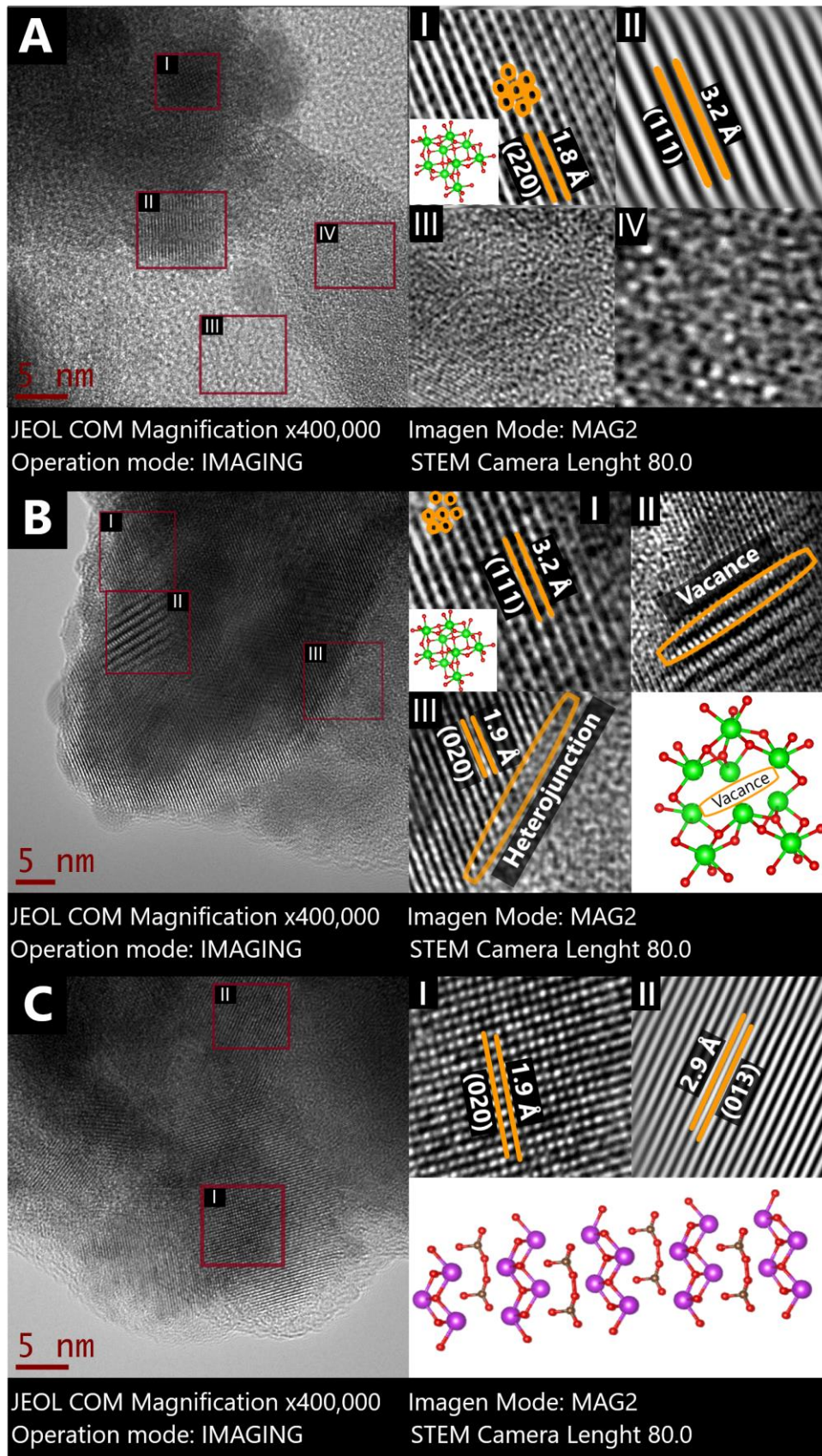


Figura 4.12. Estudio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para materiales A) ZrO_2 , B) $ZrBi-1$ y C) $Bi_2O_2(CO_3)$.

4.1.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La Figura 4.13 a) muestra los espectros de XPS para las muestras ZrO_2 , $ZrBi-1.0\%$ y $Bi_2O_2(CO_3)$. Como se puede observar se corrobora la presencia de Zr, O, Bi y C. Las Figuras 4.13 b) y 4.13 d) muestran la deconvolución de los espectros XPS para los niveles centrales $Zr3d$ y $O1s$ de ZrO_2 , respectivamente. Los componentes gaussianos de $Zr3d$ para la muestra de ZrO_2 muestra tres picos de dobletes $Zr3d\ 3/2$ y $Zr3d\ 5/2$ a 188.44, 182.04 y 181.30 eV, que según Qiu [43] corresponden a la especie Zr^{3+} , Zr^{4+} y Zr^{2+} . De las cuales, la especie Zr^{4+} se observó mediante la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

En el caso de la muestra $ZrBi-1.0\%$, el espectro de $Bi\ 4f$ (Figura 4.13 c) muestra cuatro picos característicos en $4f\ 5/2$ y $4f\ 7/2$, los cuales están asociados con Bi_2O_3 y $Bi_2O_2(CO_3)$, en 164.9, 164.5, 59.2 y 157.0 eV [49, 50], por lo que se confirma la presencia de carbonato de bismuto en los materiales.

Finalmente, las Figuras 4.13 d-e muestran el nivel de $O1s$ para la muestra ZrO_2 y el compuesto $ZrBi-1\%$, la deconvolución resultó en la detección de $Zr-O-H$, $(Zr)_3-OH$ y vacancias de oxígeno en los intervalos 534.9-526.9, 551.5-528.2 y 531.6-528.2, eV [45, 51, 52]. La presencia de enlaces del tipo $Zr-O-H$ y $(Zr)_3-OH$ también se observó mediante espectroscopia de infrarrojo en las muestras ZrO_2 y $ZrBi-0.5, 1$ y 2% . También se puede observar que la adición de $Bi_2O_2(CO_3)$ aumenta la cantidad de vacancias de oxígeno presentes en el soporte de ZrO_2 . Por tanto, las vacancias de oxígeno podrían estar desempeñando un papel importante en la formación de estados localizados y como sitios de adsorción para moléculas donantes de electrones [53]. Además, Chang et al. [47], también informó que las vacantes de oxígeno generadas por la desoxigenación dan como resultado la estabilización de fase de la estructura tetragonal de ZrO_2 . Por lo tanto, se atribuye que esta es la razón por la que no hay cambio estructural en las muestras de $ZrBi-0.5, 1$ y 2% presentadas en XRD. Las vacantes de oxígeno en estas muestras se mantuvieron debido a la alta difusión de los grupos hidroxilo en la superficie proporcionados por el $Bi_2O_2(CO_3)$ (Observados por espectroscopía FTIR) y, por lo tanto, da como resultado la estabilización de la estructura de ZrO_2 .

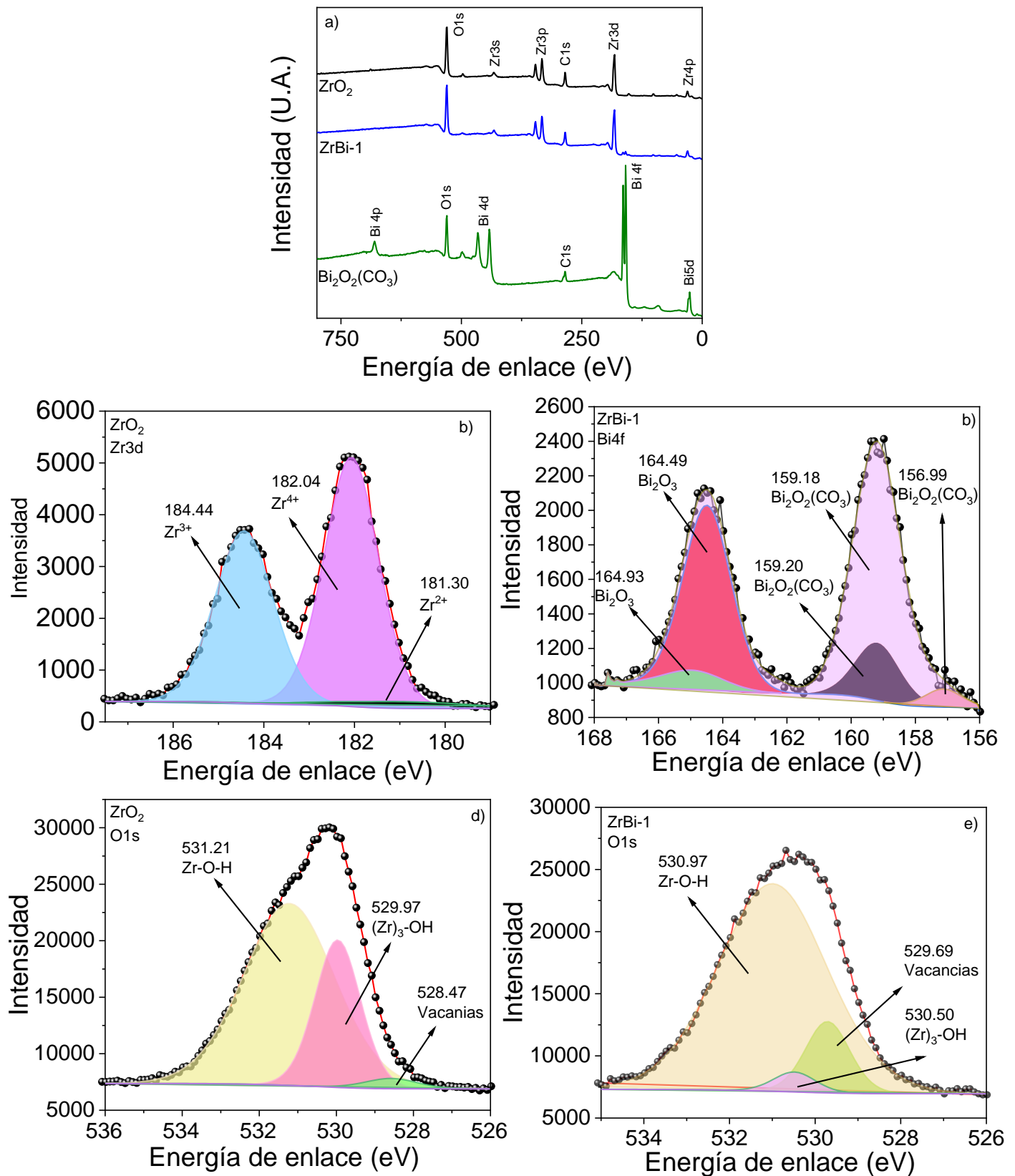


Figura 4.13. a) Espectros de estudio XPS de los materiales ZrO_2 , $ZrBi-1$ y $Bi_2O_2(CO_3)$. Espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales de $Zr3d$ de ZrO_2 b), $Bi4f$ de $ZrBi-1$ c), $O1s$ de ZrO_2 d), y $O1s$ de $ZrBi-1$ e).

La técnica de XPS se puede utilizar también para visualizar la interface de una heterounión formada por dos materiales semiconductores. Según la metodología desarrollada por Kraut et al. [54, 55], Las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de ambos semiconductores se encuentran situadas en intervalos delimitados como ΔE_C y ΔE_V como se muestra en la Figura 4.14.

Los valores de ΔE_C y ΔE_V se calculan mediante la resolución de las ecuaciones 4.4 y 4.5.

$$\Delta E_V = \Delta E_{CL} - (E_{Zr3d}^{ZrO_2} - E_{VBM}^{ZrO_2}) + (E_{Bi4f}^{Bi_2O_2(CO_3)} - E_{VBM}^{Bi_2O_2(CO_3)}) \quad (4.4)$$

$$\Delta E_C = \Delta E_V - E_g^{ZrO_2} + E_g^{Bi_2O_2(CO_3)} \quad (4.5)$$

Donde $\Delta E_{CL} = E_{Zr3d}^{ZrO_2} - E_{VBM}^{Bi_2O_2(CO_3)}$ es la diferencia de energía entre el nivel Zr 3d de ZrO_2 y Bi 4f de $Bi_2O_2(CO_3)$ en la heterounión $ZrO_2-Bi_2O_2(CO_3)$. $E_{Zr3d}^{ZrO_2} - E_{VBM}^{ZrO_2}$ es la diferencia de energía entre Zr 3d y VBM de ZrO_2 , y $E_{Bi4f}^{Bi_2O_2(CO_3)} - E_{VBM}^{Bi_2O_2(CO_3)}$ es la diferencia de energía entre Bi 4f y VBM de $Bi_2O_2(CO_3)$. Todos estos valores se muestran en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Niveles energéticos en la heterounión $ZrO_2-Bi_2O_2(CO_3)$ determinados por XPS

Sample	Zr 3d (eV)	Bi 4f (eV)	VBM (eV)	Zr 3d-VBM ó Bi 4f-VBM (eV)
ZrO_2	182.4		1.30	181.1
$Bi_2O_2(CO_3)$		158.95	18.11	140.84
$ZrO_2/Bi_2O_2(CO_3)$	182.2	159.18		

Para describir la diferencia de los anchos de banda integrados de la heterounión $ZrO_2-Bi_2O_2(CO_3)$, se estima el ΔE_c correspondiente mediante la ecuación (4.6)

$$\Delta E_C = \Delta E_V - E_g^{ZrO_2} + E_g^{Bi_2O_2(CO_3)} \quad (4.6)$$

Donde $E_g^{ZrO_2}$ y $E_g^{Bi_2O_2(CO_3)}$ son las energías de banda prohibidas de ZrO_2 y $Bi_2O_2(CO_3)$.

Finalmente, el diagrama esquemático de la alineación de bandas se muestra en la Figura 4.14.

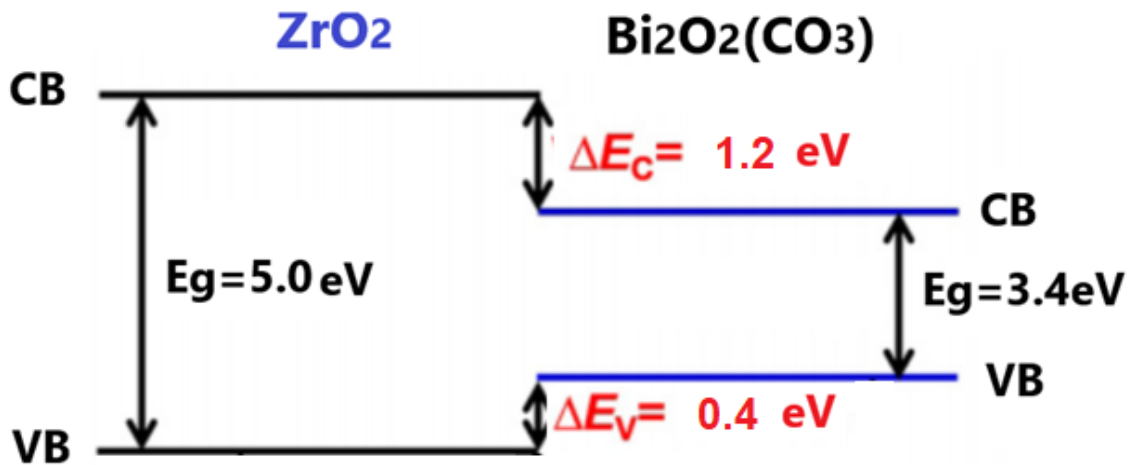


Figura 4.14. Posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción, determinadas por XPS, en la heterounión ZrBi.

Analizando la Figura 4.14, se encuentra que se forma una heterounión de tipo I en la que el valor de ΔE_v de 0.4 eV y ΔE_c de 1.2 eV son suficientes para evitar la recombinación de electrones y huecos [50]. Como resultado, los electrones y huecos estarán fuertemente confinados en la capa superior e inferior de ZrO₂, respectivamente.

4.1.8. Espectroscopia de fotoluminiscencia.

Los análisis de fotoluminiscencia proporcionaron información sobre la adición de impurezas, transferencia de carga, bandas de energía y defectos de la superficie. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas registrados a 254 nm de longitud de onda de excitación, se pueden ver en la Figura 4.15. ZrO₂ y Bi₂O₂(CO₃) muestran los picos de emisión más fuertes a 340 nm, lo que indica que la tasa de recombinación es más rápida en estas muestras. En las muestras a las que se agrega Bi₂O₂(CO₃) la intensidad disminuye, teniendo la intensidad más baja en la muestra de ZrBi-1, lo que indica que este material tiene una tasa de recombinación de par hueco-electrón más lenta.

También se observa un cambio hacia longitudes de onda mayores en las muestras de ZrBi-0.5, 1 y 2%, esto se debe a la presencia de estados electrónicos o defectos causados por la adición de Bi₂O₂(CO₃), estos estados electrónicos pueden generarse en materiales

tipo compósitos debido a la presencia de heterouniones en los materiales y ayudan a que la tasa de recombinación del par hueco-electrón sea menor.

Se observa un ligero pico de emisión a 470 nm que corresponde a la excitación de las vacantes de oxígeno ionizado [56, 57], teniendo la mayor cantidad de vacantes de oxígeno en la muestra de ZrBi-1, lo que nos ayuda a confirmar lo observado por la técnica XPS. Éstas vacantes de oxígeno pueden inducir la formación de nuevos niveles de energía en la banda prohibida de este material [57].

Además, se observa un pico a 610 nm debido a la recombinación radiactiva del hueco fotogenerado con un electrón que ocupa la vacante de oxígeno. Es por eso que la intensidad máxima de emisión de fotoluminiscencia de las muestras de ZrBi-0.5, 1 y 2% se redujo considerablemente en comparación con la de ZrO_2 y $Bi_2O_2(CO_3)$, lo que significa que, la adición de impurezas de $Bi_2O_2(CO_3)$ en ZrO_2 provoca defectos estructurales que modifican los estados electrónicos y la generación de vacancias de oxígeno, por lo que, los defectos estructurales, los estados electrónicos y las vacantes de oxígeno pueden reducir la tasa de recombinación de los portadores de carga. Por tanto, la actividad fotocatalítica de la muestra ZrBi-1 puede ser mejor comparada con el resto de las muestras.

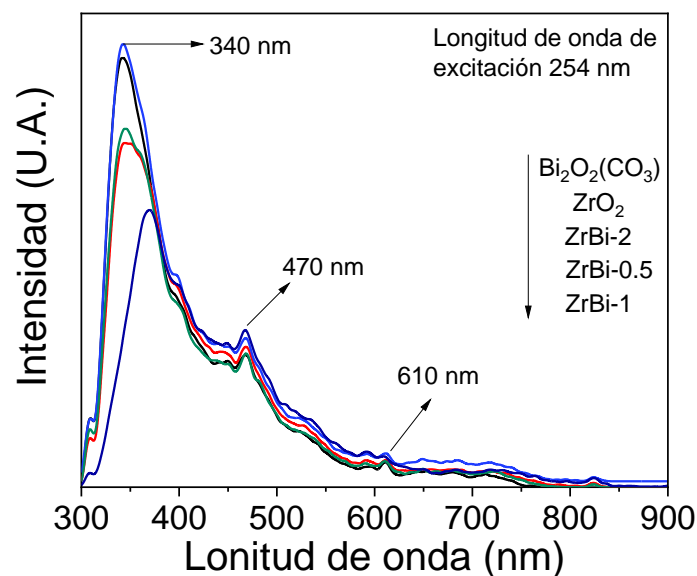


Figura 4.15. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi.

4.1.9. Análisis elemental mediante EDS-SEM

Para poder observar la dispersión elemental superficial, se realizó análisis elemental EDS mediante microscopía electrónica de barrido en las muestras ZrO_2 , ZrBi-1 y $Bi_2O_2(CO_3)$ mostrándose en la figura 4.16.

Como los materiales precursores utilizados en el proceso de síntesis fueron $ZrCl_4$ y $Bi(NO_3)_3$ y se utilizó la técnica de hidrólisis térmica de urea ($CO(NH_2)_2$), se analizan los elementos C, Cl y N presentes en las muestras mostrando los resultados en la Figura 4.17.

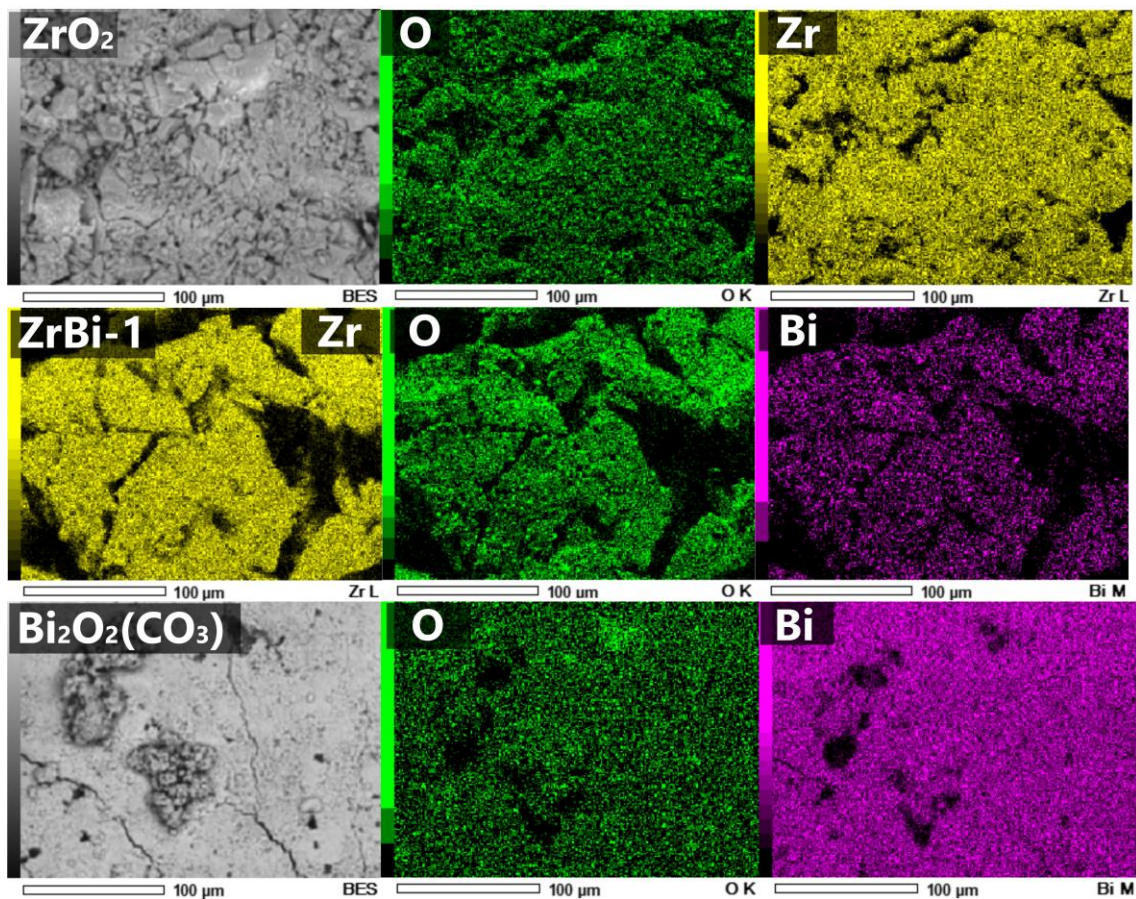


Figura 4.16. Análisis EDS-SEM de las muestras ZrO_2 , $Bi_2O_2(CO_3)$ y materiales compósitos ZrBi.

En la Figura 4.16, en todas las muestras, se observa una alta dispersión superficial de oxígeno relacionada con la dispersión de grupos hidroxilos superficiales, como se observó mediante las técnicas FTIR y XPS. Posteriormente en la muestra ZrBi-1 se observa que el bismuto está altamente disperso uniformemente sobre la superficie del

ZrO₂, como se mencionó en la técnica de DRX. Finalmente, en la muestra Bi₂O₂(CO₃) se observa el bismuto presente en toda la superficie de la muestra.

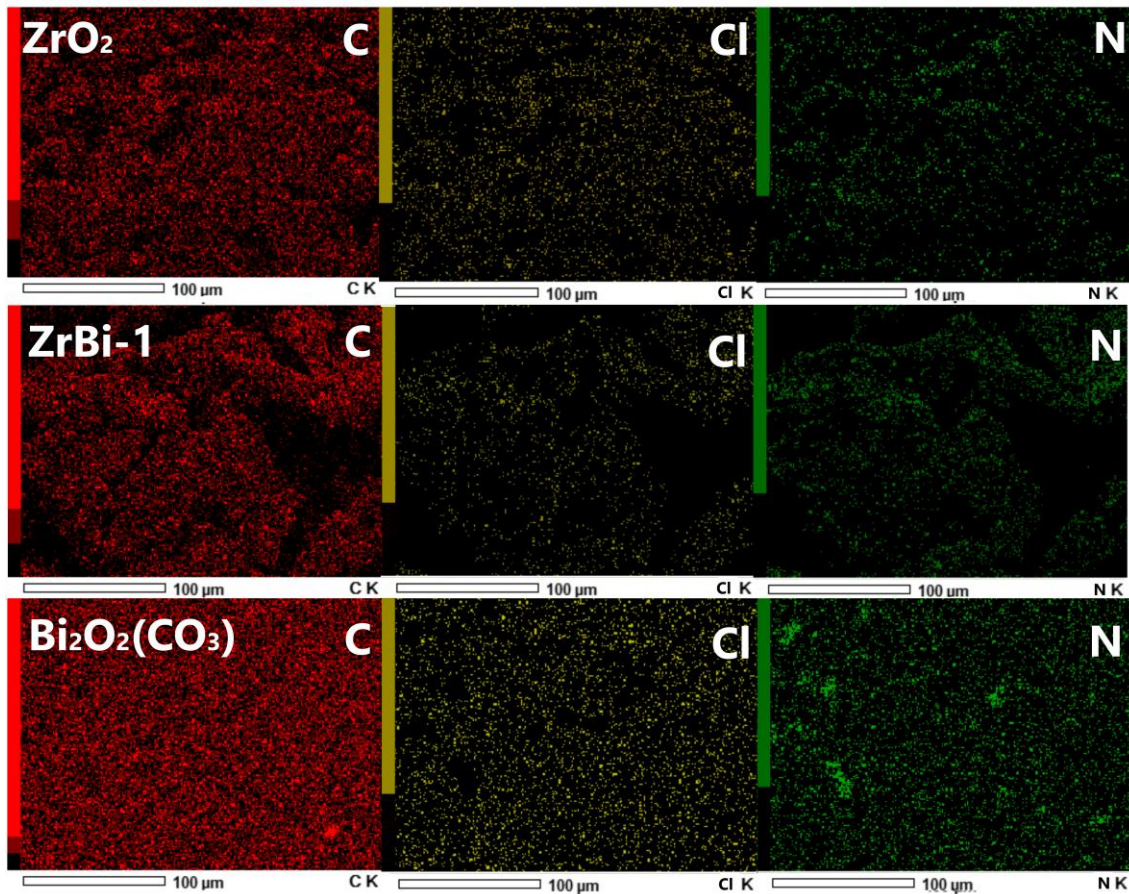


Figura 4.17. Análisis EDS-SEM de los elementos C, Cl y N presentes en las muestras sintetizadas.

En la Figura 4.17 se observa que el C está presente en mayor cantidad en la muestra Bi₂O₂(CO₃), esto está asociado a los grupos carbonatos como se observó mediante FTIR. En las muestras ZrO₂ y ZrBi la presencia de carbono es menor y se asocia a pequeños grupos carbonilos provenientes de la urea utilizada en el método de síntesis.

Posteriormente, se observa la presencia de trazas de Cl y N en las muestras, ya que, con los procesos de enjuague no se eliminan completamente y la presencia de ambos elementos se observa en mayor cantidad en el Bi₂O₂(CO₃).

Con el objetivo de analizar de mejor manera estos resultados, se graficaron en la Figura 4.18 los porcentajes mol obtenidos mediante esta técnica, de los elementos Zr, Bi, O, C, Cl y N presentes en las muestras ZrO₂, ZrBi-1 y Bi₂O₂(CO₃).

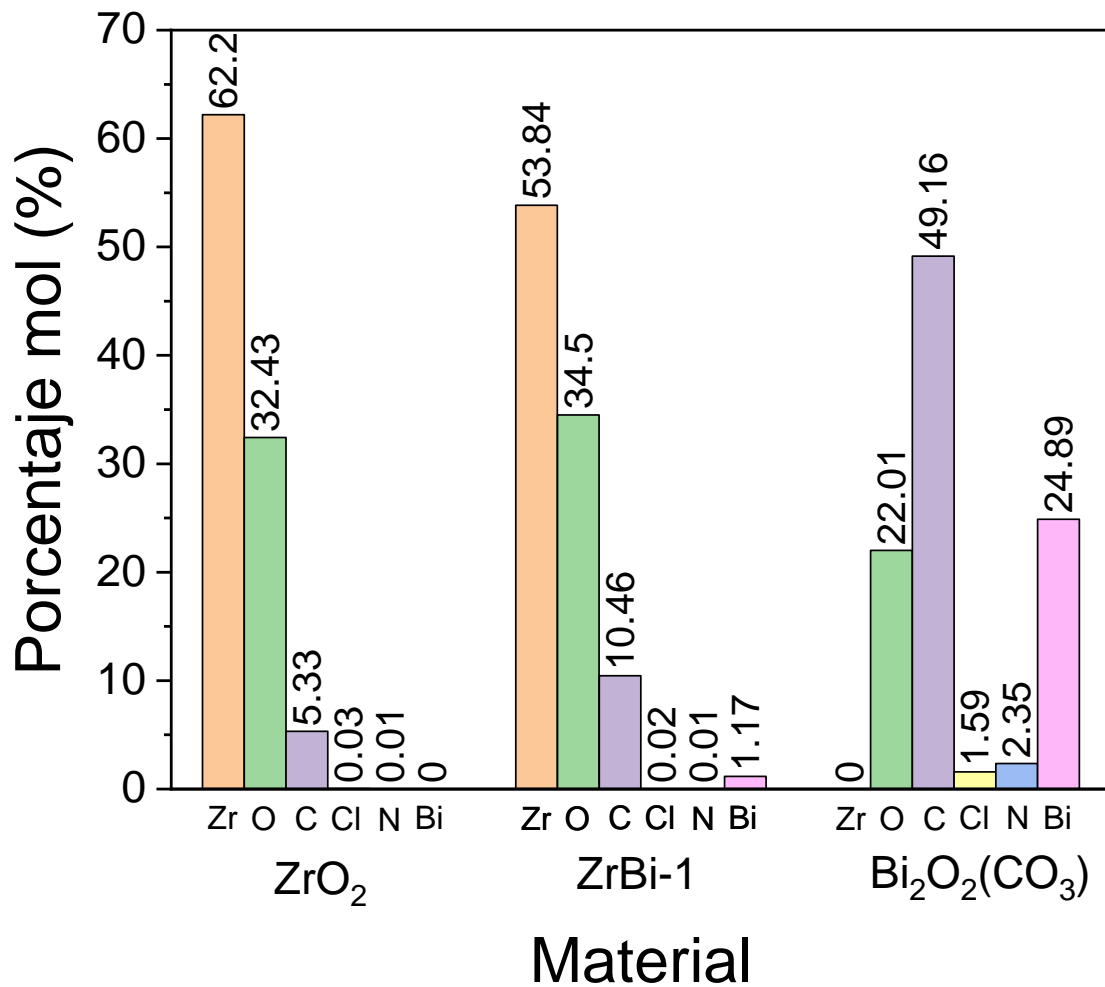


Figura 4.18. Porcentajes mol de los elementos presentes en las muestras ZrO₂, ZrBi-1 y Bi₂O₂(CO₃) obtenidos mediante análisis EDS-SEM.

Como se observa en la Figura 4.18, el elemento Zr está presente con el 62.2 y 53.84 % en las muestras ZrO₂ y ZrBi-1. Posteriormente, existe un ligero aumento en el porcentaje mol de O con la adición de Bi, pasando de 32.43 % en ZrO₂ a 34.5 % en la muestra ZrBi-1, esto debido a la contribución de los grupos hidroxilos superficiales del Bi₂O₂(CO₃). Por otro lado, el elemento C tiende a aumentar pasando de 5.33 % en ZrO₂ a 10.46 % en ZrBi-1, esto debido a la aportación de los grupos carbonatos provenientes del Bi₂O₂(CO₃). En cuanto al porcentaje mol de bismuto en la muestra ZrBi-1 es del 1.17%. Finalmente se observan trazas de Cl y N asociadas a los iones cloruros y nitruros

remanentes de los precursores utilizados, dichos iones están presentes en mayor porcentaje mol en la muestra $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$.

4.2. Evaluación fotocatalítica de los materiales ZrBi

Los resultados de la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno se muestran en la Figura 4.19. Durante 5 horas de reacción, mediante el estudio en ausencia de catalizador, se obtienen $56 \mu\text{mol}_{\text{H}_2}$, posteriormente, la producción de hidrógeno con los dos materiales de referencia (ZrO_2 y $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$) fue de 1145 y $1012 \mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$, respectivamente. Se observan resultados favorables en los casos en que se utilizan materiales compósitos, obteniendo una mayor producción de hidrógeno ($3164 \mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}$) utilizando el material ZrBi-1.

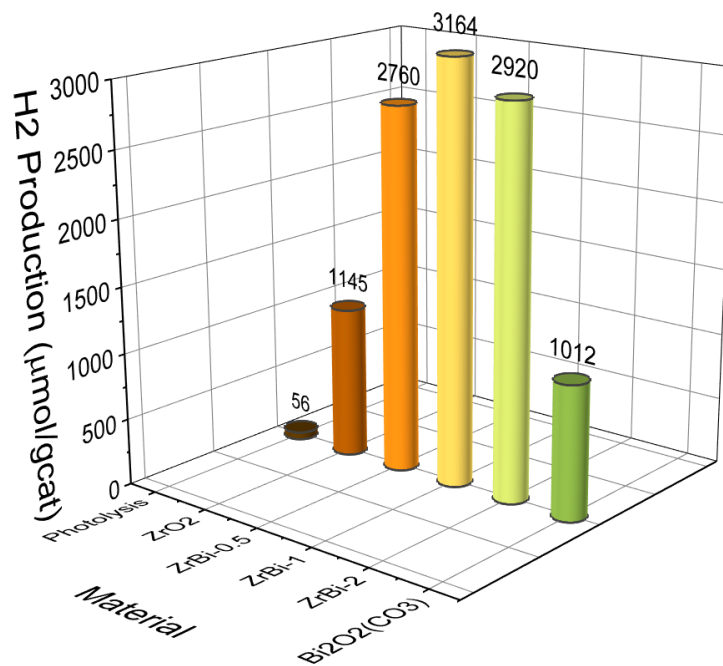


Figura 4.19. Producción de hidrógeno utilizando los materiales sintetizados y en ausencia de éstos (Fotólisis).

Utilizando el material ZrBi-1, se realizó un estudio en el que se realizó una variación de masa. Se utilizaron 15, 25, 50 y 75 mg y los resultados se muestran en la Figura 4.20.

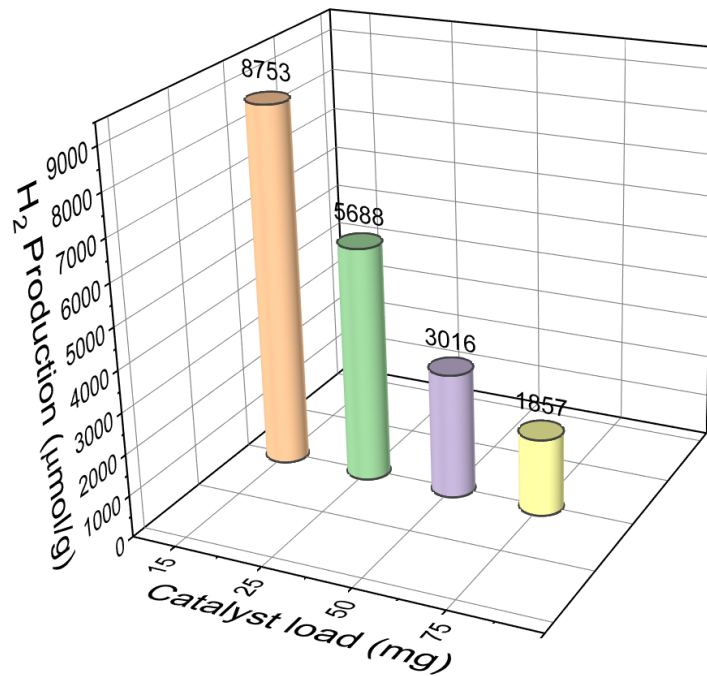


Figura 4.20. Producción de hidrógeno utilizando diferentes masas de material ZrBi-1.

Analizando la Figura 4.20, es muy notorio que cuanto mayor es la cantidad de catalizador usado, la producción de hidrógeno disminuye en grandes cantidades, de 8753 $\mu\text{mol/g}$ usando 15 mg a 1857 $\mu\text{mol/g}$ usando 75 mg. Esto puede deberse a que, cuando se utiliza una mayor cantidad de catalizador se obtiene un efecto de pantalla, en el que una parte del catalizador obstruye la radiación UV de la lámpara hacia el catalizador restante y, por tanto, cuando menos cantidad se utiliza de catalizador, se garantiza que la mayor parte de éste se irradie con luz ultravioleta, aumentando las especies cargadas fotogeneradas ($e^- h^+$) aprovechándolas para la producción de hidrógeno.

4.3. Análisis del posible mecanismo de reacción fotocatalítica

La Figura 4.21 muestra el mecanismo de reacción fotocatalítica propuesto para la producción de H₂ utilizando el material que obtuvo los mejores resultados (ZrBi-1). En primer lugar, de acuerdo con las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de ambos materiales, se forma una heterounión de tipo 1, la cual está constituida por puentes de hidrógeno. Dichos puentes de hidrógeno proporcionan un campo eléctrico para que, una vez que el material sea irradiado con luz ultravioleta (254 nm), un porcentaje de los electrones sea acumulado en un extremo de la heterounión y un porcentaje de huecos sea acumulado en el otro extremo, recombinándose en este campo eléctrico teniendo la oportunidad de que el resto de los electrones y huecos sean

fotoexcitados hacia la superficie del fotocatalizador [14]. Gracias a la presencia de este campo eléctrico, un gran porcentaje de electrones se fotoexcita desde la banda de valencia hacia la banda de conducción a pesar de obtener una banda prohibida de 3.9 eV.

Según la posición relativa de las bandas de conducción de ambos materiales, los electrones se transfieren desde la banda de conducción de ZrO_2 (BC1) a la banda de conducción del $Bi_2O_2(CO_3)$ (BC2), promoviendo así hacia la superficie del catalizador reaccionando con agua y con especies de H^+ para producir H_2 . Por lo tanto, la presencia de una heterounión y su campo eléctrico generado es el primer factor importante en el mecanismo de reacción.

Por otro lado, un gran porcentaje de los h^+ generados es atraído por las vacantes de oxígeno formadas en la estructura tetragonal del ZrO_2 , reduciendo así la recombinación de dicho h^+ con el e^- fotoexcitado, siendo entonces las vacantes de oxígeno el segundo factor determinante en el mecanismo y en la producción de H_2 . Otro porcentaje de los h^+ fotogenerados, según las posiciones de las bandas de valencia, se fotoexcitan desde la banda de valencia de ZrO_2 (BV1) hacia la banda de valencia de $Bi_2O_2(CO_3)$ (VB2) promoviendo a la superficie del catalizador y reaccionando con el agua para producir Radicales OH, que reaccionan con el agente de sacrificio (metanol) para finalmente producir H_2 .

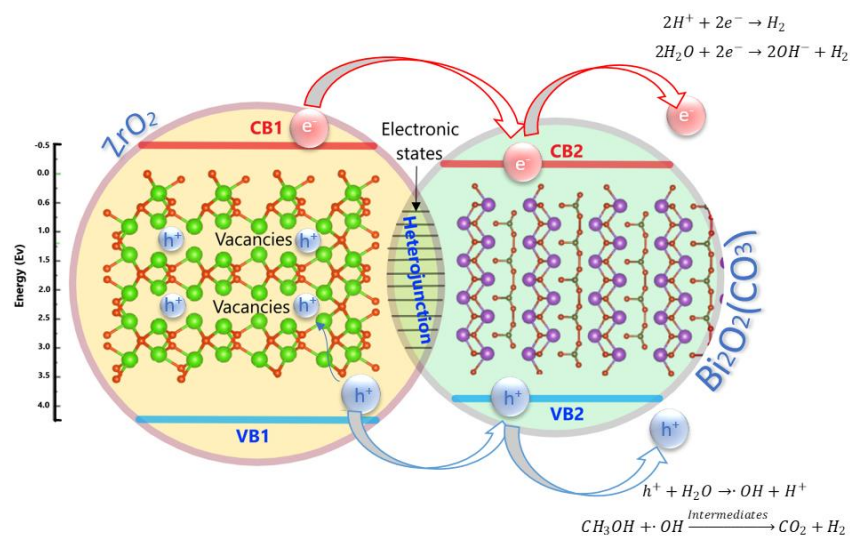


Figura 4.21. Mecanismo de reacción fotocatalítica para la producción de H_2 para material ZrBi-1.

4.4 Análisis de estabilidad del material

Para conocer la estabilidad del material, se realizaron 3 reacciones fotocatalíticas cíclicas utilizando 15 mg del material ZrBi-1 a las mismas condiciones de reacción, mostrando los resultados en la Figura 4.22.

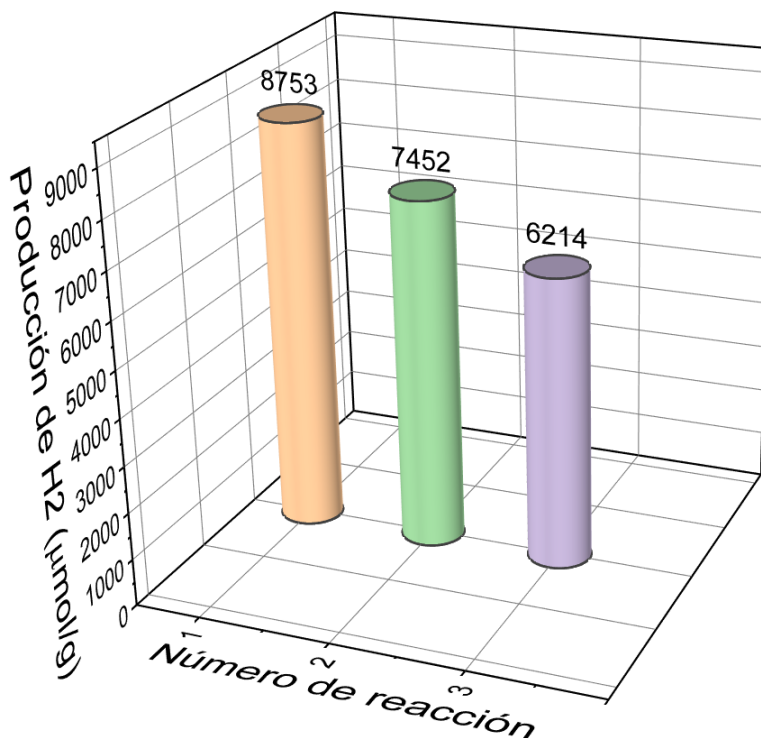


Figura 4.22. Reacciones cíclicas utilizando el material ZrBi-1.

Observando la Figura 4.22 se observa una disminución aproximadamente de 1000 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ en la segunda y tercera reacción, respectivamente.

De manera general, la disminución en la producción de hidrógeno puede atribuirse a una disminución en las vacancias de oxígeno o a la destrucción de la heterounión, lo cual llevaría a un aumento en la recombinación de los portadores de carga. Sin embargo, se considera como alternativa y opción viable utilizar el material ZrBi-1 durante 3 reacciones y posteriormente reemplazarlo.

4.5. Variación de metanol en el medio de reacción

Se realizaron reacciones fotocatalíticas variando el porcentaje de agua-metanol con el propósito de observar cuál es la relación adecuada y viable en la producción de hidrógeno utilizando 15 mg del fotocatalizador ZrBi-1. Los resultados se muestran en la Figura 4.23.

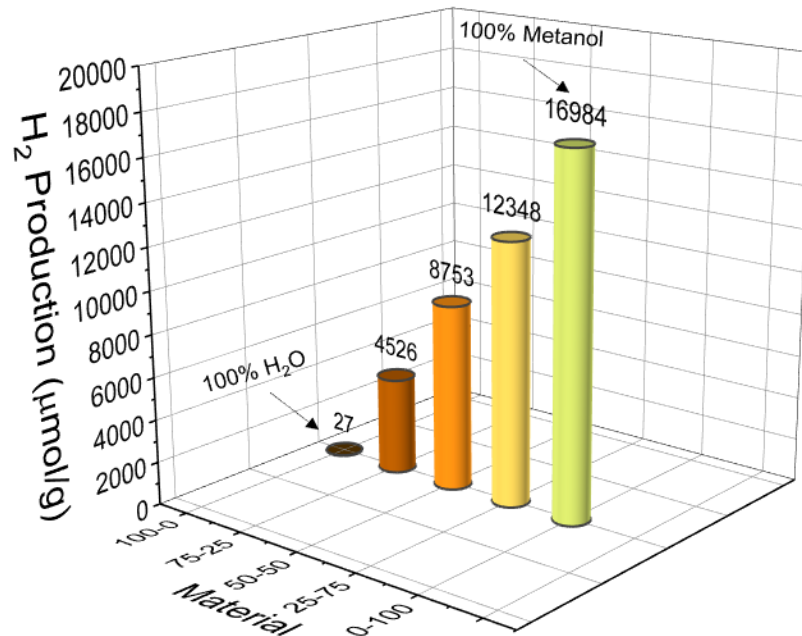


Figura 4.23. Evaluación fotocatalítica en la producción de H₂ variando la relación agua-metanol utilizando 15 mg del fotocatalizador ZrBi-1.

Observando la Figura 4.23. Se obtiene que, cuanto mayor es la cantidad de metanol en el medio de reacción, mayor es la cantidad de H₂ producida. Esto es debido a que el hidrógeno se va produciendo por el proceso llamado hidrogenólisis de metanol y no vía disociación del agua. No obstante, en este proceso se obtiene una cantidad mucho mayor de CO₂ que la cantidad de H₂ producida [2].

Es por eso que, se sigue eligiendo una relación 50-50 metanol-agua y 15 mg del fotocatalizador ZrBi-1 como las condiciones adecuadas para producir H₂, ya que, como se observó en la Tabla 1.1, la producción de H₂ más alta reportada es de 2288 µmol/g y la obtenida con el material ZrBi-1, fue de 8753 µmol/g.

Capítulo V

5. Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

Los materiales compósitos ZrBi fueron obtenidos vía coprecipitación, la mejor actividad fotocatalítica fue mostrada por la muestra ZrBi-1 usando 15 mg de catalizador con una

producción de hidrógeno de 8753 $\mu\text{molH}_2/\text{g}$. Los resultados de la caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis mostraron que la adición de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ promueve la disminución de la energía de banda prohibida, de 5.0 eV con ZrO_2 a 3.4 con $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, sin embargo, el material con el que se obtuvo la mayor producción de hidrógeno (ZrBi-1) tiene una banda prohibida de 3.9 eV. En este trabajo se muestra que no es necesario tener la menor banda de energía prohibida para obtener una buena actividad fotocatalítica, si no que la eficiencia fotocatalítica está directamente relacionada con la facilidad de separación de cargas en el material, y determinada por la forma de síntesis del mismo.

Tabla 5.1. Propiedades fotocatalíticas de los materiales de referencia ZrO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ y materiales compósitos ZrBi.

Catalizador	Relación mol ZrO_2 - $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	Energía de banda prohibida (eV)	A_{BET} (m^2g^{-1})	Tamaño de partícula μm	Producción de H_2 ($\mu\text{molH}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
ZrO_2	100-0	5.0	341	20.0	1145
ZrBi-0.5%	99-1	4.0	382	--	2760
ZrBi-1%	97-3	3.9	324	20.4	3164
ZrBi-2%	95-5	3.9	346	--	2920
$\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	0-100	3.4	11	0.4	1012

Los resultados de este trabajo también muestran que el método de síntesis utilizado puede originar una colocación de $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ sobre la superficie de ZrO_2 . Este hecho favorece la separación de cargas por la presencia de heterouniones y la formación de vacantes de oxígeno que mejoran la transferencia de portadores de carga a pesar de tener una amplia energía de banda prohibida (3.9 eV) y ser un material sin calcinar.

Por otro lado, se ha reportado que las vacancias de oxígeno (VO) tienen densidad de carga positiva (VO^+ ó VO^{2+}), negativa (VO^- ó VO^{2-}) o neutra (VO^0) dependiendo del número de coordinación [58]. Como se observó mediante la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia, se trata de un h^+ recombinado con una vacancia de oxígeno, y para que esto suceda, dicha vacancia debe ser paramagnética con densidad de carga positiva, es decir, VO^+ . Para que, una vez recombinada con el h^+ , se transforme en una vacancia diamagnética del tipo VO^{2+} . De igual manera, se ha reportado que la existencia de VO^+ ó VO^{2+} son características de materiales semiconductores cuya energía de banda

prohibida es alrededor de los 3.6 y 5.2 eV [59], lo cual, se encuentra cercana con la energía obtenida mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis y con el método matemático utilizado mediante la técnica de XPS.

Tener vacancias del oxígeno del tipo VO^+ es crucial, ya que un porcentaje de los huecos es atrapado en dichas vacancias, logrando que los electrones no sean recombinados y se fotoexciten hacia la superficie del fotocatalizador, y así, de igual manera el porcentaje restante de los huecos, sea fotoexcitado y utilizado en la producción de radicales $OH\cdot$, los cuales reaccionan con el agente de sacrificio, transformándolo a distintos intermediarios, hasta llegar a la producción de CO_2 e H_2 .

Ahora bien, como se observó en el cálculo de la dimensión fractal, se obtuvo que el material con mayores defectos superficiales o mayor rugosidad, es el material ZrBi-1, Posiblemente en esos sitios en donde se presenta rugosidad, exista una mayor transferencia de cargas, teniendo la mayor parte de los electrones y huecos superficiales reaccionando con el medio, este aumento en la transferencia de cargas en las zonas rugosas puede deberse a la presencia de carbonato de bismuto, como se observó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido, La muestra de ZrO_2 es uniforme, mientras que la de ZrBi-1 presenta aglomeraciones en su superficie, entonces dicha rugosidad puede deberse a la presencia de carbonato de bismuto depositado en la superficie de ZrO_2 y sea ahí donde ocurran los fenómenos fotocatalíticos más importantes.

5.2. Perspectivas

- Proponer estudios al fotocatalizador después de la reacción para determinar por qué se disminuye la eficiencia
- Realizar reacciones fotocatalíticas en la producción de hidrógeno utilizando el material ZrBi-1 calcinado a distintas temperaturas con el fin de analizar el efecto de la ausencia de grupos hidroxilo y grupos carbonatos
- Realizar todas las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, a dichos materiales calcinados con el objetivo de analizar los cambios estructural, óptico, textural y morfológico para poder analizar la ausencia de grupos hidroxilo y carbonatos

6. Referencias

- [1] S.K.J.R. Sahoo, S.E. Reviews, Renewable and sustainable energy reviews solar photovoltaic energy progress in India: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59 (2016) 927-939.
- [2] C. Courtois, M. Eder, S.L. Kollmannsberger, M. Tschurl, C.A. Walenta, U. Heiz, Origin of Poisoning in Methanol Photoreforming on TiO₂ (110): The Importance of Thermal Back-Reaction Steps in Photocatalysis, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 7747-7752.
- [3] B. Rohland, J. Nitsch, H. Wendt, Hydrogen and fuel cells — the clean energy system, *Journal of Power Sources*, 37 (1992) 271-277.
- [4] J.X.W. Hay, T.Y. Wu, J.C. Juan, J. Md. Jahim, Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7 (2013) 334-352.
- [5] M. Ocampo, Cambio climático y el Acuerdo de París, *Revista de la Facultad de Derecho*, 97 (2016) 11-19.
- [6] J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela, Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications, Springer, London, 2013.
- [7] C.-H. Liao, C.-W. Huang, J.J.C. Wu, Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting, *Catalysts*, 2 (2012) 490-516.
- [8] C. Gomes Silva, I. Luz, F.X. Llabres i Xamena, A. Corma, H.J.C.A.E.J. García, Water stable Zr–benzenedicarboxylate metal–organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation, *Chemistry—A European Journal*, 16 (2010) 11133-11138.
- [9] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6503-6570.
- [10] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges, *Advanced Materials*, 24 (2012) 229-251.
- [11] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 (2014) 85-101.
- [12] A.J.S.e. Steinfeld, Solar thermochemical production of hydrogen—a review, *Solar energy*, 78 (2005) 603-615.
- [13] G. Hutchings, *Nanocatalysis: Synthesis and applications*, John Wiley & Sons 2013.
- [14] Z. Jin, Q. Zhang, J. Chen, S. Huang, L. Hu, Y.-J. Zeng, H. Zhang, S. Ruan, T.J.A.C.B.E. Ohno, Hydrogen bonds in heterojunction photocatalysts for efficient charge transfer, *Applied Catalysis B: Environmental*, 234 (2018) 198-205.
- [15] D. Jariwala, T.J. Marks, M.C.J.N.m. Hersam, Mixed-dimensional van der Waals heterostructures, *Nature materials*, 16 (2017) 170-181.
- [16] R.J.A.F.M. Marschall, Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 2421-2440.
- [17] X. Dai, H.J.P.O. Karring, A determination and comparison of urease activity in feces and fresh manure from pig and cattle in relation to ammonia production and pH changes, *PLoS One*, 9 (2014) e110402.

- [18] P. Kanhere, J. Zheng, Z.J.i.j.o.h.e. Chen, Visible light driven photocatalytic hydrogen evolution and photophysical properties of Bi³⁺ doped NaTaO₃, *international journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 4889-4896.
- [19] M.-C. Wu, J.-S. Chih, W.-K.J.C. Huang, Bismuth doping effect on TiO₂ nanofibres for morphological change and photocatalytic performance, *CrystEngComm*, 16 (2014) 10692-10699.
- [20] D. Xu, Y. Hai, X. Zhang, S. Zhang, R.J.A.S.S. He, Bi₂O₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO₂, *Applied Surface Science*, 400 (2017) 530-536.
- [21] W. Zhao, X. Wang, H. Sang, K.J.C.J.o.C. Wang, Synthesis of Bi-doped TiO₂ nanotubes and enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution from glycerol solution, *Chinese Journal of Chemistry*, 31 (2013) 415-420.
- [22] S. Peng, R. An, Y. Li, G. Lu, S.J.I.j.o.h.e. Li, Remarkable enhancement of photocatalytic hydrogen evolution over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S by bismuth-doping, *International journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 1366-1374.
- [23] H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K.P. Reis, M.E.J.C.o.m. Thompson, Crystal structure of a porous zirconium phosphate/phosphonate compound and photocatalytic hydrogen production from related materials, *Chemistry of materials*, 8 (1996) 2239-2246.
- [24] J.W. Drazin, R.H.J.J.o.t.A.C.S. Castro, Phase stability in nanocrystals: a predictive diagram for Yttria–Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (2015) 1377-1384.
- [25] H. Cheng, B. Huang, K. Yang, Z. Wang, X. Qin, X. Zhang, Y.J.C. Dai, Facile Template-Free Synthesis of Bi₂O₂CO₃ Hierarchical Microflowers and Their Associated Photocatalytic Activity, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2167-2173.
- [26] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, F.J.J.o.M.S.L. Bozon-Verduraz, Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 19 (2000) 931-933.
- [27] E.W. Leib, U. Vainio, R.M. Pasquarelli, J. Kus, C. Czaschke, N. Walter, R. Janssen, M. Müller, A. Schreyer, H.J.J.o.c. Weller, i. science, Synthesis and thermal stability of zirconia and yttria-stabilized zirconia microspheres, *Journal of colloid and interface science*, 448 (2015) 582-592.
- [28] X. Lu, K. Liang, S. Gu, Y. Zheng, H.J.J.o.m.s. Fang, Effect of oxygen vacancies on transformation of zirconia at low temperatures, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, 32 (1997) 6653-6656.
- [29] T. Mitsushashi, M. Ichihara, U.J.J.o.t.A.C.S. Tatsuke, Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO₂, *Journal of the American Ceramic Society*, 57 (1974) 97-101.
- [30] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodriguez, F.J.A.C.B.E. Garcia-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 97-113.
- [31] H.M. Altass, S.K.J.J.o.M.C.A.C. Abd El Rahman, Surface and catalytic properties of triflic acid supported zirconia: effect of zirconia tetragonal phase, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 411 (2016) 138-145.
- [32] L. Rideh, A. Wehrer, D. Ronze, A.J.I. Zoulalian, e.c. research, Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension: modeling of reaction rate, *Industrial & engineering chemistry research*, 36 (1997) 4712-4718.

- [33] F. Rubio, J. Rubio, J.J.S.L. Oteo, A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS), *Spectroscopy Letters*, 31 (1998) 199-219.
- [34] K.J.A.i.C. Hadjiivanov, Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy, *Advances in Catalysis*, 57 (2014) 99-318.
- [35] E.-M. Köck, M. Kogler, T. Bielz, B. Klötzer, S.J.T.J.o.P.C.C. Penner, In situ FT-IR spectroscopic study of CO₂ and CO adsorption on Y₂O₃, ZrO₂, and yttria-stabilized ZrO₂, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 17666-17673.
- [36] C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu, X.J.J.o.C.G. Yang, A novel method for making ZrO₂ nanofibres via an electrospinning technique, *Journal of Crystal Growth*, 267 (2004) 380-384.
- [37] X. DONG, W. HE, H. WANG, Y. SUN, F. DONG, Z.J.C.S.B. WU, In situ FT-IR investigation on visible light photocatalytic NO oxidation mechanism with (BiO)₂CO₃ and N-doped (BiO)₂CO₃ hierarchical microspheres, *Chinese Science Bulletin*, 62 (2017) 2534-2543.
- [38] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.J.P. Sing, a. chemistry, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and applied chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [39] P.J.A.C.A.G. Schneider, Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Applied Catalysis A: General*, 129 (1995) 157-165.
- [40] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, X.J.N.r.l. Wang, Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template, *Nanoscale research letters*, 3 (2008) 118.
- [41] X. Feng, J. Jiang, H. Ding, R. Ding, D. Luo, J. Zhu, Y. Feng, X.J.S. Huang, A.B. Chemical, Carbon-assisted synthesis of mesoporous SnO₂ nanomaterial as highly sensitive ethanol gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 183 (2013) 526-534.
- [42] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Yang, A.J.T.J.o.P.C.B. Sayari, Determination of the lamellar phase content in MCM-41 using X-ray diffraction, nitrogen adsorption, and thermogravimetry, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 1581-1589.
- [43] J. Qiu, X. Lai, H. Li, X. Zeng, Z.J.P. Zhang, Synthesis of zirconium-containing polyhedral oligometallasilsesquioxane as an efficient thermal stabilizer for silicone rubber, *Polymers*, 10 (2018) 520.
- [44] M. Díaz, M. Hernández, I.A. Ibarra, A. Guzmán, V. Lara, E.J.C. Lima, Cellulose with a high fractal dimension is easily hydrolysable under acid catalysis, *Catalysts*, 7 (2017) 162.
- [45] S.R. Teeparthi, E.W. Awin, R.J.S.r. Kumar, Dominating role of crystal structure over defect chemistry in black and white zirconia on visible light photocatalytic activity, *Scientific reports*, 8 (2018) 1-11.
- [46] L. Kumari, W. Li, J. Xu, R. Leblanc, D. Wang, Y. Li, H. Guo, J.J.C.G. Zhang, Design, Controlled hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanostructures and their optical properties, *Crystal Growth and Design*, 9 (2009) 3874-3880.
- [47] S.-m. Chang, R.-a.J.C.o.M. Doong, Interband transitions in sol-gel-derived ZrO₂ films under different calcination conditions, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4804-4810.
- [48] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of Applied Crystallography*, 44 (2011) 1272-1276.

- [49] K. Uchida, A.J.S.s. Ayame, Dynamic XPS measurements on bismuth molybdate surfaces, *Surface science*, 357 (1996) 170-175.
- [50] M. Zhao, Y. Fu, H. Ma, C. Ma, X. Dong, X.J.M. Zhang, Design, Synthesis, characterization and photoreactivity of hierarchically N-doped (BiO) $2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ with highly exposed {001} facets, *Materials & Design*, 93 (2016) 1-8.
- [51] G. Liu, A. Liu, Y. Meng, F. Shan, B. Shin, W. Lee, C.J.J.o.n. Cho, nanotechnology, Annealing dependence of solution-processed ultra-thin ZrO_x films for gate dielectric applications, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15 (2015) 2185-2191.
- [52] A. Sinhamahapatra, J.-P. Jeon, J. Kang, B. Han, J.-S.J.S.r. Yu, Oxygen-deficient zirconia (ZrO_{2-x}): a new material for solar light absorption, *Scientific reports*, 6 (2016) 27218.
- [53] C. Tzompantzi-Flores, J.C. Castillo-Rodríguez, R. Gómez, F. Tzompantzi, R. Pérez-Hernández, V. De la Luz Tlapaya, C.E.J.J.o.C.T. Santolalla-Vargas, Biotechnology, Synthesis and characterization of ZnZr composites for the photocatalytic degradation of phenolic molecules: addition effect of ZrO_2 over hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, (2019).
- [54] E. Kraut, R. Grant, J. Waldrop, S.J.P.R.B. Kowalczyk, *Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy*, *Physical Review B*, 28 (1983) 1965.
- [55] S. Chen, X. Pan, C. Xu, J. Huang, Z.J.P.L.A. Ye, *X-ray photoelectron spectroscopy study of energy-band alignments of ZnO on buffer layer Lu_2O_3* , *Physics Letters A*, 380 (2016) 970-972.
- [56] A. Arjun, A. Dharr, T. Raguram, K.S. Rajni, Study of Copper Doped Zirconium Dioxide Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel Technique for Photocatalytic Applications, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, (2020).
- [57] I. Berlin, A. V S, P.V.T. Varkey, K. Joy, Influence of oxygen atmosphere on the photoluminescence properties of sol-gel derived ZrO_2 thin films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64 (2012).
- [58] T. Perevalov, D.J.M.E. Islamov, Atomic and electronic structure of oxygen polyvacancies in ZrO_2 , *Microelectronic Engineering*, 178 (2017) 275-278.
- [59] Y. Cong, B. Li, S. Yue, D. Fan, X.-j.J.T.J.o.P.C.C. Wang, Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 13974-13978.
- [60] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 2008.
- [61] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R.J.W.j.o.n.s. Monshi, engineering, Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD, *World J Nano Sci Eng*, 2 (2012) 154-160.
- [62] A. Paterova, S. Lung, D.A. Kalashnikov, L.A.J.S.r. Krivitsky, Nonlinear infrared spectroscopy free from spectral selection, *Scientific reports*, 7 (2017) 1-8.
- [63] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.J.A.b.p. Sing, p. solids, Adsorption at the liquid-solid interface: thermodynamics and methodology, *Adsorption by powders and porous solids*, (2014) 105-158.
- [64] A.J.S.E.M. Murphy, S. Cells, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1326-1337.

- [65] S.J.B. Reed, Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology, Cambridge university press 2005.
- [66] P.J. Goodhew, J. Humphreys, Electron microscopy and analysis, CRC Press 2000.
- [67] D.J.S. McMullan, Scanning electron microscopy 1928–1965, The journal of scanning microscopy, 17 (1995) 175-185.
- [68] I. Molina-Molina, R. Avila-Godoy, D. Acosta, A. Mora, G. Delgado, S. Paredes-Dugarte, C. Power, L.J.A.M. Nieves, Caracterización Estructural Del Compuesto Semiconductor Laminar TlInS₂ Por Microscopia Electrónica De Transmisión De Alta Resolución, Acta Microscopica, 23 (2014) 18-22.
- [69] S.I. Molina, Estudio por microscopia electronica de transmision de la estructura de defectos y quimica interfacial en sistemas semiconductores heteroepitaxiales iii-v/iii-v y iii-v/si crecidos mediante mbe y almbe, Universidad de Cádiz, 1993.
- [70] B. Fultz, J.M. Howe, Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, Springer Science & Business Media 2012.
- [71] S.J.T.d.l. Feliu Jr, CARACTERIZACION QUÍMICA DE NANOSUPERFICIES. INTRODUCCION A LA ESPECTROSCPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS), Técnicas de laboratorio, 356 (2010) 838-843.
- [72] S.J.J. Feliu Jr, Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales, JPS 1993.
- [73] S. Feliu, M.J.M. Perez-Revenga, M.T. A, Effect of the presence of alloying elements in interstitial-free and low-carbon steels on their surface composition after annealing in reducing atmospheres (dew point=− 30° C), Metallurgical and Materials Transactions A, 35 (2004) 2039-2050.

7. Agradecimientos

A Dios, a mi tía Irene y mi tío Jorge Castillo †

Al CONACyT por haberme otorgado la beca durante mi periodo de doctorado.

A mi asesor de maestría y doctorado, el Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales, que además de ser mi asesor académico es uno de mis asesores en la vida.

Al Dr. Ricardo Gómez por haberme apoyado prestándome sus equipos para que estos proyectos se realizaran.

A mis sinodales de tesis que me han brindado mucho de su valioso tiempo durante estos años, ya que sus grandes observaciones han hecho que este trabajo quede cada vez mejor.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Sandra Cipagauta, Michelle, Clara, Mónica, Yaneth y Tavo que siempre hicieron el trabajo más ameno.

A mis grandes amigos el Dr. Carlos Castillo y la Dra. Esthela Ramos, grandes personas que con su ayuda he aprendido el buen hábito de la colaboración académica.

A mi hijo Carlos por estar siempre apoyándome en todo momento, es mi motor de vida.

A mi familia por siempre estar a mi lado en las buenas y en las malas.

Al proyecto que tiene como título “Estudio de parámetros modulantes de la selectividad en materiales fotocatalíticos activos” Proyecto No. (CONACyT): A1-S-41124 (-f-3499). No. Proyecto UAM: 119023.

Al proyecto No. 317398 “Desarrollo y optimización de nuevos materiales para la reducción de NO y CO₂: Estudio teórico – Experimental”, 2021.

8. Información suplementaria

Técnicas de caracterización.

8.1. Difracción de Rayos X

Ésta técnica es una herramienta de gran importancia en la investigación, debido a que proporciona información sobre la estructura interna de los materiales cristalinos. En la cual ocurre la dispersión del haz de rayos X incidente como consecuencia de su interacción con los electrones de los átomos del cristal. La Figura 8.1 presenta una descripción gráfica del fenómeno. El haz choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ , parte del haz es dispersado por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción del haz no dispersado, penetra en la segunda capa de átomos, en donde nuevamente una fracción del haz se dispersa y la otra parte pasa a la tercera capa de entidades atómicas

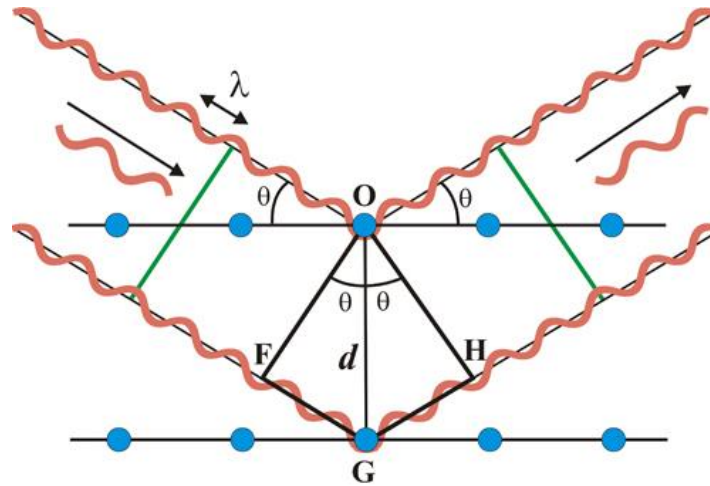


Figura 8.1. Difracción de rayos X por medio de un cristal.

La dispersión de la radiación incidente consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (mostrados como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los átomos que se muestran como círculos azules). Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d .

Los dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre dichos "espejos" imaginarios, con un ángulo de incidencia θ , y formando un frente de ondas (línea verde de la izquierda).

Para que exista reflexión cooperativa es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase (línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda O-F y O-H (frentes de onda, antes y después de la reflexión) corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente.

Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos F-G y G-H corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ):

$$FG + GH = n \cdot \lambda \quad (8.1)$$

Pero:

$$FG = GH \text{ y } \text{sen}(\theta) = \frac{FG}{d}$$

Es decir:

$$FG = d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (8.2)$$

Con lo que la expresión 3.1 se convierte en:

$$2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) = n \cdot \lambda \quad (8.3)$$

Que representa la denominada ley de Bragg [60].

Los difractogramas de rayos X presentan los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos de difracción o picos de Bragg. A partir de los difractogramas es posible adquirir información acerca de las fases cristalinas, parámetros de red y tamaños de cristal de los materiales analizados.

La determinación del tamaño de los cristallitos puede realizarse empleando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (8.4)$$

Donde D es el tamaño de cristallito, k es una constante (factor de forma 0.9), λ es la longitud de onda de la radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 nm), β es la anchura del pico más intenso a la altura media y θ es el ángulo de difracción [61].

8.2. Espectroscopia infrarroja

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de radiación IR ($200\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$), que dependiendo del tipo de enlace y la polaridad, generarán una vibración característica. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja, cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra la vibración de un enlace característico, estos comenzarán a vibrar de una determinada manera.

La energía a la cual aparece un pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de la vibración de una parte de la molécula. Esto significa que el movimiento de vibración sólo ocurre en esa pequeña parte mientras el resto permanece inalterado.

Cuando la radiación incide sobre la muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de los enlaces constituyentes. La absorción de radiación por parte de una muestra es característica del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes [60].

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión, como se muestra en la Figura 8.2. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.



Figura 8.2. Tipos de vibraciones moleculares (tensión y flexión) [62].

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más importante en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material, por su tipo de vibración característica y la historia previa del material.

8.3. Análisis textural por fisorción de N_2

La fisorción de nitrógeno es una técnica utilizada para la determinación de propiedades texturales como las áreas superficiales, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como absorbentes industriales, catalizadores, cerámicos y materiales de construcción.

El proceso de fisorción de nitrógeno consiste en poner en contacto el material sólido previamente desgasificado (adsorbente) con nitrógeno en fase gaseosa (adsorbato). A través de dosis programadas, la presión se va incrementando y las moléculas de nitrógeno se fijan a la superficie de las partículas del sólido, así como a las paredes de sus poros. Una vez cubierta la totalidad de la superficie, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño (microporos) seguido por la adsorción capa por capa en los meso y macroporos; y finalmente llevarse a cabo la condensación capilar, transformándose el

nitrógeno de la fase gas a líquida en el interior de los poros en condiciones de presión cercanas a la presión de saturación [63].

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión (a temperatura constante) se puede monitorear a partir de la isoterma de adsorción generada; la cual permite interpretar los resultados experimentales haciendo uso de la ecuación de BET (Ecuación 3.5), la cual se utiliza para calcular el área específica del material.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (8.5)$$

Donde P es la presión, P₀ es la presión de saturación, V es el volumen del gas absorbido a la presión P, V_m es el volumen correspondiente de la monocapa y C es la constante de BET.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión relativa de equilibrio a temperatura constante se presentan en alguno de los seis tipos de isotermas de adsorción de la Figura 8.3, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [38].

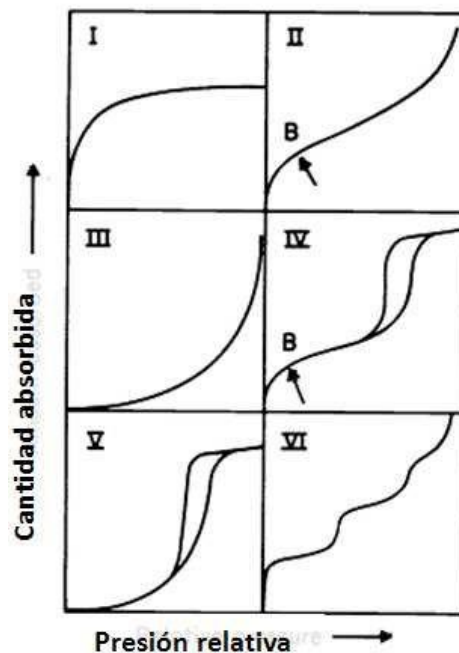


Figura 8.3. Clasificación de isotermas de adsorción [38].

-Isoterma tipo I. Se presentan cuando la adsorción del gas se realiza sobre sólidos microporosos (anchura de poro media <2nm, cuyos tamaños de poro son próximos al

diámetro molecular del adsorbato. La plataforma pseudohorizontal en el centro de la isoterma indica la ausencia de adsorción en multicapas.

-Isoterma tipo II. Es la forma típica de las isotermas obtenidas para adsorbentes no porosos o macroporosos (anchura de poro media >50 nm). Este tipo de isoterma representa adsorción monocapa-multicapa.

El punto B se usa frecuentemente para indicar la etapa en la cual se ha alcanzado la cobertura de la monocapa e inicia la adsorción de multicapas.

-Isoterma tipo III. Esta isoterma es convexa al eje P/P_0 en todo su rango y por tanto no exhibe un punto B. Estas isotermas no son comunes y se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja en sólidos no porosos.

-Isoterma tipo IV. Este tipo de isoterma se caracteriza por presentar un bucle de histéresis, el cual se asocia con el proceso de condensación capilar que tiene lugar en materiales mesoporosos (anchura de poro media 2-50 nm). La parte inicial de la isoterma tipo IV se asocia a la adsorción monocapa-multicapa y es característica de muchos adsorbentes industriales mesoporosos.

-Isoterma tipo V. de manera similar a la isoterma tipo III, las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles y sólo se obtienen en determinados materiales porosos.

-Isoterma tipo VI. La definición de los escalones depende del sistema y la temperatura, representan la adsorción multicapa sobre una superficie no porosa uniforme. La altura del escalón representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y permanece casi constante para dos o tres capas adsorbidas.

Los lazos de histéresis aparecen en la zona de multicapa de las isotermas de adsorción y se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos. Tales lazos de histéresis exhiben una variedad amplia de formas como se indica en la Figura 8.4.

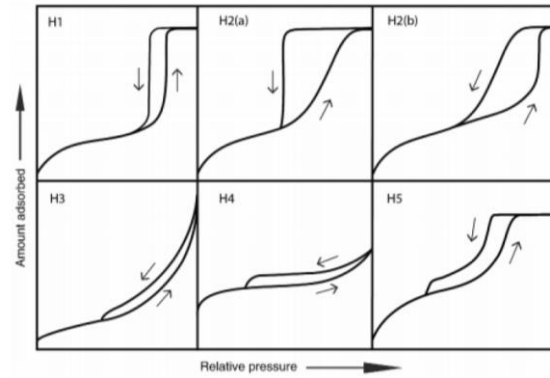


Figura 8.4. Clasificación de lazos de histéresis [38].

El ciclo de histéresis de tipo H1 se caracteriza por poseer las ramas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas. Frecuentemente se asocia con materiales mesoporosos que consisten de aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme con una distribución de tamaño de poro muy estrecha.

El lazo de histéresis tipo H2 se dan por estructuras de poro más complejas, en ancho y la rama de desorción es mucho más vertical que la rama de adsorción. La rama de desorción muy pronunciada H2(a) se le atribuye a la obstrucción de poros en un intervalo de cuellos estrechos, denominados como bote de tinta. El lazo de tipo H2(b) también está asociado al bloqueo de poros, pero la distribución de tamaños de cuellos anchos es ahora mucho mayor.

El tipo de histéresis H3 no presentan una plataforma de adsorción límite en condiciones de presiones relativas altas cercanas a la presión de saturación. Está relacionado con materiales con partículas laminares y poros flexibles con morfología tipo rendija.

Finalmente, el tipo de histéresis H4 presenta las ramas de adsorción y desorción casi horizontales y paralelas en un rango amplio de presión relativa y se asocian con sólidos con poros en forma de rendija estrecha.

8.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con un material en el rango de longitudes de onda entre 190nm y 700nm. Como en este caso el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa, especialmente útil para este caso.

La espectroscopia de reflectancia difusa (ERD) es una técnica no destructiva, utilizada para identificar las transiciones entre la luz incidente y la superficie de un sólido finamente dividido. En la ERD en el intervalo UV-Visible se obtiene el espectro de reflectancia de una muestra en la región de 190-400 nm para el UV y de 400-700 nm de longitud de onda para el visible.

Se produce una reflectancia difusa cuando la radiación penetra a través de la superficie de la capa de partículas y absorbe parte de la radiación, excitando así las moléculas del analito, y el resto de los fotones no adsorbidos son dispersados en todas las direcciones, como se observa en la Figura 8.5.

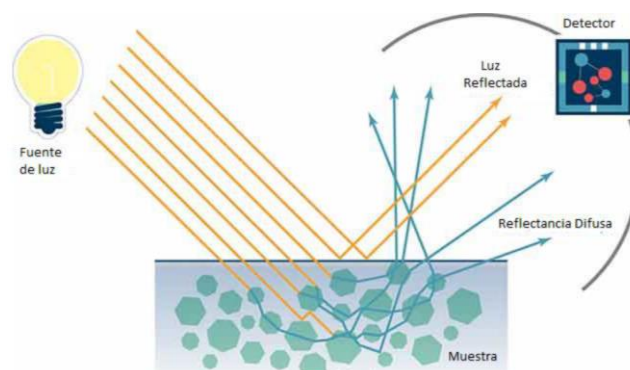


Figura 8.5. Espectroscopia de reflectancia difusa [64].

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que se refleja en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100% de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el rango de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO₄).

Específicamente la importancia de la aplicación de ésta técnica de caracterización radica en que a partir de los espectros es posible realizar la determinación del valor de energía de banda prohibida (E_g: Energy gap) de un sólido semiconductor. En este sentido, una de las metodologías utilizadas para estimar los valores de E_g, consiste en la aplicación del método de Kubelka-Munk (Ecuación 8.6) [64]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (8.6)$$

Donde R es la reflectancia y $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk. Para materiales semiconductores, la relación entre la energía de banda prohibida y la absorbancia está dada por la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^m \quad (3.7)$$

Donde α es la absorbancia que es directamente proporcional a $F(R)$, $h\nu$ es la energía (eV), E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante característica del material.

El método para la determinación de los valores de energía de banda prohibida se efectuó mediante la raíz cuadrada de $F(R)$ multiplicado por la energía del fotón, contra la energía del fotón y extrapolando a cero la parte lineal de la curva ascendente a cero $(F(R) * h\nu)^2$ vs $h\nu$. Para cada material se calculó experimentalmente tomando el borde de absorción cuando $F(R)$ se hace cero.

$$\left(\frac{\alpha h\nu}{B}\right)^{1/m} = h\nu - E_g \quad (8.8)$$

Si $\alpha = 0$ en el borde de absorción:

$$h\nu = E_g \quad (8.9)$$

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1239}{\lambda} \quad (8.10)$$

Graficando la ecuación 3.10 como una función de la energía del fotón $h\nu$ en eV, en función de $F(R)$ es posible obtener el valor de la energía de banda prohibida de las partículas del semiconductor, por extrapolación directa de la porción lineal del espectro con el eje X como se muestra en la Figura 8.6.

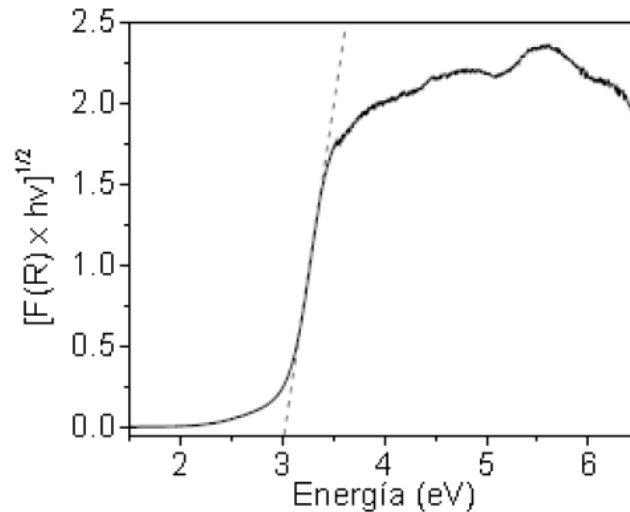


Figura 8.6. Determinación gráfica del valor de energía de banda prohibida [64].

8.5. Microscopía electrónica de barrido

El método clásico para obtener información acerca de la naturaleza física de las superficies, era el microscopio óptico, que todavía es un recurso importante. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz. La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica.

Los dos más importantes son la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión [65-67]. Los métodos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre los detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano.

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida (Ver Figura 8.7). Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido hasta que el área deseada de la superficie ha sido mapeada. En los instrumentos más recientes se consigue el mismo efecto mediante control digital para ubicar el haz sobre la muestra. En el caso del barrido analógico o en los sistemas digitales, se recibe una señal por

encima de la superficie (dirección z), y se almacena en una computadora donde se convierte en una imagen.

En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados y secundarios. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies. En los instrumentos para microscopía electrónica de barrido, los electrones retrodispersados y secundarios (Figura 3.8) se detectan y se utilizan para construir la imagen.

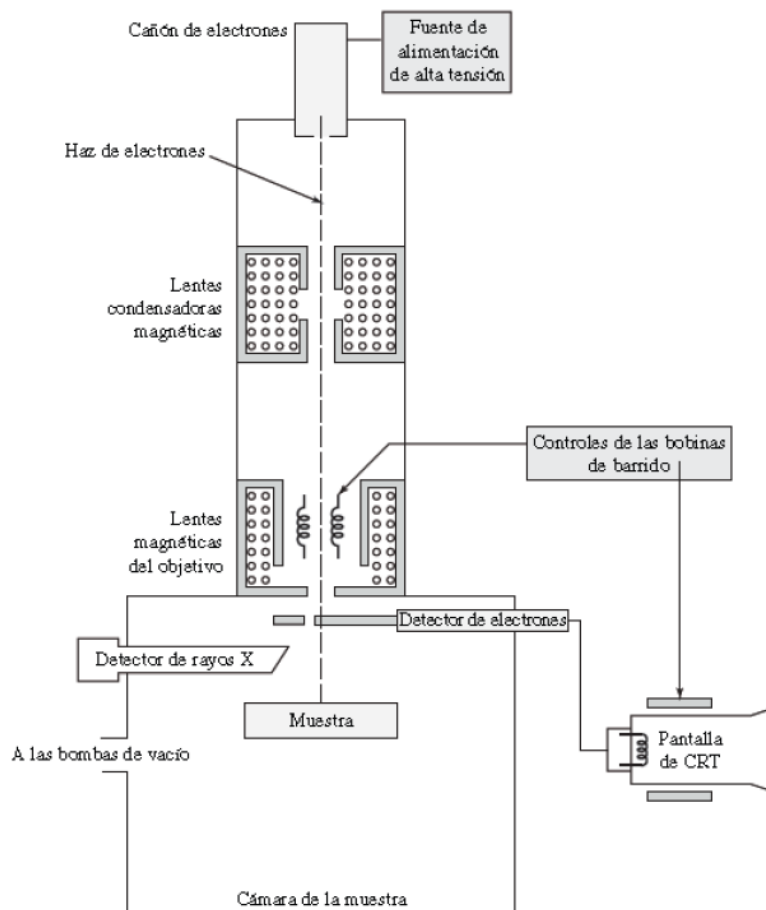


Figura 8.7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [66]

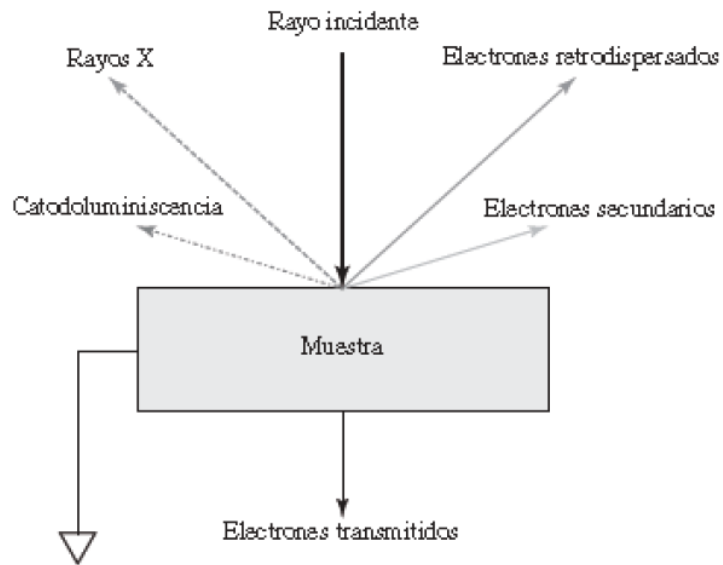


Figura 8.8. Diagrama de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido [66].

8.6. Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea estudiar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, por lo que se pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas [68]. En la figura 8.9 se muestran las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

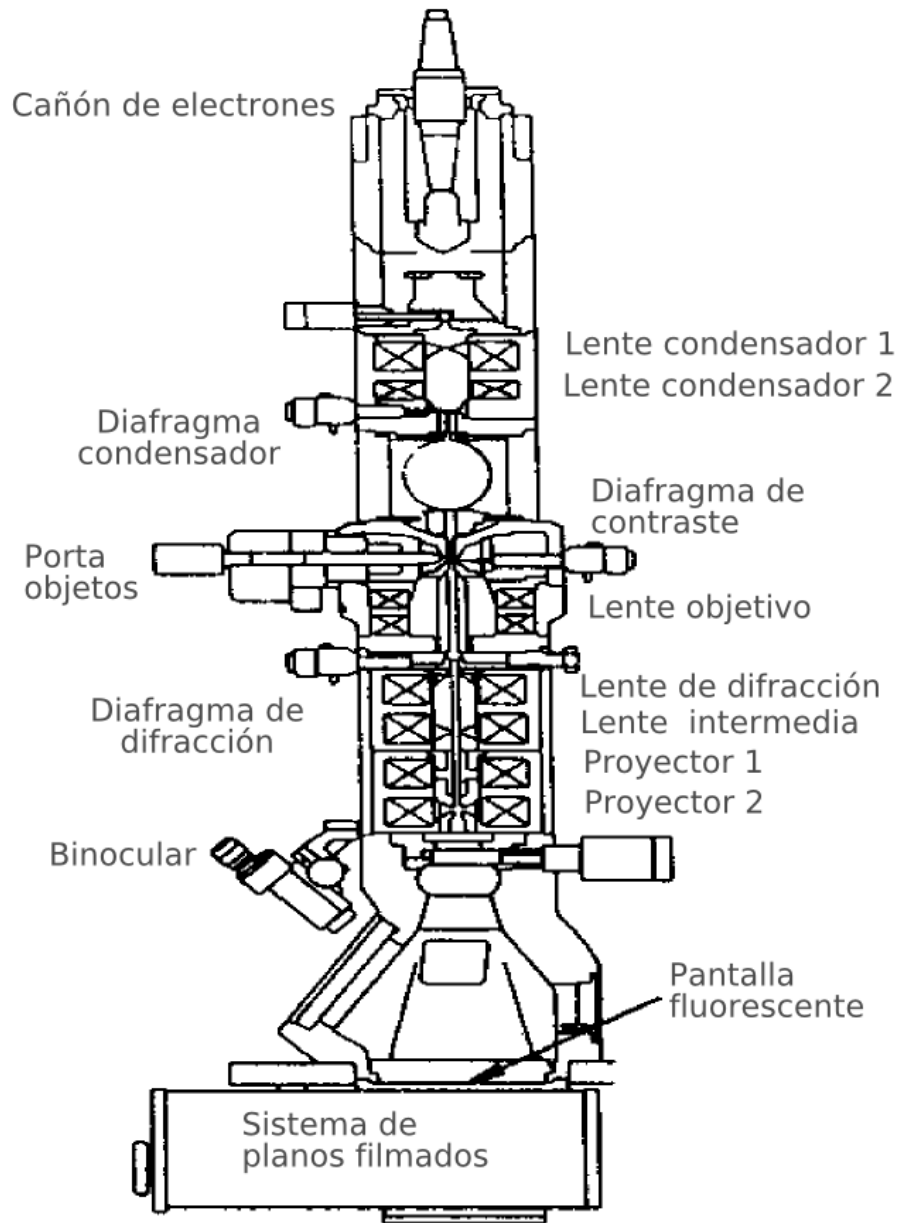


Figura 8.9. Microscopio electrónico de transmisión [69].

En este tipo de microscopios se tiene un cátodo de tungsteno o hexaboruro de lantano como fuente de electrones, los cuales pueden ser manipulados mediante campos magnéticos formando una lente magnética de distancia focal variable. También consiste de lentes condensadoras (Formación inicial de haz), lentes de objetivo (Focalizan el haz sobre la muestra) y lentes de proyección (expandir el haz reflejado hacia una pantalla) [70]. El haz se desplaza sobre la superficie del material, así como en la parte interna pudiendo observar estructuras cristalográficas de los materiales. Dichas estructuras

cristalográficas se observaron en un microscopio JEM2100 con filamento LaB6 y un voltaje de aceleración de 100 kV.

8.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En este procedimiento analítico, un fotón de rayos X con energía $h\nu$ incide en un átomo y excita un electrón proporcionándole más energía, dichos electrones están localizados en orbitales 4f, 4p y 4s, cada uno ellos tiene una energía de ligadura específica. Si la energía del fotón es mayor que la energía de ligadura del electrón, éste será expulsado del átomo con una energía cinética (KE) igual a la del fotón ($h\nu$) menos la energía de ligadura (BE) y una función de trabajo (ψ) (Véase ecuación 8.11). A este fenómeno se le denomina efecto fotoeléctrico [71, 72].

$$KE = h\nu - BE - \psi \quad (8.11)$$

Donde KE es la energía cinética que lleva el electrón, es lo que se mide con el espectrómetro en el rango de 0 a 1486 eV; $h\nu$ es la energía del fotón de rayos X, cuyo valor es: $AlK\alpha = 1488.6$ eV y $MgK\alpha = 1253.6$ eV; BE es la energía de ligadura del electrón y ψ es la función de trabajo, la cual permite al electrón viajar desde el estado sólido al estado de vacío, tiene un valor aproximado de 4.2 eV y se calcula a partir de un estándar conocido, por ejemplo $Ag3d5 = 368.27$ eV (energía de ligadura) [73].

La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida, lo cual nos permite identificar el porcentaje atómico y el estado de oxidación de los cationes y aniones que componen al material.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00178

Matrícula: 2161801156

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE CARBONATO DE BISMUTO EN ÓXIDO DE ZIRCONIO EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA FOTOCATALÍTICA.



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 9:00 horas del día 17 del mes de mayo del año 2022 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES
DRA. MAYRA ANGELICA ALVAREZ LEMUS
DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ
DRA. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: JULIO CESAR CASTILLO RODRIGUEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

JULIO CESAR CASTILLO RODRIGUEZ
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Román Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTA

Gloria A. del Angel M.
DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL

Mayra Angelica Alvarez Lemus
DRA. MAYRA ANGELICA ALVAREZ LEMUS

VOCAL

Arturo Barrera Rodriguez
DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ

VOCAL

Maria Elena Manriquez Ramirez
DRA. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ

SECRETARIO

Carlos Omar Castillo Araiza
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella