Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Síntesis y caracterización $Bi_2S_3\backslash TiO_2$ y $Bi_2S_3\backslash ZrO_2$ para la producción fotocatalítica de H_2 por medio de la descomposición metanol/agua

Tesis que presenta:

Cinthia García Mendoza

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor

Dr. José Ricardo Gómez Romero

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada (IPN)

Dr. Maximiliano Asomoza Palacios (UAM-I)

Dr. Rosendo López González (UJAT)

Dr. Miguel Ángel García Sánchez (UAM-I)

Ciudad de México, Septiembre 20 de 2018

Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00151
Matrícula 2121809611

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE Bi_2S_3/TiO_2 Y Bi_2S_3/ZrO_2 PARA LA PRODUCCION FOTOCATALITICA DE H_2 POR MEDIO DE LA DESCOMPOSICION METANOL/AGUA

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del dia 20 del mes de septiembre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ
DR. ROSENDO LOPEZ GONZALEZ
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

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:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: CINTHIA GARCIA MENDOZA



CINTHIA GARCIA MENDOZA
ALUMNA

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 a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

VOCAL

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

VOCAL

DR. ROSENDO LOPEZ GONZALEZ

SECRETARIO

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

DIOS

Tu amor y tu bondad no tienen fin, eres quien ha forjado mi camino y en todo momento está conmigo. Eres quien guía el destino de mi vida, el creador de mis padres y de todas las personas que amo, con mi más sincero amor.

Te lo agradezco, padre celestial.

OSCAR JIMENEZ CANO (†)

Mi compañero de vida y apoyo, quien siempre me alentó a seguir adelante aun en los momentos difíciles. Porque siempre me comprendiste dando lo mejor de ti sin esperar nada a cambio. Te ganaste el cariño, admiración y respeto de quien te conoció, especialmente el mío, porque tu amor y cariño fueron los detonantes para mi felicidad, esfuerzo por ser mejor y ganas de buscar lo mejor para los dos. Aun con tu partida me has enseñado y me sigues enseñando muchas cosas de esta vida. Fuiste mi motivación más grande para concluir este proyecto de tesis.

Hasta siempre mi amor….

MI FAMILIA

Alejandro García Herrera y Silvia Mendoza Vargas mis padres que simplemente me hacen llenar de orgullo, los amo y no habrá manera de devolverles lo que me han dado en la vida; no sé en donde me encontraría si no me hubieran educado como lo hicieron.

Por su amor, paciencia y enseñanza muchas gracias….

Alejandro García Mendoza y Nancy García Mendoza mis hermanos con los que siempre podre contar y que me impulsan a ser mejor cada día. Sin olvidar a Bianca Gómez González que pronto dará una ilusión a nuestro núcleo familiar.

Bienvenido bebé…

A mi linaje familiar femenino: Abuelas Guadalupe (†) y Celia (†) mis tías Leticia, Esther, Beatriz y Socorro (†). Gracias a cada una por las enseñanzas que me han dado, me hacen sentir orgullosa de ser mujer y nunca terminaría de enumerar lo que cada una ha aportado a mi vida.

Agradecimientos

Al Dr. Ricardo Gómez Romero por permitirme crecer en el ámbito científico, porque siempre lo admire como investigador y persona. Fue un honor trabajar con usted.

Al Dr. Rosendo López González al que puedo llamar amigo, por haber creído en mí y dedicarme tiempo para enseñarme a trabajar en un laboratorio eres parte fundamental de mi crecimiento académico. Gracias Ros… Te aprecio

Al Dr. Francisco Javier Tzompanzti Morales que sin su experiencia, visión y sugerencia yo no hubiera llegado a la UAM.

A la Dra. Socorro Oros Ruiz por su apoyo y amistad. Por qué siempre estuvo para mí ayudándome en este proyecto de tesis. Te quiero

Al Dr. Héctor Calderón, por los estudios de HRTEM realizados para los materiales de Bi_2S_3/TiO_2 que contribuyeron enormemente a la publicación del artículo.

A mis sinodales, Dra. Gloria A. del Ángel M., Dra. Elsa Miriam Arce E., Dr. Miguel Ángel García S., Dr. Maximiliano Joel Asomoza P. y Dr.Rosendo López G., por mostrar interés en mi tema de tesis, así como también por tomarse la atención de realizar las correcciones que han contribuido en enriquecer y destacar las aportaciones de este trabajo.

A mis compañeros de ECOCATAL los cuales compartieron conmigo conocimiento y momentos lindos: Alejandro, Getsemaní, Agileo, Gabriela Jácome, Cenit, Yazuri, Sandra Cipagauta, Luis Ángel May, Guadalupe, Ángela Gabriela, Octavio, Yaneth, Sandra Ramírez, Juan Manuel y Oscar. Que su vida este llena de éxitos.

A mis amigas y compañeras de generación Obdulia, Reyna, Ana Yamahura, Karina y Corina. Que caminaron conmigo en este trayecto del saber y alentaron a seguir adelante… Las quiero y mucho.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por abrirme sus puertas y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico brindado.

Contenido

Agradecimientos 3

Resumen 10

Objetivos 12

Justificación. 13

Hipótesis 14

Introducción 16

1. Antecedentes 19

1.1 Crisis Energética 19

1.2 El Hidrógeno como combustible del futuro 20

1.3 Fotocatálisis heterogénea 22

1.3.1 Mecanismo fotocatalítico en la producción de hidrógeno 25

1.4 Semiconductores 28

1.4.1 Dióxido de Titanio 31

1.4.2 Dióxido de Circonio 33

1.4.3 Sulfuro de bismuto 34

1.5 Modificación de la superficie del semiconductor 36

1.6 Uso de agentes reductores 39

1.6.1 Mecanismo de producción de hidrógeno a partir de metanol como agente de sacrificio 40

2. Métodos y Materiales 42

2.1. Síntesis de Materiales 42

Síntesis de TiO_2 42

Síntesis de ZrO_2 42

Síntesis de nanobarras de Bi_2S_3 42

Preparación de Bi_2S_3/TiO_2 y Bi_2S_3/ZrO_2 43

2.2. Caracterización de los materiales 43

2.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX) 43

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) 44
2.2.3 Difracción de rayos X (DRX) 44
2.2.4 Fisisorción de N_2 46
2.2.5 Microscopía de transmisión electrónica (TEM). 50
2.2.6 Espectroscopia UV-Vis Reflectancia Difusa 50
2.2.7 Espectroscopia de fotoluminiscencia 51
2.3 Reacción de producción de H_2 53
3. Resultados y Discusión 56
3.1 Análisis y Discusión de Resultados Bi_2S_3/TiO_2 56
Análisis textural: 56
Fluorescencia dispersiva de rayos X (FRX): 60
Microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución: 62
Difracción de Rayos X: 64
Espectroscopia de reflectancia difusa y absorción UV-Vis: 66
Fotoluminiscencia: 69
Actividad fotocatalítica-Producción de H_2: 70
3.2 Análisis y Discusión de Resultados Bi_2S_3/ZrO_2 75
Análisis textural: 75
Fluorescencia de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): 79
Difracción de Rayos X (DRX): 82
Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis: 84
Fotoluminiscencia: 86
Actividad fotocatalítica-Producción de H_2. 88
Conclusiones 96
Perspectivas 99
Bibliografía 100

ÍNDICE DE FIGURAS

1. ANTECEDENTES

Figura 1.1 Representación del suministro de energía primaria mundial (2011). 19

Figura 1.2 Fuentes de energía y métodos de obtención de hidrógeno. 22

Figura 1.3 Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas en medio acuoso. 23

Figura 1.4 Representación esquemática de descomposición fotocatalítica del agua 25

Figura 1.4 Diagrama de la energía potencial para el proceso fotocatalítico del agua. 27

Figura 1.5 Estructuras posibles de las bandas de estados electrónicos en 29
aislantes, semiconductores y metales.

Figura 1.6 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia 30
de algunos semiconductores.

Figura 1.7 Fases cristalinas de TiO_2 a) anatasa, b) rutilo. 32

Figura 1.8 Representación esquemática de los tres polimorfos de ZrO2 y los grupos 34
espaciales correspondientes: (a) cúbico, (b) tetragonal y (c) monoclínico.

Figura 1.9 Representación esquemática de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3). 36

Figura **1.10** Diagrama de modificación de dos semiconductores. 38

2. METODOS Y MATERIALES

Figura 2.1 Tipos de poro (Clasificación IUPAC). 47

Figura 2.2 Ciclos de histéresis en relación con los tipos de isotermas de adsorción. 48

Figura 2.3 Esquema de fotoluminiscencia. 52

Figura 2.4. Sistema de reacción fotocatalítico para la producción de hidrógeno. 54

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 3.1. Isotermas adsorción-desorción para los fotocatalizadores TiO2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 56

Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro para los fotocatalizadores TiO2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 58

Figura 3.3 Análisis fractal por el método Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores 59
TiO_2 y 6BiTi.

Figura 3.4 Análisis elemental de los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 60

Figura 3.5 Imagen de microscopía electrónica de barrido del fotocatalizador 6BiTi. 62

Figura 3.6 Imagen HAADF-STEM de la muestra 6BiTi y mapeo EDS de S, Bi, Ti y O. 63

Figura 3.7 (a) Imágenes MET del fotocatalizador 6BiTi; (b) heterounión en la muestra 6BiTi. 64

Figura 3.8 Patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 65

Figura 3.9 Espectro de absorción UV-Vis de materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 67

Figura 3.10 Representación de Tauc para la determinación del band gap óptico de 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 68

Figura 3.11 Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores TiO_2 y 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 69

Figura 3.12 Perfil de la producción de H_2 de los materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi a 5 h de reacción. 71

Figura 3.13 Estabilidad fotocatalítica de 6BiTi para la producción de H_2 a cuatro ciclos de reacción de 5 horas. 72

Figura 3.14 Isotermas adsorción-desorción de los fotocatalizadores ZrO2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi 75

Figura 3.15 Distribución de tamaño de poro para los fotocatalizadores ZrO2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. 76

Figura 3.16 Análisis fractal por el método Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores ZrO2 y 6BiZi. 78

Figura 3.17 Análisis elemental en los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. 80

Figura 3.18 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los fotocatalizadores a) Bi_2S_3 b) 3BiZi, c) 6BiZi y d) 9BiZi. 81

Figura 3.19 Mapeo EDS de S, Bi, Zr y O. 82

Figura 3.20 Patrones de difracción de rayos X de los materiales ZrO2 y Bi2S3/ZrO2. 84

Figura 3.21 Espectro de absorción UV-Vis de materiales ZrO_2, Bi_2S_3 y Bi_2S_3/ZrO_2. 85

Figura 3.22 Representación de Tauc para la determinación del band gap óptico de 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. 86

Figura 3.23 Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores ZrO2 y 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. 88

Figura 3.24 Perfil de la producción de H_2 de los fotocatalizadores ZrO_2, Bi_2S_3, 89

3BiZi, 6BiZi y 9BiZi a 5 h de reacción bajo irradiación de luz UV y visible.

Figura 3.25 Estabilidad fotocatalítica del fotocatalizador 6BiZi para la producción de H_2 90
a cuatro ciclos de reacción de 5 horas bajo irradiación UV y visible.

Esquema 1. Mecanismo propuesto para la activación fotocatalítica del material Bi_2S_3/TiO_2. 73

Esquema 2. Mecanismo propuesto para la activación fotocatalítica del 74
fotocatalizador Bi_2S_3/TiO_2.

Esquema 3. Mecanismo propuesto para la activación fotocatalítica del 93
Fotocatalizador Bi_2S_3/ZrO_2 en presencia de luz UV y luz visible.

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 57

Tabla 3.2 Dimensión fractal de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi 60
obtenida de los isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Tabla 3.3 Análisis de los elementos presentes en los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi 61
determinados por la técnica de (FRX).

Tabla 3.4 Parámetros estructurales de los materiales Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. 66

Tabla 3.5 Propiedades texturales de los fotocatalizadores Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. 77

Tabla 3.6. Dimensión fractal de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiZi, 6BiZi y 78
9BiZi obtenida de las isotermas de adsorción-desorción.

Tabla 3.7 Análisis elemental de los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi determinados por la 79
técnica de (FRX).

Tabla 3.8. Parámetros estructurales de los materiales Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. 83

Resumen

El presente trabajo describe la síntesis de sulfuro de bismuto variando el contenido obteniéndose muestras de 3, 6 y 9 % en peso, soportado en dióxido de titanio como dióxido de circonio, esto con el fin de determinar la influencia % en peso de sulfuro de bismuto sobre la actividad fotocatalítica.

En una primera etapa los materiales se caracterizaron por diversas técnicas para estudiar sus propiedades estructurales, texturales, ópticas, morfológicas y correlacionarlas con la actividad fotocatalítica de producción de H_2, usando radiación UV y visible.

Los resultados mostraron que los materiales soportados presentaron una actividad fotocatalítica mayor con respecto a los materiales independientes TiO_2, ZrO_2 y Bi_2S_3. El fotocatalizador con 6% en peso de sulfuro de bismuto sobre dióxido de titanio y dióxido de circonio mejora de manera importante el comportamiento fotocatalítico del semiconductor. Probablemente al acoplamiento de los dos semiconductores (hetero-uniones), proporcionando estabilidad al sulfuro y poder evitar la recombinación par electrón/hueco. Se obtuvo una eficiencia alta en la producción de H_2 en los experimentos de reciclaje del material fotocatalítico, indicando la estabilidad del semiconductor.

Objetivos y justificación

Objetivos

Objetivo General.

Diseñar, sintetizar estudiar y caracterizar los materiales de Bi_2S_3 soportados en (TiO_2 y ZrO_2) para realizar la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones metanol-agua en presencia de luz UV y luz visible.

Objetivos específicos.

- Aumentar la actividad fotocatalítica del Bi_2S_3 al soportarlo en TiO_2 y ZrO_2 formando un acoplamiento de semiconductores que permita incrementar la separación de las cargas fotogeneradas y disminuir la recombinación en presencia de luz UV y visible.
- Sintetizar sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) mediante el método solvotermal, utilizando como precursores nitrato de bismuto penta-hidratado ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) y tiourea como precursor de azufre.
- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los materiales Bi_2S_3 sintetizados y soportados en los diferentes soportes (TiO_2 y ZrO_2) mediante diversas técnicas de caracterización y correlacionarlas con su actividad fotocatalítica.
- Evaluar la estabilidad de los fotocatalizadores en la producción de H_2 y la viabilidad de su reutilización en varios ciclos fotocatalíticos.

Justificación.

El presente trabajo se realizó para contribuir al conocimiento de búsqueda de alternativas para la obtención del hidrogeno para utilizarlo como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. El desarrollo de la llamada “economía del hidrógeno” derivada de la extensión del uso del hidrógeno como forma de obtención de energía es una opción cada vez más viable.

Hipótesis

Soportar Bi_2S_3 en TiO_2 y ZrO_2 por el método solvotermal permitirá la formación de la heterounion entre los materiales, disminuyendo la recombinación de los pares electrón-hueco en el proceso fotocatalítico de producción de H_2 mejorando la fotoactividad

Introducción

Introducción

Desde principios del siglo XIX, la comunidad científica ha identificado al hidrógeno (H_2) como una potencial fuente de energía que presenta muchas ventajas competitivas ante otras alternativas existentes, es por ello que podría ser ampliamente usado en un futuro cercano, debido entre otras cosas, a que su combustión es amigable con el medio ambiente.

Hasta ahora, la generación de H_2 se lleva a cabo por medio de la industria del petróleo, el gas natural y el carbón, sin embargo, ante la evidente necesidad de encontrar una alternativa energética que sustituya parcial y progresivamente a los combustibles fósiles, el H_2 se perfila como una opción viable y ventajosa, por lo que se ha reconocido como una fuente atractiva e ideal de energía limpia sustentable para el futuro [1-3]

La producción de hidrógeno es por lo tanto, una de las líneas de investigacion, a la que se le ha dedicado una gran cantidad de estudios en centros de investigación, universidades, industrias y algunos laboratorios de gobierno alrededor del mundo.

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y puede contribuir a satisfacer las necesidades energéticas [4]. El hidrógeno (H_2) se encuentra en las plantas, en varios compuestos, pero también se encuentra presente en un recurso renovable y abundante como el agua [5].

La generación de hidrógeno también puede ser llevada a cabo por medio de la descomposición del H_2O usando energía solar; tomando en cuenta que la energía solar es abundante y limpia y que su espectro se encuentra centrado en la región de la luz visible, ésta podría ser una buena opción sustentable para llevar a cabo la obtención de H_2 utilizando recursos naturales renovables. Desde que Fujishima y Honda [6] reportaron la división fotocatalitica del agua en hidrógeno y oxígeno con un electrodo de TiO_2 bajo irradiación de luz ultravioleta (UV); en donde los fotones absorbidos pueden convertir parte de la energía a electricidad (como en el caso de una celda fotovoltaica) o bien almacenarla como energía química mediante alguna reacción endergónica, siendo esta energía, posteriormente utilizada en la producción de hidrógeno.

En un proceso fotocatalítico para la producción de H_2, el fotocatalizador es parte fundamental e importante. Sin embargo, es difícil encontrar un fotocatalizador ideal que cumpla con características deseables como resistencia a la corrosión, absorción de la luz en la región visible o UV. Los óxidos metálicos como ZnO [7-9] ,TiO_2 [10-16] y ZrO_2 [17], se han utilizado como fotocatalizadores debido a su alta estabilidad, bajo costo, disponibilidad y no toxicidad; estos han sido ampliamente investigados y a pesar de que tienen la capacidad de dividir el agua en H_2 y O_2 [18-20], su actividad es pobre.

Por lo tanto, para mejorar su actividad fotocatalítica se han considerado varias opciones donde, entre ellas el acoplamiento de semiconductores con diferentes bordes de banda ofrece una amplia posibilidad de nuevos materiales fotocatalíticos [21]. Un aspecto importante del acoplamiento de semiconductores proviene de la formación de una interfase de hetero-unión que mejora la separación de pares electrón/hueco, reduciendo así de manera efectiva, la recombinación. Además, el acoplamiento de semiconductores con los bordes de banda apropiados puede producir fotocatalizadores más eficientes. La posición electrónica de la banda de conducción, tanto del TiO_2 como el ZrO_2, es más negativa que el potencial de H_2 / H_2O lo que resulta en una mayor fuerza motriz para la producción de H_2, y el potencial de oxidación de la banda de valencia es adecuado para potenciales más positivos que el O_2 / H_2O. Considerando estos datos una mejora adicional para la producción de hidrógeno, se puede lograr mediante la combinación de sulfuros metálicos con TiO_2 y ZrO_2 como se ha reportado en la literatura [22-25].

La investigación de sulfuros metálicos ha adquirido una gran relevancia, ya que pueden ser utilizados en reacciones fotocatalíticas debido a que su energía de banda prohibida, como en los trabajos reportados con CdS [26], Sb_2S_3[27], Bi_2S_3[28, 29],MoS_2[30] y CuS[31, 32].

En este sentido, el sulfuro de bismuto podría considerarse como un candidato ideal para su aplicación como fotocatalizador, ya que además presenta una banda de valencia con valores de energía negativa adecuada para conducir reacciones de reducción.

En este trabajo, se presenta la evaluación de la actividad fotocatalítica de los semiconductores TiO_2 y ZrO_2 modificados con sulfuro de bismuto Bi_2S_3, en la produccion de hidrogeno en presencia de luz UV y visible

Capítulo I
Antecedentes

1. Antecedentes

1.1 Crisis Energética

El empleo de los combustibles fósiles como fuente de energía primaria se remonta a los siglos XI-XII, se tienen registros de ello por ejemplo en China, en donde comenzó la quema de carbón como fuente de energía, teniendo este combustible su mayor demanda durante el periodo conocido como Revolución Industrial.

Posteriormente, a mediados del siglo XX el petróleo sustituyó al carbón y se convirtió en la fuente de energía más utilizada. Desde entonces la dependencia de este tipo de combustible fósil ha ido en aumento.

Según los datos mostrados en la Figura 1.1, el modelo energético mundial actual se basa casi en su totalidad en el consumo de combustibles fósiles, del cual el 48 % corresponde al petróleo, el 30% al gas natural y el 18 % al carbón.

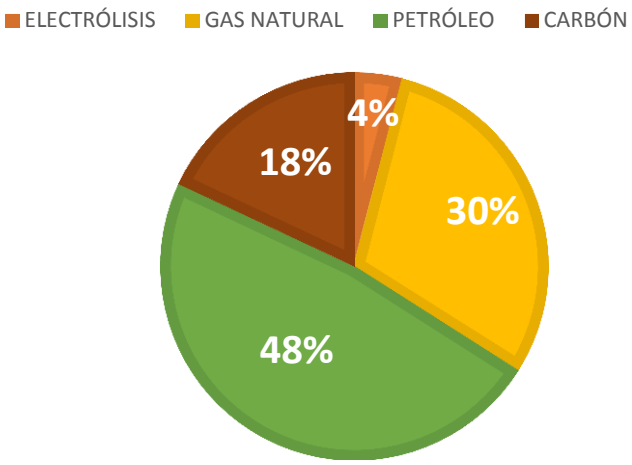


Figura 1.1. Representación del suministro de energía primaria mundial .

Figura adaptada del Key World Energy Statistics.

No obstante, este tipo de recursos se encuentran en cantidades limitadas, lo que quiere decir que, una vez se acaben los recursos disponibles, estos no podrán regenerarse. De hecho, se estima que en menos de cien años las reservas existentes inevitablemente se agotarán. Además, los combustibles fósiles, durante su proceso de combustión generan CO_2, siendo incluso considerados la principal fuente antropogénica de emisión de este gas, y por ello uno de los principales causantes del efecto invernadero, y del calentamiento global[33]. Debido a esto, es necesario desarrollar alternativas viables que permitan mitigar este incremento significativo de la demanda de combustibles fósiles y de los efectos contaminantes en su combustión.

1.2 El Hidrógeno como combustible del futuro.

Como se ha mencionado con anterioridad la comunidad científica ha reconocido al hidrógeno (H_2) como una fuente potencial de energía, aun cuando hasta ahora, la producción de este se ha dirigido en su mayor parte hacia la industria petroquímica (refinerías de petróleo, producción de metanol, etc.) o a la industria química básica (producción de amoniaco).

En este punto no se debe olvidar que hay una necesidad, cada vez mayor, de encontrar una alternativa energética que sustituya parcial y progresivamente a los combustibles fósiles en un futuro, debido a ello el H_2 se perfila como la opción viable y ventajosa, por lo que se ha aceptado como una fuente atractiva e ideal de energía limpia y sustentable, llegándose a hablar, incluso, de una futura "economía del hidrógeno" [1, 2], o la sociedad del hidrógeno, haciendo referencia a una economía en donde el hidrogeno es el principal aportador de energía por tres razones principales:

- elevada eficiencia energética,
- reducción de la dependencia energética
- ausencia de emisiones de CO_2.

Debido a estas características, el hidrógeno es ampliamente considerado como el combustible del trasporte del futuro ya que las celdas de combustible son probablemente las más adecuadas para sustituir a la energía de motores de combustión ineficientes con el tiempo. Cabe señalar que esto es posible, siempre y cuando se construya una infraestructura necesaria para los coches impulsados por celdas de hidrógeno antes de ser introducidos en un mercado. Otra característica del importante del hidrógeno, es la capacidad de almacenar más energía que otros combustibles, por lo que el hidrógeno puede tener un ciclo de producción y aprovechamiento de energía totalmente sustentable.

Actualmente, existen diferentes fuentes de obtener hidrógeno (Figura 1.2), de las cuales podemos decir que se encuentran en desarrollo, lo observamos como es el caso de los procesos fotoquímicos (fotocatálisis heterogénea). La mayor producción de hidrógeno actualmente se realiza mediante el reformado con vapor que son los hidrocarburos, especialmente metano[33] . Esta técnica consiste en hacer reaccionar gas natural y vapor de agua a altas temperaturas y baja presión para producir H_2 y CO (reacción 1.1).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \qquad (1.1)$$

Posteriormente, el monóxido de carbono (CO) se hace reaccionar nuevamente con agua para producir más H_2 y, finalmente, CO_2 (reacción 1.2)

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (1.2)$$

Aunque ésta técnica es de bajo coste, sigue teniendo dos inconvenientes. Por una parte, conduce a la producción de CO_2 y, por otra parte, no ofrece una alternativa a la dependencia de los combustibles fósiles.

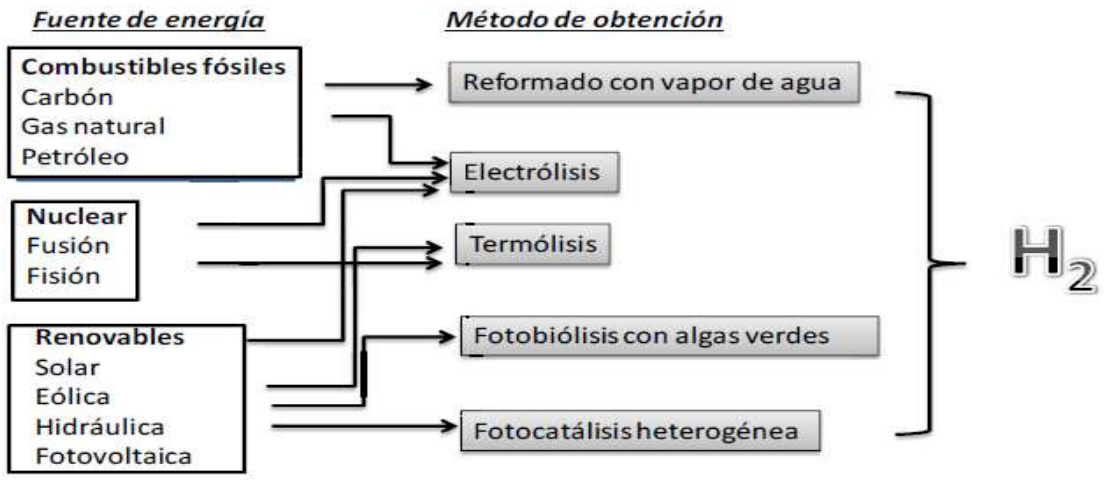


Figura 1.2. Fuentes de energía y métodos de obtención de hidrógeno.

1.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea, ha sido ampliamente estudiada como una tecnología alternativa para la descontaminación ambiental y la producción de energía. La fotocatálisis heterogénea, emplea materiales de partículas de semiconductores iluminadas como fotocatalizadores para producir especies tanto reductoras, como altamente oxidantes, sobre la superficie de la partícula, para desencadenar procesos *redox* en medios tales como gases, líquidos orgánicos puros o disoluciones acuosas. Este proceso puede expresarse en 5 pasos principales mencionados a continuación [34]:

- Trasferencia de los reactantes desde la fase de fluido a la superficie
- Adsorción de al menos uno de los reactivos
- Reacción en la fase absorbida

- Desorción de los productos de reacción
- Remoción de los productos desde la interface

El mecanismo de la fotocatálisis heterogénea se inicia con la irradiación de un sólido semiconductor, sumergido en una fase líquida o gaseosa para generar pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor, los cuales; pueden migrar a la superficie del catalizador, donde reaccionan con las especies adsorbidas ahí o se recombinan entre sí (liberando la energía en forma de calor) sin participar en ninguna reacción química, lo cual puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfase es la diferencia de energía entre los niveles electrónicos de las bandas del semiconductor y el potencial *redox* de las especies adsorbidas.

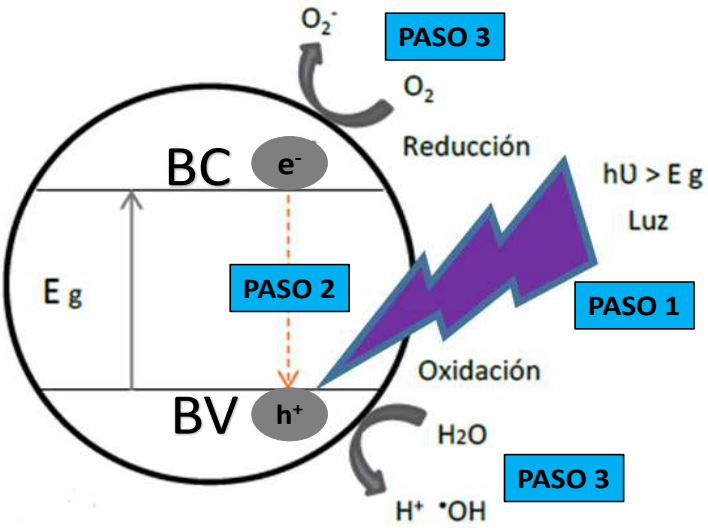


Figura 1.3 Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas en medio acuoso.

Resumiendo lo anterior, la fotocatálisis se puede describir en 3 pasos (Figura 1.3):

1. Absorción de fotones con energías más altas que el ancho de banda del semiconductor, lo cual lleva hacia la producción del par electrón-hueco e^-/h^+ dentro del semiconductor.

2. Separación de cargas, seguido por la migración de estas a través del semiconductor.

3. Reacciones químicas de superficie entre las cargas transportadas y los diferentes compuestos que las rodeen (por ejemplo, el agua).

Entre las aplicaciones de esta técnica se encuentran: oxidaciones parciales o totales, producción de hidrógeno, depósito de metales, descontaminación de agua, eliminación de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etcétera [34]. Concretamente, hay dos tipos de reacciones fotocatalíticas que han sido ampliamente estudiadas. Por un lado, se encuentra la oxidación de compuestos orgánicos a través de la utilización de moléculas de oxígeno y generación de radicales libres ($O_2^{\bullet-}$ y $OH^{\bullet}$), por lo cual, se encuentra favorecida termodinámicamente ($\Delta G<0$) y no es reversible

La reacción global es la siguiente:

$$Contaminante\ org\acute{a}nico\ + O_2 \xrightarrow[(h\lambda)]{Semiconductores} CO_2 + H_2O + \acute{a}cidos\ minerales \quad \text{(Ec.1.3)}$$

Por otro lado, se encuentra que la generación de hidrógeno a partir de la descomposición fotocatalítica del agua. Este proceso fue descubierto en el año 1972 cuando Fujishima y Honda reportaron la obtención fotoelectroquímica de hidrógeno a partir del agua, usando un cátodo de Pt y un fotoánodo de TiO_2 [35]. Después de este reporte las investigaciones se han intensificado en el estudio del rompimiento del agua utilizando semiconductores como fotoelectrodos o fotocatalizadores. Cabe señalar que, en estos sistemas, la energía de la luz se convierte en energía química, provocando el incremento en la energía libre de Gibbs según la siguiente reacción:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2 \qquad \Delta G^{\circ}=238\ KLmol^{-1} \qquad \text{(Ec. 1.4)}$$

Cabe señalar que esta reacción es precisamente la que ocurre en las plantas durante el proceso de fotosíntesis, sin olvidar mencionar que los parámetros importantes para llevar a cabo una reacción de fotocatálisis, y que en definitiva determinan la selección de las mejores condiciones de operación son, la masa de catalizador, la concentración inicial de contaminante, pH del medio, la longitud de onda de la radiación, el flujo de radiación el tipo de agente oxidante y su concentración [36].

1.3.1 Mecanismo fotocatalítico en la producción de hidrógeno

En este proceso, la activación de un semiconductor se logra mediante la absorción de un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida (E_g), lo que lleva a la promoción de un electrón (e^-) desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), con la generación de un hueco (h^+) en la banda de valencia (BV) [37].

Por lo tanto, cuando la partícula de un fotocatalizador es activada mediante la absorción de energía radiante se generan pares electrón-hueco.

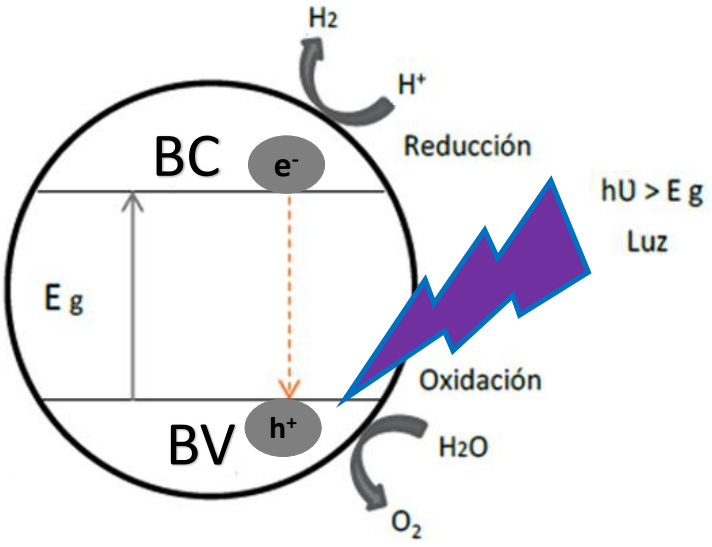


Figura 1.4 Representación esquemática de descomposición fotocatalítica del agua

Los electrones fotogenerados emigran a la (BC) desde la (BV), donde reducen los H^+ a H_2, los huecos que quedan en la superficie del semiconductor descomponen el H_2O a O_2 (Figura 1.4), estos se representan de la siguiente manera:

$$Oxidacion: \quad 2h^+ + H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 2H^+ \qquad \text{(Ec. 1.5)}$$

$$Reducción: \quad 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)} \qquad \text{(Ec. 1.6)}$$

De acuerdo con la reacción global, esta puede ser expresada de la siguiente manera:

$$2hv + H_2O_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}\, O_{2(g)} + H_{2(g)} \;\; \Delta G° = \; 237 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \qquad \text{(Ec 1.7)}$$

Donde:

$$\Delta G° = \text{Entalpía libre estandar de formación por mol de reacción.}$$

El proceso fotocatalítico, se lleva a cabo cuando la energía del fotón (hv), es igual o superior a la energía de iniciación (E_i), que está dada por:

$$E_i = \frac{\Delta G°(H_2O)}{2N_A} \qquad \text{(Ec 1.8)}$$

Donde:

$$\Delta G° = 237 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$N_A \; = constante\ de\ Avogadro\ (6.023 \;\text{x}\; 10^{23}\ mol^{-1})$$

Realizando esta conversión se obtiene la energía de iniciación:

$$E_i = h\nu = 1.23eV$$

Esta diferencia de potencial es equivalente a la energía de un fotón con longitud de onda (λ) de ~1010 nm, indicando que la luz infrarroja o visible es suficientemente energética para efectuar la descomposición fotocatalítica del H_2O en presencia de un sólido semiconductor.

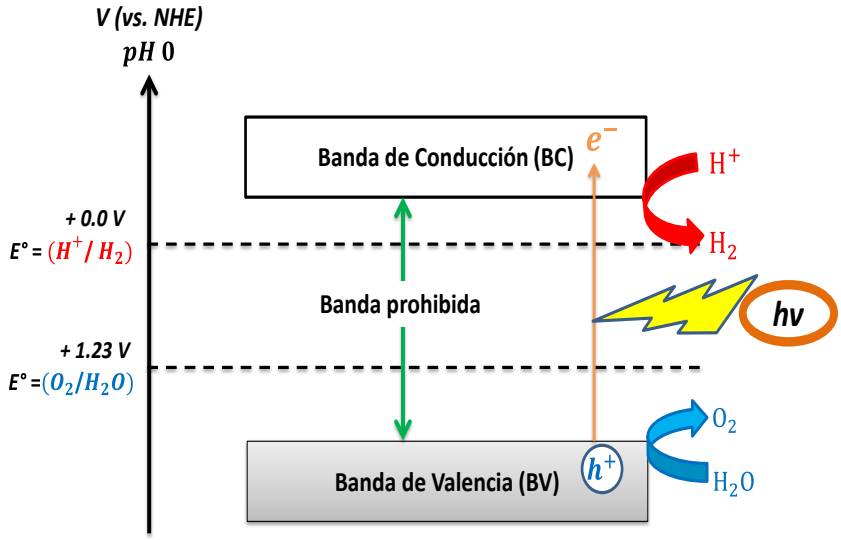


Figura 1.4. Diagrama de la energía potencial para el proceso fotocatalítico del agua.

En este sentido, para que se efectúe la reducción del H_2O, el nivel de la banda de conducción del semiconductor debe ser más negativo que el potencial de reducción ($E°$) del ion H^+ para formar H_2 ($E°$=H+ /H_2=0 V, medido en el electrodo normal de hidrógeno (ENH) a pH=0), mientras que el nivel de la banda de valencia debe de ser más positivo que el potencial de oxidación de H_2O para formar O_2 ($E°$=O_2/H_2O =+1.23 V).

En base a estos valores, un sólido semiconductor con valores de energía de 1.23 eV sería adecuado para efectuar la descomposición fotocatalítica del H_2O. Hay que notar que la brecha energetica de 1.23 V entre el potencial de reducción y oxidación del agua es relativamente fija, aunque estos potenciales cambian con el pH de la solución (-59 mV por unidad de pH).

Sin embargo, un sobrepotencial es necesario en varios pasos durante el proceso fotocatalítico para dar lugar a una velocidad de reacción razonable.

1.4 Semiconductores

Los sistemas fotocatalíticos han utilizado polvos semiconductores, que, de acuerdo a la física del estado sólido, son materiales constituidos de sustancias con grupos de estados de energía llenos en su (BV) y de estados de energía vacíos en su (BC). Por su parte, estas bandas están divididas por una pequeña zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía. A esta zona se le denomina banda prohibida o *band gap.* El tamaño de la banda prohibida determina la sensibilidad del semiconductor a la irradiación con una cierta longitud de onda, (Ec. 3.9), además de definir las características electrónicas del material.

$$Energía\ de\ banda\ prohibida\ (eV) = 1240/\lambda\ nm \qquad \text{(Ec 1.9)}$$

Para fines de la fotocatálisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la brecha energetica de interés son la (BV), de menor energía, y la (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (en inglés, highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Por otro lado, en el estado fundamental, a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía a esto se le conoce como energía del nivel de Fermi E_f, y según la posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distinguen a los metales de los semiconductores y aislantes (Figura 1.5).

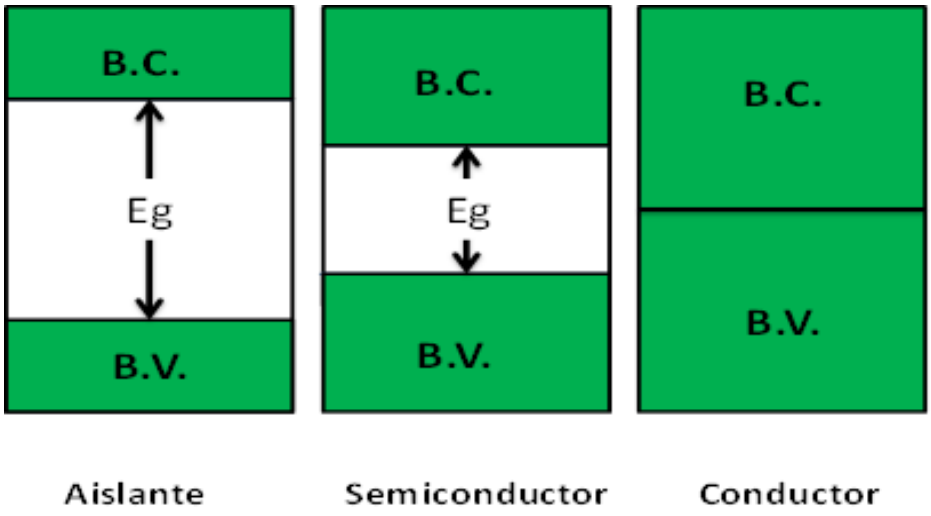


Figura 1.5 Estructuras posibles de las bandas de estados electrónicos en aislantes, semiconductores y metales.

Para el caso de los aislantes y de los semiconductores la banda de valencia está completamente llena con electrones, mientras que la banda de conducción permanece vacía. La característica principal de estos materiales radica en la ausencia del solapamiento de las bandas y la existencia de una región intermedia de energía carente de estados energéticos permitidos, conocida como banda de energía prohibida (Eg) en la cual se localiza la energía E_f. Para el caso de los metales existe una superposición de las bandas de valencia y de conducción que facilita el movimiento con libertad de los electrones de una banda a otra.

El parámetro básico que determina la habilidad de un semiconductor para ser utilizado como fotocatalizador, es la propiedad electrónica que está dada por la brecha de energía (Eg) y por la posición relativa de las bandas de valencia y de conducción. En la figura 1.6 se ilustran las brechas de energías (Eg) y las posiciones relativas de las bandas con respecto al electrodo normal de H_2 a pH=0 (ENH). Se puede observar que algunos semiconductores poseen valores de brechas de energía entre 1.4 y 3.6 eV [38, 39].

Cada semiconductor tiene asociados valores específicos de energía de activación y niveles energéticos que, tomando una línea base correspondiente al nivel energético de producción de hidrógeno e hidróxido, se pueden clasificar con carácter positivo o electronegativo [40].

Por otro lado, tomando como referencia los potenciales redox del agua, se tiene que para aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea del par *redox* H^+/H_2, son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea del par redox O_2/H_2O, puede oxidarla [39].

En base a esto, los semiconductores se clasifican en tres categorías:

- Reductivos: Pueden inducir la reducción del agua y generar H_2, y su potencial de oxidación es muy bajo.
- Oxidativos: Pueden inducir la oxidación del agua y generar O_2 y su potencial de reducción es muy bajo.
- Redox: Pueden inducir tanto la reducción como la oxidación

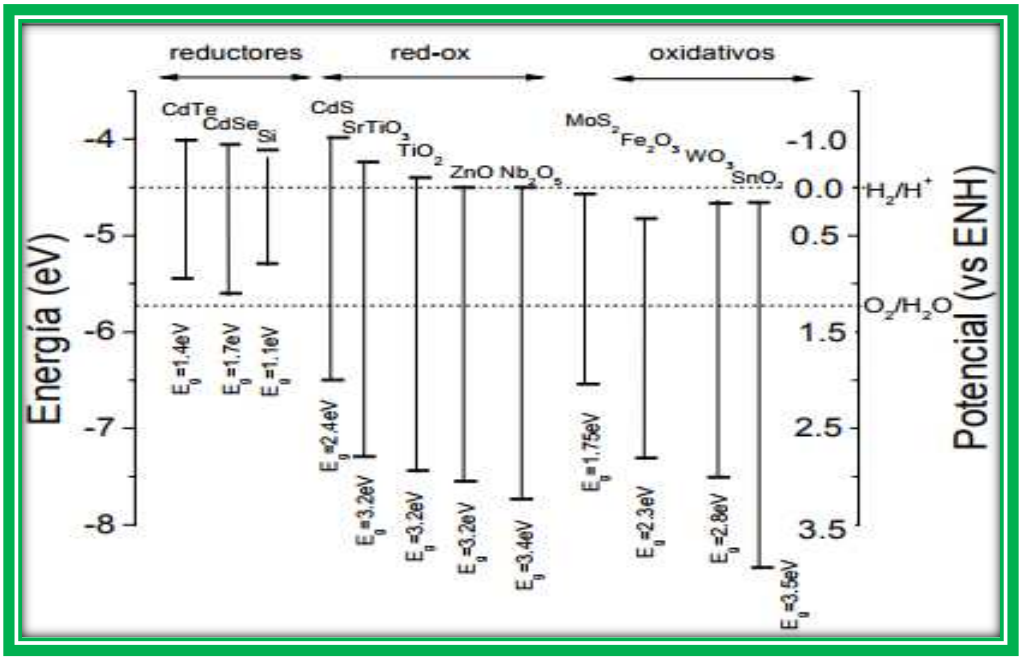


Figura 1.6 Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [41, 42].

1.4.1 Dióxido de Titanio

El TiO_2 es un sólido blanco, insoluble y con tamaño de partícula entre 30-300 nm en las preparaciones sintetizadas por la industria. Se ha utilizado en numerosas aplicaciones, en la industria de la pintura, como recubrimientos ópticos, en la industria del papel, la cosmética, en la fabricación de productos textiles y alimentarios. El TiO_2 fue el primer semiconductor usado en una reacción fotocatalítica, aunque los primeros estudios se realizaron utilizando electrodos; cuando Fujishima y Honda publicaron los primeros trabajos en 1972 [6] demostraron que el agua podía descomponerse en H_2 y O_2.

Desde entonces se ha prestado mucha atención a este óxido [43] debido a si su baja toxicidad y a su abundancia natural, por lo que el TiO_2 es ampliamente utilizado como fotocatalizador, ya que no es muy caro, tiene buena estabilidad térmica, es químicamente y biológicamente inerte y no es tóxico.

Es bien sabido que la fotoactividad del TiO_2 depende de la estructura y la microestructura del polvo semiconductor. El TiO_2 puede estar presente en diversas estructuras microcristalinas, de las cuales las más relevantes son *rutilo*, *anatasa* y *broquita*. La *anatasa* y *rutilo* son consideradas las fases más activas en fotocatálisis y por ello, también las más estudiadas. La fase *anatasa* y *rutilo* presentan estructura cristalina similar de geometría tetragonal, pero difieren de sus propiedades físicas. En la fase rutilo, los octaedros de TiO_6 colindantes comparten los bordes formando cadenas, mientras que en la *anatasa* cada octaedro comparte cuatro aristas con el continuo (Fig. 1.7).

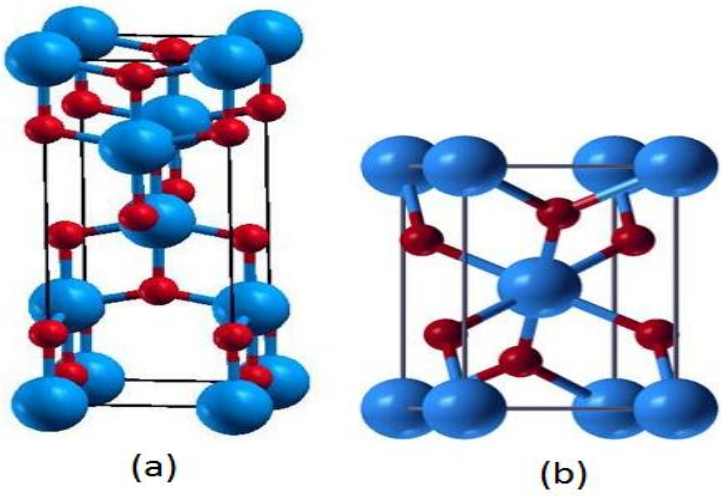


Figura 1.7 fases cristalinas de TiO_2 a) anatasa, b) rutilo.

La *anatasa* y el *rutilo* presentan un valor de energía de banda prohibida de 3.2 eV y 3.0 eV, respectivamente. Si bien ambas fases tienen la banda de valencia al mismo nivel, la fase *anatasa* tiene su banda de conducción 0.2 V por encima de la banda de conducción del *rutilo*, lo que implica una mayor facilidad para la reducción de los protones del agua a hidrógeno.

Hablando de las propiedades ópticas del TiO_2, esta presenta una estructura de bandas compuesta por una (BV) formada por orbitales O 2p y una (BC) formada por orbitales Ti 3d. La hibridación de los orbitales O 2p y Ti 3d da lugar a la creación de una brecha energética indirecta de 3.0-3.2 eV, equivalente a un intervalo de absorción de luz entre 413-387 nm. [43]. Termodinámicamente el TiO_2 es estable como un compuesto no estequiométrico por deficiencias del anión [44], lo cual da lugar a vacancias aniónicas alrededor de las cuales el déficit de la carga negativa se compensa por una disminución de la carga positiva de los Ti a su alrededor [45].

En este sentido, las vacancias de oxígeno se compensan por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. Así, los iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones y el material se comporta como un semiconductor tipo n [46, 47] en el que el nivel de Fermi se localiza justo debajo de la banda de conducción [48].

Por otro lado, se debe tomar en cuenta que hay factores que aumentan la fotoactividad del TiO_2 como lo son los defectos superficiales (Ti^{3+}), debido a que dichas especias pueden atrapar los electrones fotogenerados prolongando el tiempo de vida media de los huecos y resultando en una actividad superior.

En cuanto a su actividad en la producción fotocatalítica de H_2, el TiO_2 posee una estructura electrónica que hace posible que los dos procesos *redox* fundamentales ocurran simultáneamente: la reducción de protones (E_{NHE} ($H+/H_2$) = 0.0 eV) y la oxidación del agua (E_{NHE} (O_2/H_2O)= 1.2 eV). Esta segunda reacción inhibe la fotocorrosión anódica y le confiere estabilidad al TiO_2 en medio acuoso [49, 50].

1.4.2 Dióxido de Circonio

El dióxido de circonio (ZrO_2) se ha utilizado en el campo de la cerámica [51] y la catálisis heterogénea [52], debido a su naturaleza como semiconductor de tipo n, recientemente se ha considerado como un fotocatalizador en reacciones heterogéneas[53-57]. El ZrO_2 posee propiedades tales como estabilidad térmica, alta superficie específica y otras propiedades ópticas y eléctricas que lo convierten en un fotocatalizador atractivo [58].

El ZrO_2 tiene tres polimorfos: cúbico, monoclínico y tetragonal. Smith [59] identificó la estructura cristalina de la circonia cúbica misma que tiene una estructura tipo fluorita con una dimensión de celda unitaria de 5.27 Å, en donde cada ion Zr^{4+} está coordinado a ocho átomos de oxígeno, mientras que cada átomo de oxígeno está unido a cuatro átomos de circonio de forma tetraédrica. La forma monoclínica es la fase estable a temperatura ambiente, en esta estructura cada ion Zr^{+4} se encuentra rodeado por 7 iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano (Fig. 1.8). A temperaturas elevadas (>1443 K), la fase tetragonal se vuelve estable y cuenta con una estructura donde cada ion Zr^{+4} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064 Å.

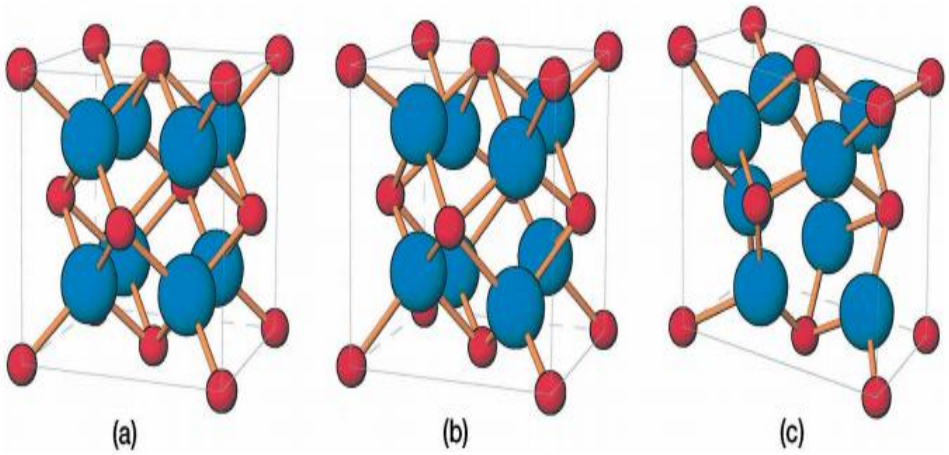


Figura 1.8. Representación esquemática de los tres polimorfos de ZrO2 y los grupos espaciales correspondientes: (a) cúbico, (b) tetragonal y (c) monoclínico [60].

El valor correspondiente de su energética depende del método de preparación; habiéndose reportado valores que van de 3.25 eV a 5.1 eV. El ancho de banda del ZrO_2 permite la descomposición fotocatalítica del agua [61], debido a que los electrones en la banda de conducción del ZrO_2 son más negativos que los potenciales de H_2/H_2O (Fig. 3.3), lo que resulta en una mayor fuerza motriz para la producción de H_2. De forma similar, el potencial de oxidación de los orificios en la banda de valencia del ZrO_2 se adapta de forma más positiva que el potencial de O_2/H_2O [62, 63].

En resumen, el alto valor de la banda de conducción del ZrO_2, aunado a un tamaño nanométrico con morfologías controlables, estructura mesoporosa y cristalinidad permite su uso como fotocatalizador activo para mejorar la capacidad de absorción de la luz y permitir que los reactivos se acerquen a los sitios activos de la superficie[64]

1.4.3 Sulfuro de bismuto

En los últimos años, la investigación sobre sulfuros metálicos ha pasado de la síntesis [65, 66] a diversas aplicaciones [27, 67-69], los cuales han sido de gran interés para la comunidad científica debido a que estos sólidos semiconductores poseen, propiedades ópticas, electrónicas, estructurales y morfológicas, que son adecuadas para numerosas aplicaciones, entre las cuales podemos citar: electroluminiscencia, dispositivos ópticos,

diodos emisores de luz [LED] y fluorescencia. Se encuentran también, entre las aplicaciones más destacadas su uso como fotocatalizador [70].

Entre los semiconductores *redox* que son utilizados como fotocatalizadores se encuentran los sulfuros metálicos como el sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)[29], candidatos ideales para su posible aplicación como fotocatalizadores, ya que presentan una BV con valores de energía negativa, adecuada para conducir hacia reacciones de reducción. La brecha de energía de estos materiales es amplio (1.42 - 3.6 eV) comparado con los óxidos metálicos, lo que hace posible absorber luz de la radiación solar en la región ultravioleta y visible.

El Bi_2S_3 posee una región de absorción de luz amplia, debido a la brecha de banda estrecha que posee (1.3-1.7eV) [71, 72], puede ser un buen semiconductor [73, 74], cuenta con buena fotoconductividad y es amigable con el ambiente, tiene muchas aplicaciones potenciales, tales como en la tomografía computarizada de rayos X [75], sensores de gas [76], almacenamiento electroquímico de hidrógeno [77, 78], fotodetectores de longitud de onda visible [79] y fotovoltaica [80].

El Bi_2S_3 promete buenos resultados como fotocatalizador por su gran coeficiente de absorción, su producto de solubilidad muy baja ($Ks \sim 10^{-97}$) le confiere una estabilidad química hasta el pH~1. por películas delgadas, tiene una estructura cristalina ortorrómbica, con 4 moléculas por celda unitaria (Figura 1.9). Cada molécula contiene dos átomos de bismuto y 3 átomos de sulfuro lo que da 20 átomos por celda unitaria [81].

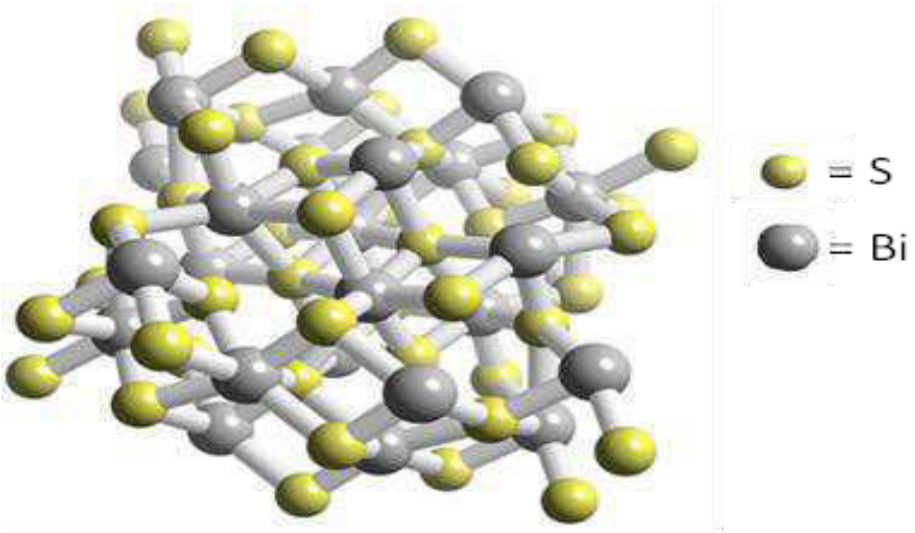


Figura 1.9 Representación esquemática de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3).

La aplicación fotocatalítica del Bi_2S_3 por si solo es limitado, debido a la rápida recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Para suprimir la recombinación par electrón-hueco, se ha reportado la combinación de Bi_2S_3 con óxidos metálicos [82, 83] y sulfuros metálicos [84].

1.5 Modificación de la superficie del semiconductor

En los sulfuros metálicos, los bordes de la banda de valencia y de conducción son más altos en energía que de los bordes de banda de los óxidos, que se origina a partir de las posiciones más altas en la banda de valencia compuesta por orbitales 3p S, por lo que los electrones (e^-) fotogenerados en la banda de conducción (BC) tienen mayor potencial de reducción, mientras que los huecos en la banda de valencia son menos oxidantes [85]. Por ejemplo, la solución sólida ZnS-$AgInS_2$-$CuInS_2$ tiene un borde de absorción de hasta 800 nm., es decir, podría utilizar toda la región ultravioleta y visible de la luz solar.

Pero la excelente respuesta a la luz visible se consigue siempre a costa de las capacidades oxidantes.

De igual manera los óxidos metálicos como TiO_2 [10-16] y ZrO_2 [17], se ha utilizado como fotocatalizadores debido a su alta estabilidad, bajo costo, disponibilidad y no toxicidad, y han sido ampliamente investigados, como se ha mencionado con anterioridad [18-20], sin embargo presentan dos limitaciones principales en sus aplicaciones fotocatalíticas [86] :

- Absorción de luz en la región UV del espectro (Eg = 3,0 – 3,2 eV), lo que implica un aprovechamiento de tan sólo un 4 – 5 % de la radiación solar.

- Bajas velocidades de los procesos de transferencia de carga y altas tasas de recombinación.

De acuerdo con lo visto anteriormente y sabiendo que se requiere de semiconductores con alta actividad fotocatalítica, es importante obtener propiedades electrónicas, estructurales y texturales adecuadas para una posible aplicación. Es por eso que algunas investigaciones sugieren ciertas estrategias para mejorar las propiedades fotocatalítica del semiconductor, tales como:

- Sintetizar materiales nanoestructurados.
- Modificar la superficie de los semiconductores mediante una funcionalización.
- Depositar metales de transición (co-catalizador).
- Combinar con otros semiconductores.

Por lo tanto, para mejorar la actividad fotocatalítica de estos semiconductores, se han investigado varias técnicas, donde el acoplamiento de dos semiconductores con bechas de energía estrecha [87] puede mejorar la eficiencia de la separación del electrón/hueco y aumentar la tasa de transferencia de carga interfacial de los portadores de carga fotogenerados [8, 88]. La preparación de sistemas acoplados a partir de semiconductores con diferentes limites de banda es una alternativa interesante para mejorar la eficiencia fotocatalítica.

La diferencia en la estructura de bandas de los semiconductores favorece los procesos de separación de cargas, ya que los electrones son transferidos al material con la banda de conducción (BC) más baja, mientras que los huecos se difunden a la banda de valencia (BV) con mayor potencial (Fig. 1.10) [89].

Este método pretende mejorar la transferencia de cargas, de manera que disminuya la recombinación, además, el acoplamiento de semiconductores con los bordes de banda apropiados puede producir fotocatalizadores más eficientes, así como extender el intervalo de absorción óptica por el acoplamiento con fotosensibilizadores o con materiales activos en visible. También pueden compensar las desventajas de los componentes individuales e inducir un efecto sinérgico tal como una separación de carga eficiente y una mejora de la foto estabilidad.

Se han reportado diferentes sistemas acoplados a TiO_2 y ZrO_2 respectivamente, con otros semiconductores tales como Fe_2O_3 [90], CuPd [91], CdS [92, 93], TaON [94], CuS [22] , MoS_2 [95, 96], óxido de grafeno [97], SnO_2 [98], MgO [99] y ZnO [100].

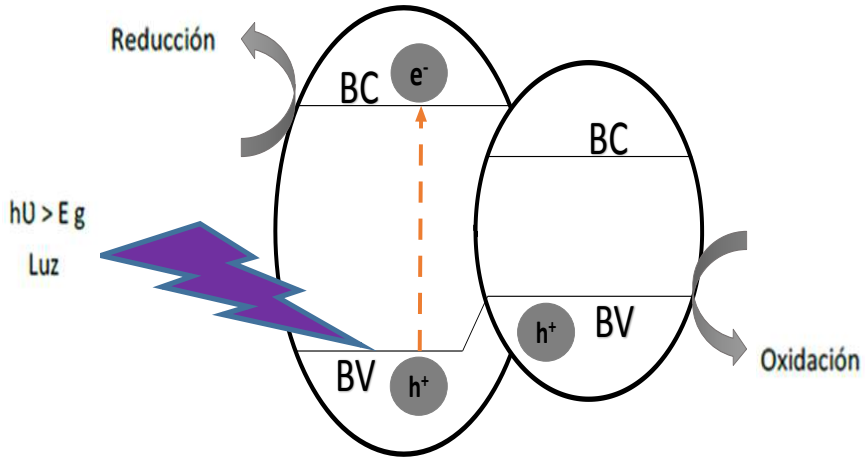


Figura 1.10 Diagrama de modificación de dos semiconductores.

Por último, los semiconductores acoplados poseen ventajas significativas para promover la separación de pares electrón-hueco y mantener las reacciones de reducción y oxidación de dos sitios de reacción diferentes. En comparación con el semiconductor único, el acoplamiento entre dos semiconductores diferentes ha demostrado tener éxito en el desarrollo de fotocatalizadores de mayor rendimiento [101, 102].

1.6 Uso de agentes reductores

Debido a la rápida recombinación de electrones fotogenerados en la banda de conducción con los huecos en la banda de valencia, es difícil obtener buenos rendimientos en la producción de hidrógeno a partir de agua usando TiO_2 como fotocatalizador. Añadiendo moléculas donadoras de electrones (llamados también agentes de sacrificio) para reaccionar de manera irreversible con los huecos de la banda de valencia fotogenerados, se puede mejorar la separación fotocatalítica del par electrón/hueco, lo que causa una eficacia más alta del proceso.Puesto que, las moléculas donadoras de electrones son consumidos en la reacción fotocatalítica, se requiere la adición continua de donantes de electrones para mantener la producción de hidrógeno [37]

Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en solución acuosa y en presencia de un agente de sacrificio o donador de electrones, como lo son alcoholes, EDTA, etc., los huecos (h^+) oxidan al agente reductor en lugar del agua, facilitando de esta manera la reducción de los iones H^+ por los electrones, dando lugar a la formación del H_2 y a su vez estos consumirán el exceso de huecos generados en la reacción, evitando la recombinación de cargas [103] y degradándose conforme avanza la reacción. En ocasiones los subproductos de oxidación, o el mismo agente de sacrificio, al degradarse es capaz de producir hidrógeno[104].

El uso de alcoholes sencillos como metanol y etanol, como agentes de sacrificio favorecen el incremento de la velocidad de producción de H_2, ya que los alcoholes más pesados producen intermediarios que dificultan la producción de H_2 [105].

La necesidad de prevenir la recombinación de pares electrón-hueco para mejorar el avance de la reacción, conduce directamente a la adición de agentes de sacrificio o especies donadoras de e^-, como en este estudio se utilizó el metanol.

1.6.1 Mecanismo de producción de hidrógeno a partir de metanol como agente de sacrificio

El metanol es capaz de actuar como agente donador de electrones de forma eficaz, su funcion se basa en atrapar los huecos (h^+) generados en la banda de valencia, para ser oxidado en lugar del agua, lo que evita la formación de oxígeno que pueda recombinarse con el hidrógeno generado [23]. Para la reacción de descomposición fotocatalítica del agua utilizando metanol, el mecanismo propuesto por varios estudios consiste en la formación de diferentes radicales que dan lugar a los subproductos de la reacción [106].

$$CH_3OH_{(l)} \xleftrightarrow{hv\ cat} HCHO_{(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta G_1° = 64.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{(Ec. 1.9)}$$

$$HCHO_{(g)} + H_2O_{(l)} \xleftrightarrow{hv\ cat} HCO_2H_{(l)} + H_{2(g)} \qquad \Delta G_2° = 47.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{(Ec. 1.10)}$$

$$HCO_2H_{(l)} \xleftrightarrow{hv\ cat} CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta G_3° = -95.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{(Ec. 1.11)}$$

Algunos autores sólo mencionan en resumen la siguiente ecuación:

$$CH_3OH_{(l)} + H_2O_{(l)} \xleftrightarrow{hv\ cat} CO_{2(g)} + 3H_{2(g)} \qquad \Delta G_1° = 16.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \qquad \text{(Ec. 1.12)}$$

Capítulo II Métodos y Materiales

2. Métodos y Materiales

2.1. Síntesis de Materiales

Síntesis de TiO_2

El TiO_2 fue preparado por el método sol-gel: para lo cual se utilizaron 18 mL de agua destilada y 44 mL de 1 butanol (Aldrich, 99,4%), fueron puestos en agitación constante y se agregaron 0.2 mL de ácido nítrico (Aldrich, 70%) para obtener un pH de 3. Después, se agregaron 44 mL de butóxido de titanio (IV) (Aldrich, 97%) gota a gota. Se calentó la solución gelificante a 70°C y se mantuvo a agitación constante durante 24h; después el material fue filtrado y secado a 70 ° C durante 24 h. Finalmente, el material se calcinó a 500 °C durante 4h utilizando una velocidad de calentamiento de 2°C /min.

Síntesis de ZrO_2

El ZrO_2 se preparó de igual forma por el método sol-gel de la siguiente manera: bajo agitación continua se colocaron 1 mol de n-propanol, $1.21x10^{-2}$ mol de n-propóxido de circonio, $8.8x10^{-2}$ mol de ácido acético y 0.71 moles de agua desionizada se pusieron a reflujo durante 28 h a 70 °C, como lo reportan Santos V, Zeni y colaboradores [107]. El gel se mantuvo a temperatura ambiente (25 °C) durante 48h. Finalmente, el material se calcinó bajo aire estático a 500 °C durante 4h usando una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Síntesis de nanobarras de Bi_2S_3

El Bi_2S_3 se preparó en un reactor PAAR mediante la adición de cantidades apropiadas de Bi $(NO_3)_3$•$5H_2O$ (Aldrich, 99,99%) y tiourea (Reasol) como fuente de azufre (relación de estequiometria molar 1: 3). Se agregaron 200 mL de etanol y la mezcla se calentó a 120°C durante 8 h. Después se recuperaron los sólidos se filtraron y se lavaron varias veces con agua destilada y etanol. El Bi_2S_3 obtenido se secó a 80°C durante 3h.

Preparación de Bi_2S_3/TiO_2 y Bi_2S_3/ZrO_2

En un procedimiento típico, se colocaron 0.4, 0.2 y 0.1 mmol de Bi $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ y cantidades apropiadas de tiourea para mantener una relación estequiometria molar 1:3 de nitrato de bismuto: tiourea respectivamente, se disolvieron en 200 mL de etanol, después el TiO_2 o el ZrO_2 se añadieron, agitando constantemente la suspensión a temperatura ambiente durante 1h. Después, la mezcla se transfirió a un reactor de PAAR y se calentó a 120 °C durante 8 h. El precipitado resultante se filtró, se lavó y se secó a 80 °C durante 3 h. Los sistemas fueron etiquetados como 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi, donde el número denota el contenido en % en peso de Bi_2S_3 en los materiales soportados en TiO_2 y 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi para los materiales soportados en ZrO_2.

2.2. Caracterización de los materiales

2.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X permite conocer la composición química del material, por medio de la radiación fluorescente que se genera al excitar una muestra con rayos X (emisión secundaria). Al incidir sobre el material los rayos X promueven electrones de las capas interiores del átomo, ocupando los electrones más externos los huecos vacantes. Esto genera un exceso energético, en donde los electrones al regresar a su estado basal emiten energía, la cual es disipada en forma de fotones (radiación fluorescente), con una longitud de onda característica del salto energético entre los orbitales implicados y una intensidad que viene dada por la concentración del elemento en la mezcla. De este modo, es posible conocer el análisis químico elemental para todos los elementos comprendidos entre el flúor y el uranio. La composición química se realizó utilizando un espectrómetro JEOL-1000S.

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La microscopia electrónica de barrido permite analizar la superficie de los materiales haciendo incidir un haz de electrones en una muestra sólida, dichos electrones se conocen como primarios y suministran energía a los átomos del material los cuales liberan el exceso de energía como electrones secundarios (con energías menores a 50 eV) [108]. Éstos últimos son colectados, procesados y eventualmente enviados a un cañón de electrones en un tubo de Rayos catódicos con una pantalla de fósforo.

El brillo del pixel registrado es proporcional a los electrones secundarios generados, como los puntos son muy rápidos y continuos producen una imagen en escala de grises.

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se emplea para la identificación de la composición elemental de una muestra. Esta técnica se encuentra integrada a un microscopio electrónico de barrido (MEB), debido a que aprovecha la energía característica de los rayos X emitidos en el MEB, resultado de las interacciones de su haz de electrones con el material estudiado. En un espectro de EDS el eje X representa la energía de rayos X y el eje Y el número de cuentas. Cada uno de los picos es único para un átomo y por tanto corresponde a un elemento específico en el sólido. Las posiciones de las líneas informan acerca de la composición cualitativa y la altura del pico (número de cuentas de los rayos X) se asocia a la concentración de los elementos en la muestra.

Los espectros MEB-EDS se realizaron en un equipo Noran Analytical con un sistema acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) de la marca Jeol (Japan). Este microscopio también se usó para obtener las imágenes SEM.

2.2.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, la misma nos proporciona una información estructural muy detallada.

La difracción de rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). Los rayos X dispersados por varios átomos de un material, originan radiación en todas direcciones, produciéndose interferencias debido a los desfasamientos coherentes inducidos por los vectores interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos.

Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg:

$$\boldsymbol{n\lambda = 2d_{hkl}\, sen\theta} \qquad (\boldsymbol{Ec\ 2.1})$$

Donde n es el orden de difracción, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de incidencia del rayo; por lo tanto, sólo dependen de la estructura cristalina y el tamaño de la celda unidad del cristal, por lo que, midiendo las direcciones de los haces difractados por un cristal, podemos conocer el arreglo y tamaño de la celda unitaria. Además, como una aproximación puede estimarse el tamaño promedio de cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$\boldsymbol{D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}} \qquad (\boldsymbol{Ec\ 2.2})$$

Donde K es una constante, D es la dimensión cristalina media normal a los planos difractados, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho del pico a la altura máxima media (full width at half máximum, FWHM) y θ es el ángulo de Bragg.

La identificación de las estructuras se hace mediante la base de datos Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA), previamente conocido como fichero ASTM, que contiene los diagramas de difracción de unos 35,000 materiales.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron analizados en un difractometro de la marca Bruker D2 Phaser usando una radiación Cu Kα (λ=1.5405 nm).

Los materiales se analizaron en el rango 2θ=10-80° utilizando un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 0.6°/seg.

2.2.4 Fisisorción de N_2

Es la técnica más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poro de sólidos. La fisisorción consiste en depositar un gas en el sólido por acción de las fuerzas de Van der Waals, a temperaturas bajas 77 K (-195.8 ºC) y presión baja (menor a 1 atm). El punto de partida para esta técnica es la determinación de la isoterma de adsorción.

Cuando la cantidad de adsorbato en una superficie es medida sobre un amplio intervalo de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una curva de adsorción (isoterma). Esta se obtiene punto por punto, admitiendo sucesivamente cantidades de volumen conocidas de nitrógeno al adsorbente y midiendo la presión de equilibrio. Se produce histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la desorción.

Para determinar la superficie específica se ha empleado el método BET (Brunauer–Emmet–Teller), que asume que la adsorción del nitrógeno en fase liquida se produce en forma de monocapa. De este modo, el método se basa en el cálculo del número de moléculas de nitrógeno necesarias para cubrir la superficie del sólido con una única capa, en función de la presión P del gas en equilibrio con el sólido, como puede observarse en la Ecuación 2.3

$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{W}\left[\left({}^{\boldsymbol{P_0}}/_{\boldsymbol{P}}\right)-\mathbf{1}\right]}=\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{W_m C}}+\frac{\boldsymbol{C}-\mathbf{1}}{\boldsymbol{W_m C}}*\left(\frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{P_0}}\right) \qquad (\boldsymbol{Ec\ 2.3})$$

Donde C es la constante de BET, la cual se encuentra relacionada con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y por tanto está directamente relacionada con la magnitud de la interacción adsorbente/adsorbato.

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como microporos (tamaño < 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (tamaño > 50 nm). La adsorción en microporos puede considerarse como un proceso de fisisorción primario (monocapa), mientras que en los mesoporos la fisisorción es llevada a cabo en dos o más etapas (adsorción monocapa, multicapa y condensación capilar) [109]. Una vez completado el proceso de adsorción (saturación de la superficie), inicia la desorción del adsorbato.

En función de la forma del poro el ciclo de histéresis aparece como consecuencia durante la formación de multicapas debido a la condensación capilar provocada por la estructura de los poros.

La IUPAC clasifica a los poros como poros cerrados (a), poros abiertos (b, c, d, e, f), poros discontinuos (b, f), poros continuos (e), poros cilíndricos (c, f), poros de entrada angosta (b), poros en forma de embudo (d) y poros en forma de rendija (g) (Fig. 2.1).

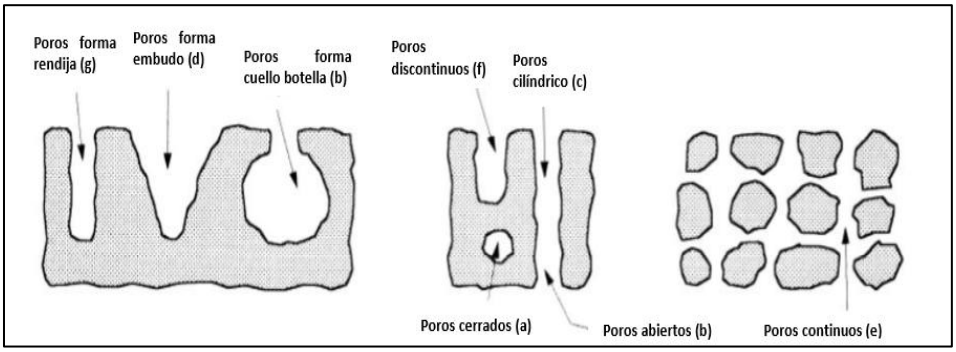


Figura 2.1 Tipos de poro (Clasificación IUPAC).

Existen seis tipos de isotermas, sin embargo, solo cuatro de ellas se encuentran comúnmente en la caracterización de catalizadores. Estas son de tipo I, II, IV, VI.

- Sólido Microporoso
- Sólido Macroporoso
- Sólido Mesoporoso
- Sólido Ultramicroporoso uniformes

La desorción del adsorbato, después de alcanzada la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación en los mesoporos generalmente tiene lugar una presión más baja que en la condensación capilar dando una histéresis. Esto se debe a la forma del poro. Existen cuatro tipos de histéresis que se han reconocido de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Fig 2.2):

- H1- Poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme
- H2.- Poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme
- H3.- Poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme
- H4.- Poros en forma de red con forma y tamaño de poro uniforme.
-

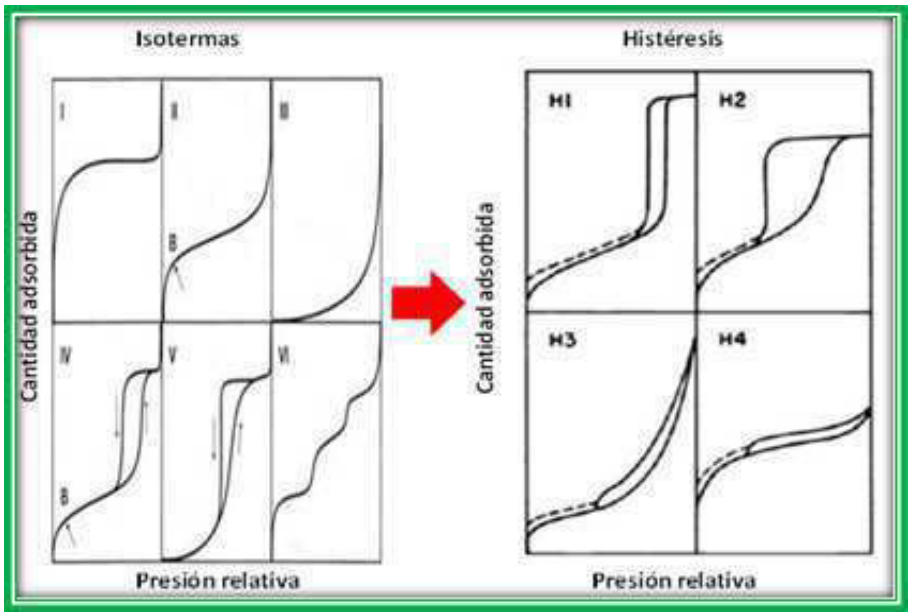


Figura 2.2 Ciclos de histéresis en relación con los tipos de isotermas de adsorción.

Dos técnicas comunes para la descripción de la porosidad son la determinación del volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro. El volumen total de poro se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a valores de presión relativa cercanos a la unidad, asumiendo que los poros son llenados con el adsorbato líquido.

Cuando se tiene la presencia de macroporos, la isoterma crece rápidamente cerca del valor de uno para la presión relativa [110]. Para el análisis, se utiliza la isoterma de desorción ya que ésta exhibe una presión relativa más baja trayendo como consecuencia un estado de menor energía libre, así; la isoterma de desorción corresponde a una verdadera estabilidad termodinámica.

Para el cálculo, se asume una geometría cilíndrica de los poros, usando la ecuación de Kelvin, para el nitrógeno se tiene la siguiente ecuación:

$$r_k = \frac{4.15}{\log\left(P_0/P\right)} \qquad \text{Ec. (2.4)}$$

Uno de los métodos empleados para la determinación de la distribución del tamaño de poro es el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), que asume que la presión relativa inicial es cercana a la unidad y que todos los poros son llenados con el líquido y que estos son vaciados durante la disminución de la presión relativa, tienen un radio promedio rp calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y más bajo de presión relativa en el paso de desorción.

La determinación de las propiedades superficiales de los materiales analizados en este trabajo se realizó en un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en atmósfera de vacío a una temperatura de 80 °C durante 10 horas. Para la determinación del área específica, la muestra se colocó en una celda y se conectó a un sistema a vacío. Enseguida se enfrió la muestra empleando nitrógeno líquido a -198°C. Bajo estas condiciones se comenzaron a inyectar volúmenes conocidos de nitrógeno gas sobre el sólido hasta alanzar una P/P°=1. Para la zona P/P°< P/P° < 1 el volumen adsorbido-desorbido se asocia con el volumen de poro y la forma de los mismos.

2.2.5 Microscopía de transmisión electrónica (TEM).

La técnica se basa en que los electrones al ser transmitidos a través de una capa ultrafina de la muestra e interaccionar con ella, dan lugar a una imagen en tres dimensiones, las cuales dan información acerca de la naturaleza del sólido. Esto es posible gracias a una lente especial que recoge los haces dispersados y forma una imagen que se proyecta a una pantalla de fluorescencia. Mediante la microscopía electrónica de transmisión es posible alcanzar mayor profundidad de campo y mayor resolución que en el caso de la microscopía de barrido, gracias a que al haz de electrones que incide sobre la muestra es de mayor intensidad.

Estos electrones son emitidos por un filamento, generalmente de wolframio, mediante una descarga y adquieren energía cinética suficiente para atravesar un campo eléctrico. Cuando la muestra analizada contiene especies cristalinas, mediante esta técnica se puede observar la estructura de la red y así poder observar la morfología de diversos materiales

El equipo utilizado para la microscopia electrónica de transmisión fue un Titán (FEI®) y TEAM 0.5 microscopios. Las imágenes de fase se obtuvieron determinando la onda de salida de electrones por medio del software MacTempass®.

2.2.6 Espectroscopia UV-Vis Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD) es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante la caracterización por espectroscopia UV-Vis RD podemos obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas del sólido que se estudia, a través de los espectros de absorción. En principio es posible describir cualquier transición especificando el tipo de orbitales que están involucrados en el semiconductor.

La energía de banda prohibida de los materiales determinada por métodos ópticos no depende de variables, como la temperatura o de la incertidumbre en los estados excitados como cuando es determinada por conductividad eléctrica, constantes de Hall, y técnicas de fotoconductividad.

El estudio de la pendiente en la curva de absorción muestra que hay una caída exponencial; el análisis de esta caída se ha sugerido como el método más apropiado para determinar la posición de la energía de banda prohibida. Para un correcto análisis de la Eg, el espectro de reflectancia debe ser corregido por la ecuación de Kubelka-Munk que es una magnitud proporcional al coeficiente de extinción (α):

$$\boldsymbol{F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}} \qquad \textbf{(Ec. 4.5)}$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción (α) [111]. Sin embargo, el empleo de la función de Kubelka-Munk modificada obtenida multiplicando la función F(R) por la energía del fotón *hv*, resulta ser más conveniente, debido a que involucra el coeficiente *n* asociado a las transiciones electrónicas del material semiconductor:

$$\boldsymbol{(F(R) * hv)^{1/n}} \qquad \textbf{(Ec. 4.6)}$$

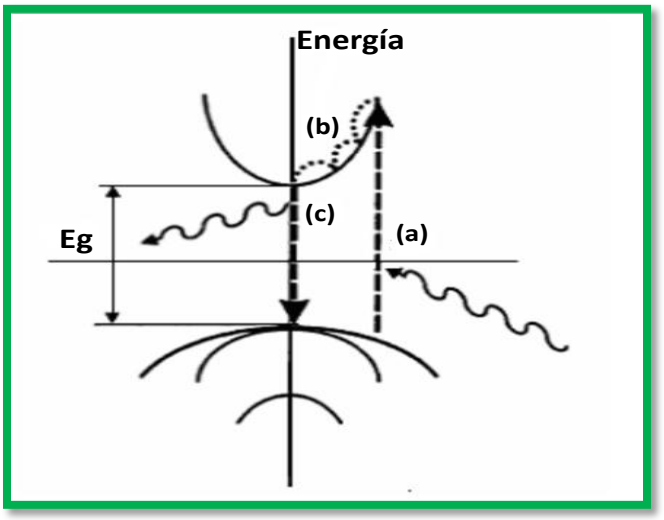
Siendo *n* =2 para las transiciones indirectas permitidas; *n* = 3 para transiciones indirectas prohibidas; *n* = 1/2 para las transiciones directas permitidas *n* = 3/2 para transiciones directas prohibidas [112].

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 valor de la energía de banda prohibida es obtenido a través del gráfico $[F(R) \times h\nu]^{1/n}$ vs energía, también llamado gráfico de Tauc [113].

2.2.7 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL), es una técnica óptica que se utiliza para estudiar los procesos de relajación de cargas y recombinación en los sistemas fotocatalíticos.

Las señales de fotoluminiscencia, obtenidas como resultado de la recombinación de las cargas fotogeneradas en los semiconductores proporcionan también información estructural sobre la existencia de defectos y vacancias de oxígeno sobre la superficie de los materiales [114, 115]. Las señales luminiscentes detectadas podrían atribuirse a la recombinación banda a banda, defectos cristalinos intrínseca (defectos de crecimiento), impurezas de dopantes (introducidos durante el crecimiento o la implantación iónica), u otros niveles de defectos extrínsecos (como resultado de la radiación o efectos térmicos). Cuando se bombardean con fotones de energía mayor que el Eg del material, un nivel de energía de impureza puede emitir fotones característicos a través de diferentes eventos de recombinación radiactiva, permitiendo que los espectros de PL resultantes se utilicen para determinar el tipo específico de defecto del semiconductor. Esta interacción proporciona una medición altamente sensible y cualitativa de los niveles de impurezas nativa y extrínseca que se encuentran dentro del band-gap del material.



2.3 Esquema de fotoluminiscencia. (A) Un electrón absorbe un fotón y es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción. (B) Los electrones se enfrían hasta el fondo de la banda de conducción. (C) El electrón se recombina con el agujero resultando en la emisión de luz con energía hv.

Podemos decir brevemente que el proceso de fotoluminiscencia incluye tres fases principales (Fig.2.3).

- Excitación: Los electrones pueden absorber energía de fuentes externas, (tales como láseres, lámparas de descarga de arco y bombillas de tungsteno-halógeno), y ser promovidos a mayores niveles de energía. En este proceso se crean pares e^- / h^+.
- Termalización: Los pares excitados se relajan hacia distribuciones de equilibrio cuasi-térmico.
- Recombinación: La energía puede liberarse posteriormente, en forma de un fotón de energía inferior, cuando el electrón cae de nuevo al estado fundamental original. Este proceso puede ocurrir radiactivamente o no radiactivamente.

Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) se realizaron con un espectrómetro de fluorescencia (HORIBA Fluorolog-3) usando una longitud de onda de excitación de 350 nm a temperatura ambiente.

2.3 Reacción de producción de H_2

La reacción fotocatalítica de producción de H_2 se llevó a cabo en un reactor de vidrio, en el cual el fotocatalizador (50 mg) fue dispersado en una solución acuosa de 200 mL metanol-agua (con una relación 1:1). El sistema se mantuvo bajo agitación vigorosa y fue irradiado con una lámpara de mercurio a alta presión (emitiendo una radiación de 254 nm, 2.16 W, 18 mA) protegida con un tubo de cuarzo. La lámpara (tipo pluma) fue inmersa en la suspensión en el centro del reactor (Fig. 2.4). En el caso de la radiación visible (azul), esta fue proporcionada por un arreglo de 4 lámparas LED con una potencia total de 12W de potencia con emisión de 450 nm. La cantidad de H_2 producido fue seguido mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu G-08 equipado con un detector de conductividad térmica (DCT) y con una columna empacada shincarbon (L=2 m, DI= 1 mm y DE= 25 mm), usando como gas acarreador N_2.

El gas generado durante la reacción dentro del sistema cerrado a presión atmosférica saturada con N_2, el cual utilizado como gas acarreador al cromatógrafo de gases mediante una válvula de gas de 6 vías a intervalos de tiempo de 1 h monitoreando durante 5h.

Se realizó una prueba de fotólisis para saber qué tan eficiente eran los catalizadores con respecto al empleo de simplemente la lámpara en la solución de metanol-agua.

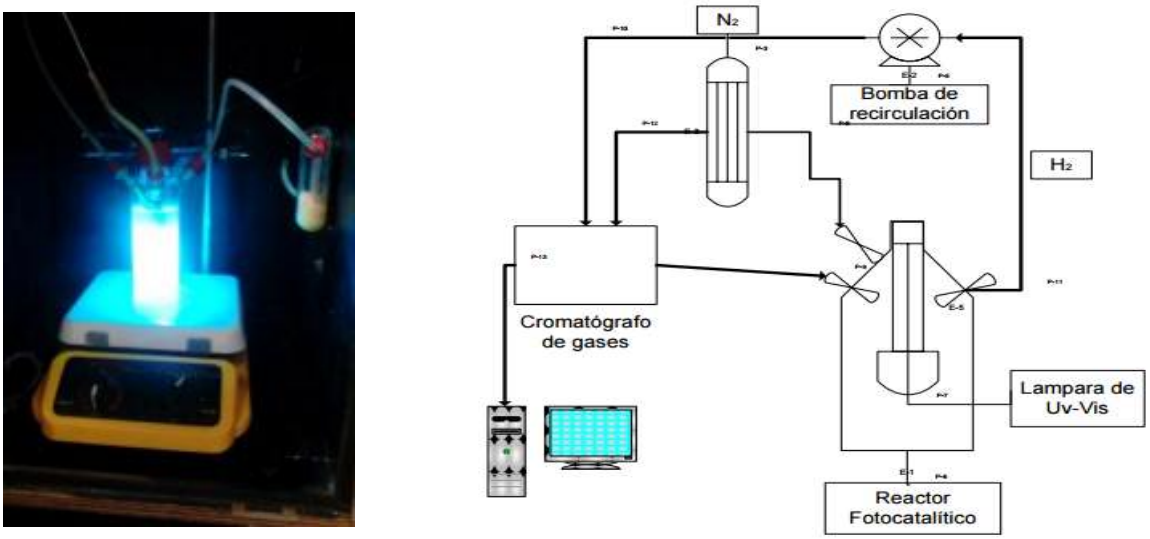


Figura 2.4. Sistema de reacción fotocatalítico para la producción de hidrógeno.

Resultados y Discusión Sistemas Bi_2S_3/TiO_2 y Bi_2S_3/ZrO_2

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis y Discusión de Resultados Bi_2S_3/TiO_2

Análisis textural: Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron determinadas para los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y $9Bi_2S_3$, y se presentan a continuación en la figura 3.1. De acuerdo con la clasificación de isotermas asignadas por la IUPAC, puede observarse que estas isotermas de adsorción-desorción correspondiente al fenómeno de condensación capilar del nitrógeno en materiales mesoporosos [116].

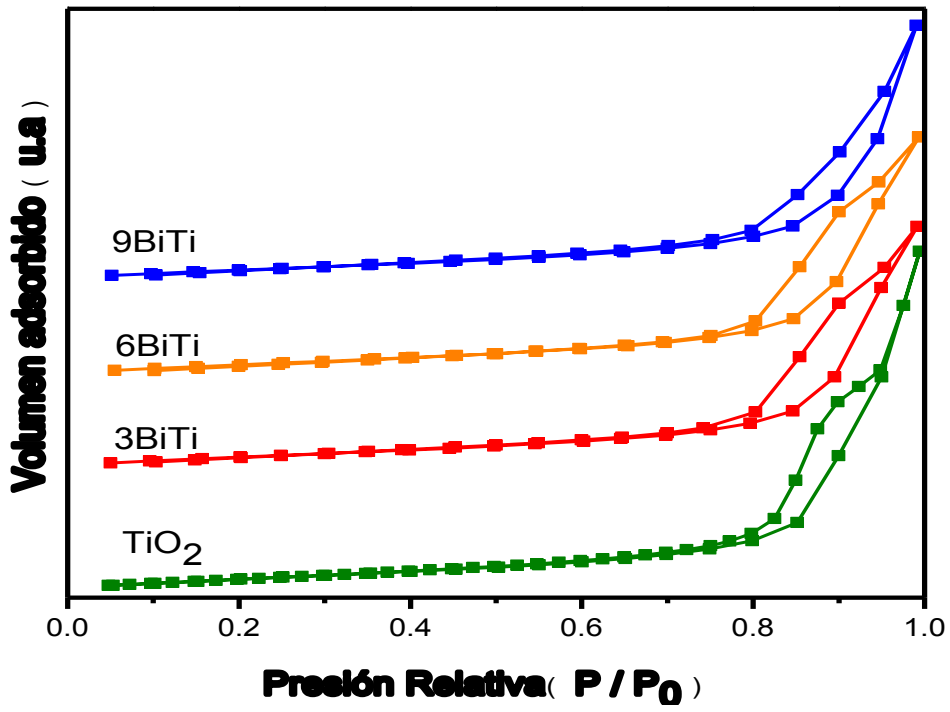


Figura 3.1. Isotermas adsorción-desorción para los fotocatalizadores TiO2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

La interacción entre el adsorbato (gas) y adsorbente (superficie del sólido) es débil y se incrementa a medida que el contenido de Bi_2S_3 aumenta sobre la superficie de TiO_2, mostrando una condensación capilar en la superficie, correspondiente a los materiales mesoporosos. De igual manera, en la figura 3.1 los fotocatalizadores TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y

$9Bi_2S_3$ presentan un ciclo de histéresis en valores de presión relativa (P/P_0) superiores a 0.4 lo que confirma la presencia de mesoporos.

Para determinar los valores de las áreas superficiales específicas se empleó el método de Brunauer-Emmett -Teller (BET) y los valores son reportados en la tabla 3.1.

Los resultados muestran que las áreas de los fotocatalizadores Bi_2S_3/TiO_2 son un poco más altas que la obtenida para el fotocatalizador de TiO_2. Conforme la cantidad de Bi_2S_3 aumenta el área de superficie específica pasa por un máximo para el contenido de 6% en peso de Bi_2S_3, lo que indica que es el contenido óptimo para obtener un área más alta, lo que está en acuerdo con los pequeños tamaños de cristal que exhibieron. La superficie específica para el Bi_2S_3 es extremadamente baja (3.6 m^2/g).

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

Fotocatalizador	Superficie específica (BET) (m^2/g)	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen promedio de poro (cm^3/g)
3Bi-Ti	121	6.2	0.28
6Bi-Ti	130	6.5	0.32
9Bi-Ti	117	6.5	0.32
TiO_2	103	7.7	0.25
Bi_2S_3	3.62	4.6	0.10

El cálculo de la distribución del tamaño de poro se desarrolló de acuerdo con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) tomando como base los datos de desorción.

Se observa en la figura 3.2 que los poros tienen un tamaño relativamente homogéneo mostrando una distribución de tamaño de poro monomodal. El TiO_2 tiene un tamaño de poro de 7.7nm y 6.5nm para los fotocatalizadores de Bi_2S_3/TiO_2.

De esta manera la distribución de tamaño de poro se ve disminuida con las diferentes cantidades de Bi_2S_3 adicionadas sobre TiO_2, disminuyendo hasta en un 20% el diámetro promedio de poro.

La pérdida de la porosidad podría deberse a un proceso de agregación interparticular y a un bloqueo de los poros de menor tamaño por efecto de la temperatura a la que se lleva el depósito de Bi_2S_3/TiO_2 en el reactor PAAR. Respecto al volumen de poro este tiene un ligero aumento, ya que los fotocatalizadores de Bi_2S_3/TiO_2 presentan valores mayores comparados con el del TiO_2.

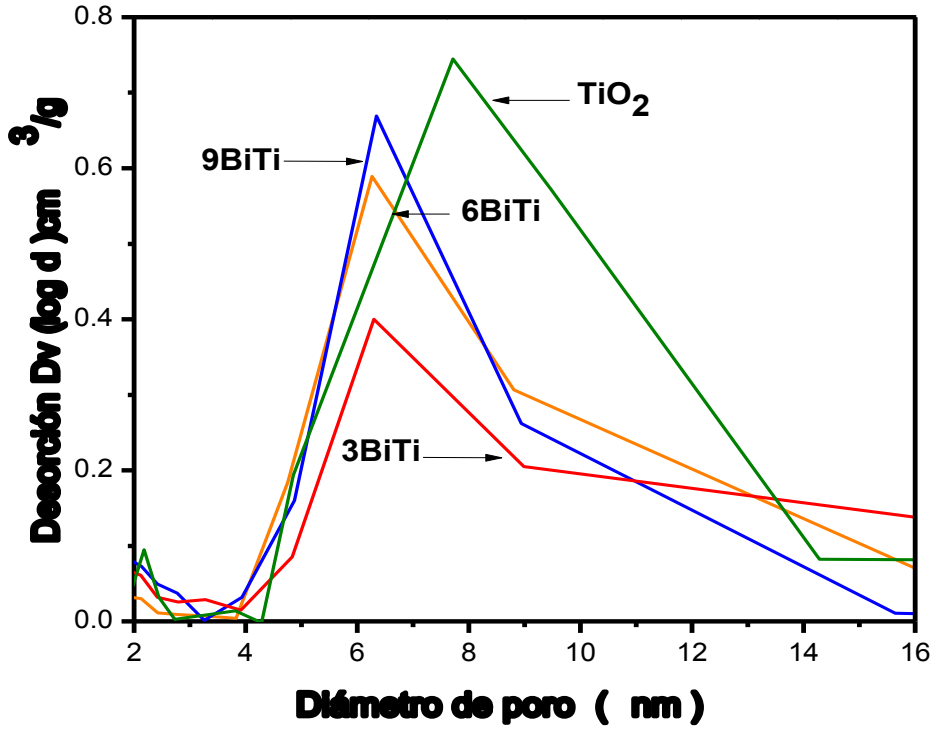


Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro para los fotocatalizadores TiO2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

Se determinó el parámetro de dimensión fractal (D_S) que es un indicativo del aspecto, capacidad de adsorción y permeabilidad de un sólido. La dimensión fractal puede relacionarse de manera directa con el nivel de rugosidad de un área superficial. Básicamente, el valor de dimensión fractal asume valores entre 2 y 3, para superficies suaves y superficies altamente rugosas, respectivamente.

Esta característica textural puede establecerse aplicando el método Frenkel-Halsey-Hill (FHH), tanto para la rama de adsorción como de desorción de las isotermas. En la figura 5.3 se presenta de manera ilustrativa un ejemplo del tratamiento FHH de las isotermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores TiO_2 y 6BiTi.

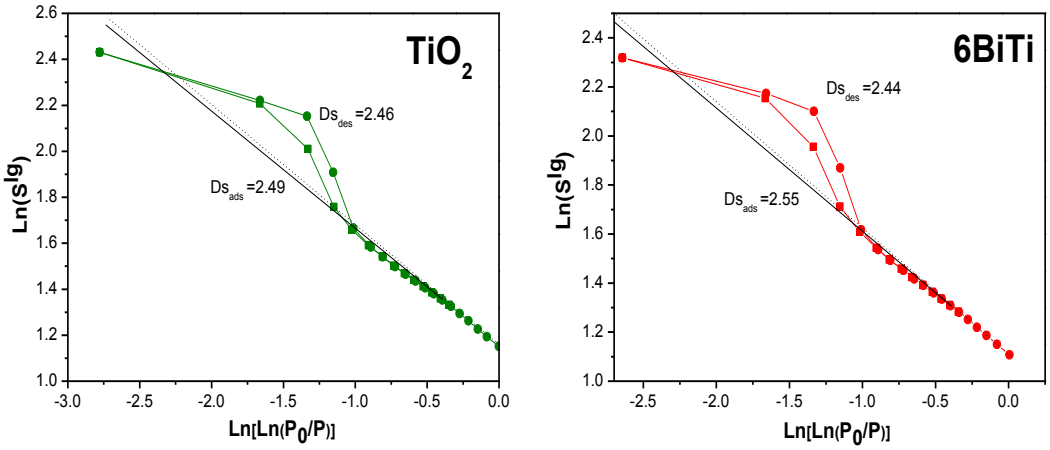


Figura. 3.3. Análisis fractal por el método Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores TiO_2 y 6BiTi.

En la tabla 3.2 se muestran los valores obtenidos de la dimensión fractal para los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y $9Bi_2S_3$. Se observa que los fotocatalizadores que presentan una mayor área superficial específica, son los que presentan un mayor valor Ds; un valor bajo implica que las paredes de poros están suavizadas mientras un mayor valor implica que la superficie es más rugosa. Consecuentemente, el fotocatalizador 6BiTi tiene mayor rugosidad y por lo tanto mayor área específica

Tabla 3.2. Dimensión fractal de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi obtenida de los isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

	Dimensión Fractal (D)	
Fotocatalizador	**D_{ads}**	**D_{des}**
Bi_2S_3	2.52	2.44
TiO_2	2.49	2.46
3BiTi	2.46	2.48
6BiTi	2.55	2.44
9BiTi	2.50	2.48

Fluorescencia dispersiva de rayos X (FRX): Se analizaron las relaciones de masa reales de los fotocatalizadores de 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi por (FRX) y se muestran en la figura 3.4, los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

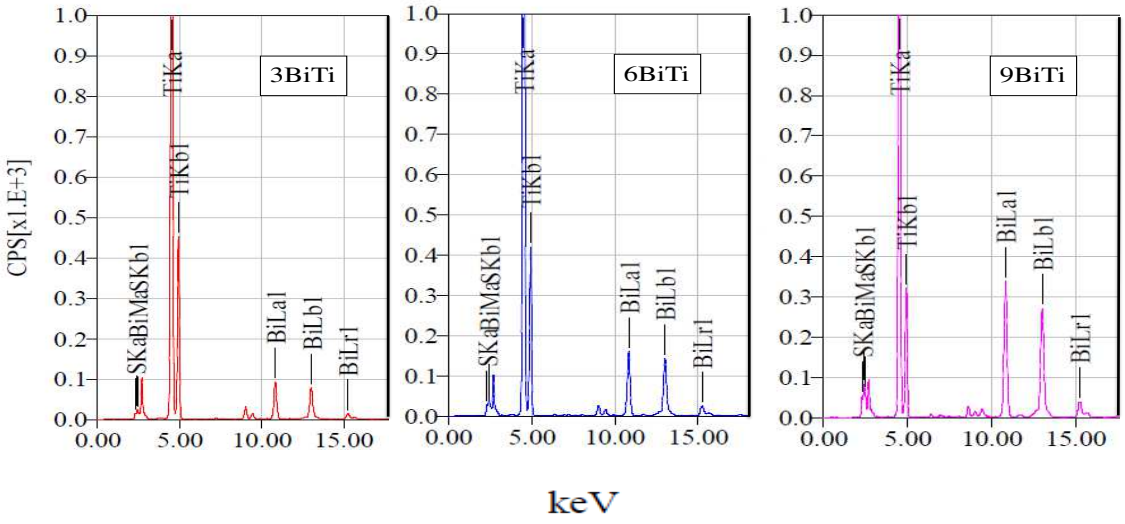


Figura 3.4 Análisis elemental de los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

Es importante mencionar que el elemento oxígeno no se puede determinar mediante esta técnica debido a las limitantes del equipo, y a su bajo peso molecular.

La señal característica de titanio se evidencia cerca de 5.0 keV. La señal de azufre y bismuto se presentan a 2.5 keV y 11 keV respectivamente. Los contenidos de Bi_2S_3 son aproximados a los valores nominales calculados al 3,6, y 9 % en peso muestraN claramente que no existe presencia de otro elemento químico atribuible a una impureza. Estos valores pueden considerarse como aceptables para los fotocatalizadores preparados in situ en un reactor PAAR.

Tabla 3.3 Análisis de los elementos presentes en los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi determinados por la técnica de (FRX).

Fotocatalizador	**% en peso de**		
	Ti	**S**	**Bi**
3BiTi	96.3127	2.6789	1.0084
6BiTi	94.5196	4.3553	1.1251
9BiTi	89.6155	7.5447	2.8398

Microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución:

El estudio del fotocatalizador 6BiTi por microscopía electrónica de barrido muestra la presencia de nanobarras de Bi_2S_3 entre 30 y 50 nm de diámetro y se observan nanopartículas de TiO_2 entre 19 y 26 nm. Estos valores evidencian la existencia de la aglomeración de un gran número de cristales, ya que los tamaños de cristal estimados, a través de los difractrogramas para los materiales 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi son del orden de 16 a 24 nm (Fig. 3.5).

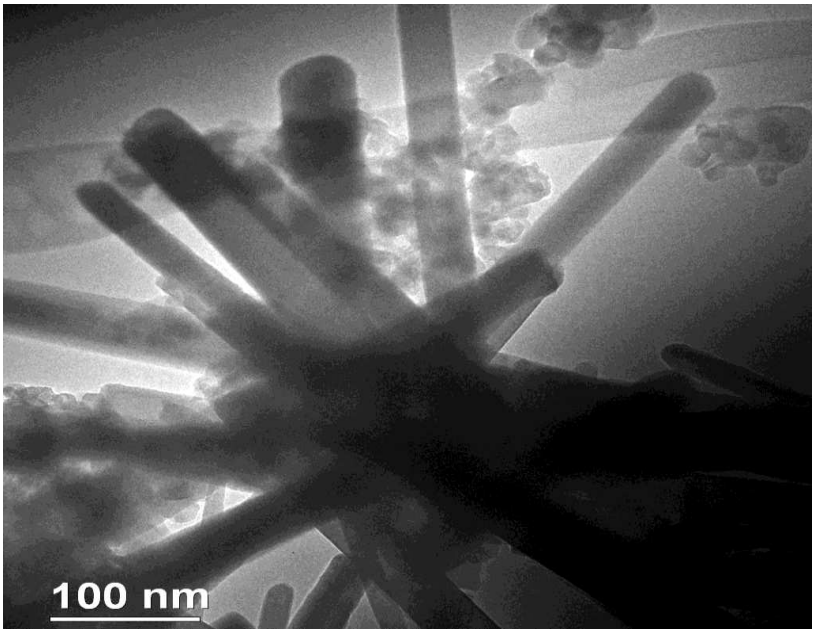


Figura 3.5 Imagen de microscopía electrónica de barrido del fotocatalizador 6BiTi.

La Figura 3.6 muestra una imagen HAADF-STEM de una nanobarra de Bi_2S_3 y nanopartículas de TiO_2 circundantes; y las correlaciones composicionales correspondientes que presentan la distribución espacial de los elementos Ti, O, Bi y S para identificar con precisión la existencia de heteroestructuras. La formación de heterouniones se puede observar formada por nanobarras y las nanopartículas finas de TiO_2 sobre toda la superficie.

El análisis de distribución elemental sugiere la localización de tales heterouniones siguiendo la distribución homogénea de los elementos implicados, es decir, Ti, O, S y Bi, donde se muestra la imagen de STEM de campo oscuro junto con las asignaciones

elementales. Dos nanopartículas de TiO_2 se ven en contacto directo con la nanobarra de Bi_2S_3, indicado por la flecha.

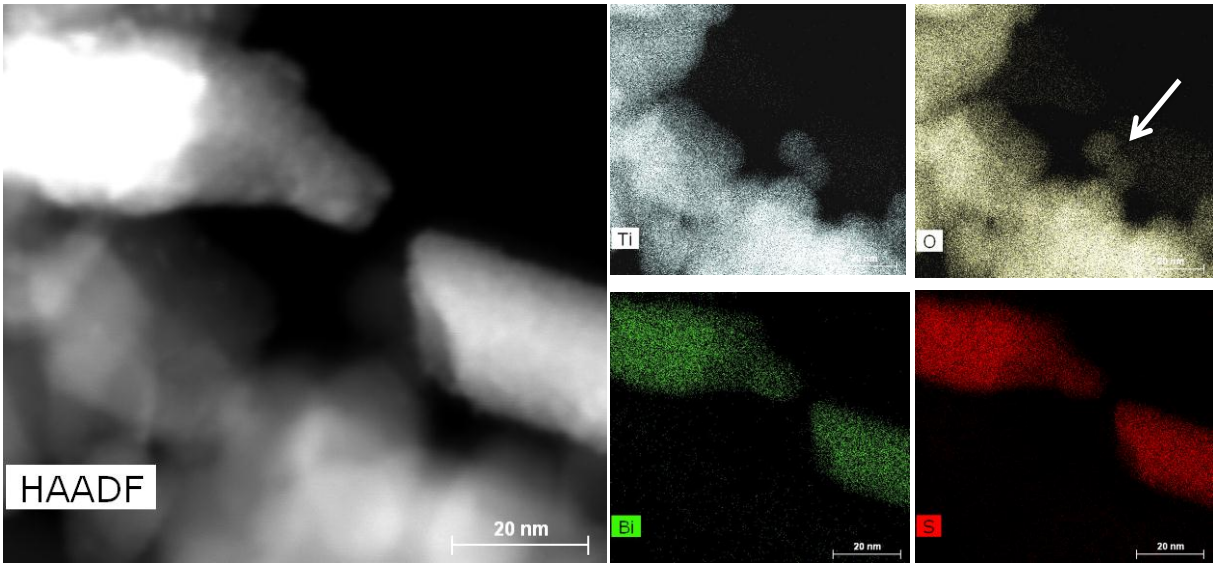


Figura 3.6 Imagen HAADF-STEM de la muestra 6BiTi y mapeo EDS de S, Bi, Ti y O.

La morfología y distribución del fotocatalizador 6BiTi se revelan mediante microscopía de transmisión electrónica (Fig. 3.7(a)). La microscopía de transmisión electrónica de alta resolución muestra, a nivel atómico, la hetero-unión en sus diferentes fases en la (Fig 3.7 (b)); apreciándose que las intensidades más brillantes corresponden a los elementos más pesados (Bi_2S_3). Las distancias reticulares medidas corresponden bien con el plano (103) del TiO_2 anatasa [JCPDS no. 86-1157]. En cuanto a la fase ortorrómbica de Bi_2S_3, la imagen muestra dos distancias interplanares de 0.36 y 0.25 nm correspondientes a los espaciamientos de la red de los planos cristalográficos (101) y (240).

Por otro lado, estos resultados muestran que la dirección de crecimiento de los nanorods de Bi_2S_3 es paralelo a la dirección [240] de la estructura cristalina ortorrómbica. La flecha indica que los planos de Bi_2S_3 y de TiO_2 se ven intervenidos y no se aprecian claramente, dando paso a la formación de la hetero-unión

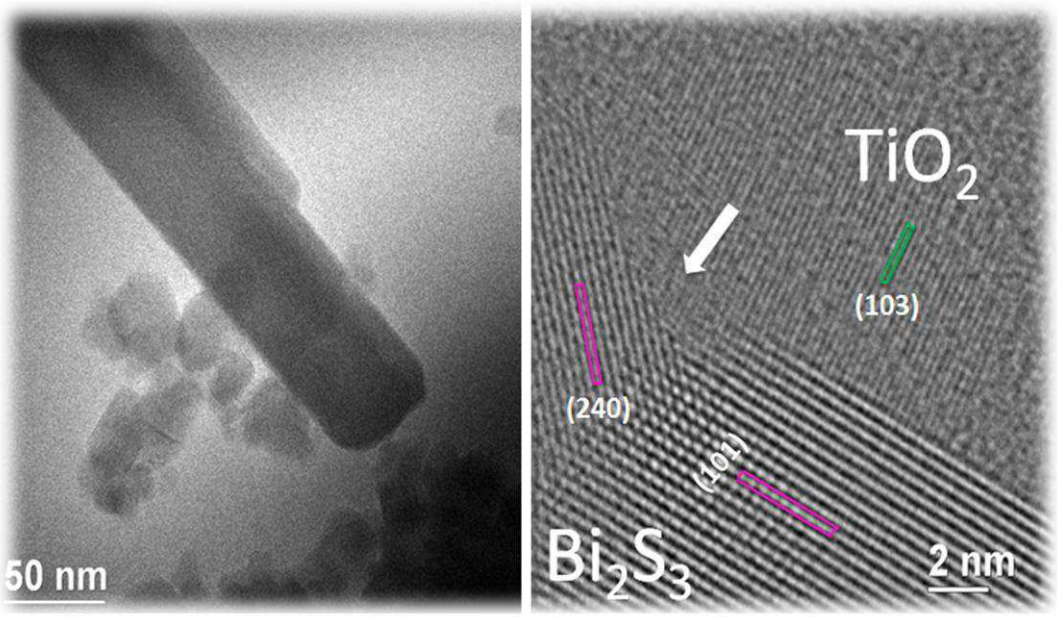


Figura 3.7 (a) Imágenes MET del fotocatalizador 6BiTi; (b) heterounión en la muestra 6BiTi.

Difracción de Rayos X: Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi se muestran en la figura 3.8 El difractograma de TiO_2 presenta la reflexión principal situada en una posición de ángulo 2θ = 25.55° correspondiente al plano cristalográfico (101), característico de la fase *anatasa* con estructura cristalina tetragonal (JCPDS 84-1286). Mientras se distinguen otras reflexiones de menor intensidad centradas en ángulos 2θ= 37.9°, 48.1° y 53.9° correspondientes a los planos (004), (200) y (105) de la misma fase estructural de TiO_2, denotados por el símbolo (Δ). Además de las reflexiones previamente identificadas de la fase *anatasa* se distinguen reflexiones características de la fase rutilo centradas en 2θ = 27.7° plano (110) que a su vez corresponde con la superficie termodinámicamente más estable de la fase rutilo [43].

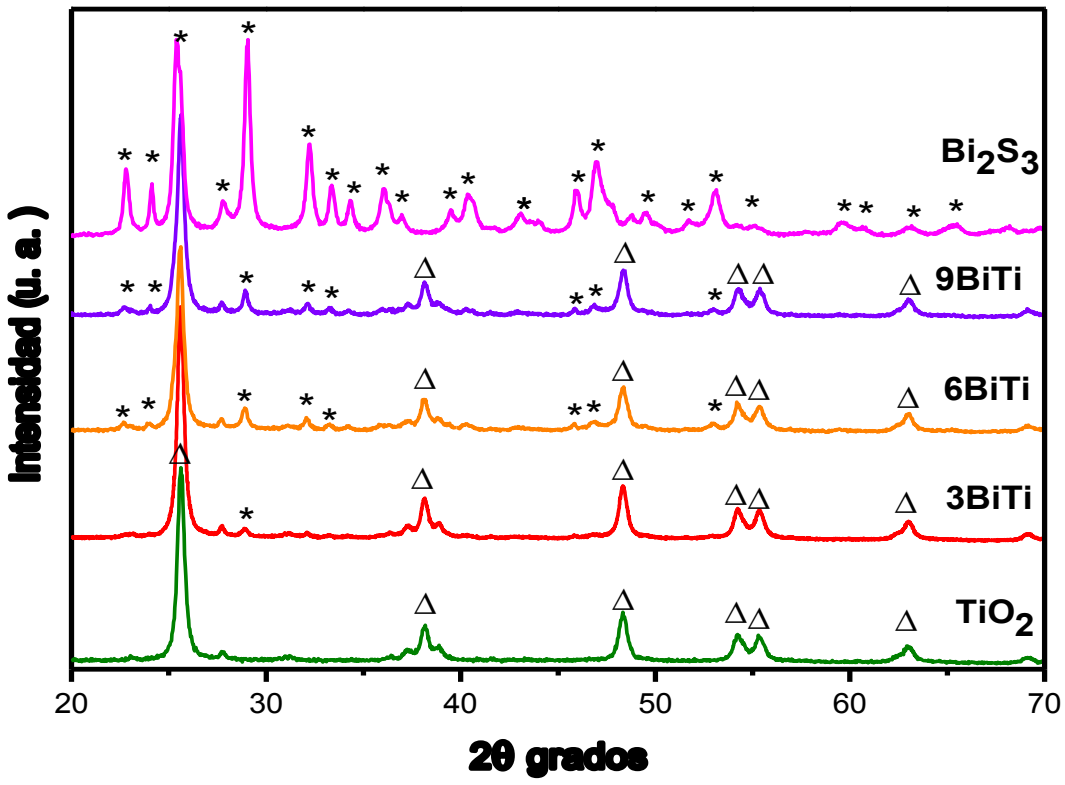


Figura 3.8 Patrones de difracción de rayos X de los materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

El difractograma de Bi_2S_3 muestra reflexiones a 2θ = 22.5°, 23.8°, 28.5°, 31.8° y 52.8° correspondientes a la estructura cristalina ortorrómbica de Bi_2S_3 [JCPDS 43-1471] de los planos, (220), (130), (121), (221) y (132), respectivamente. Ahora bien, es importante mencionar que para los materiales 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi, se observan señales de difracción de la fase anatasa de TiO_2.También se pueden observar señales de difracción correspondientes a la fase ortorrómbica de Bi_2S_3 que se denotan con el símbolo (*).De igual manera se puede observar que las intensidades en las difracciones de los materiales 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi disminuyen con el aumento del contenido en peso de Bi_2S_3, lo que sugiere que la cristalinidad de los materiales se ve limitada.

Cabe destacar que no se observa ninguna otra señal de difracción distinta a la de la fase anatasa y de la señal 2θ = 27.7 de la fase rutilo en los materiales 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi, lo que confirma que la fase cristalina se ha conservado tras el tratamiento de calcinación y depósito

in-situ de Bi_2S_3/TiO_2 en el reactor PAAR. A partir de la fórmula de Debye Scherrer se calculó el tamaño de cristal y fue aplicado en el ángulo 2θ=25.31° para TiO_2 y 2θ =27.31° para Bi_2S_3. Los valores se indican en la Tabla 3.4. El tamaño de cristalito calculado para TiO_2 es de 19.2 nm y para el Bi_2S_3 fue cercano a 16.2 nm, sin embargo, cuando el Bi_2S_3 es depositado sobre el TiO_2, el tamaño de cristalito disminuye aparentemente hasta 15.7 nm, lo que sugiere que el Bi_2S_3 se disminuye al menos 3 nm como consecuencia de su dispersión y bajo contenido.

Tabla 3.4. Parámetros estructurales de los materiales Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

Fotocatalizador	*2 θ*	*d_{hkl}*	*Tamaño de cristalito (nm)*
3BiTi	25.61	3.49	18.73
6BiTi	25.63	3.50	17.75
9BiTi	25.59	3.51	15.70
TiO_2	25.61	3.47	19.15
Bi_2S_3	25.41	3.10	16.25

La caracterizacion estructural muestra que los fotocatalizadores de 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi, presentan una mayor cristalinidad y en su mayoria presentan contenido de la fase anatasa lo que sugeriria una posible mayor actividad fotocatalitica.

Espectroscopia de reflectancia difusa y absorción UV-Vis: En la figura 3.9 se presentan los espectros de absorción de Bi_2S_3, TiO_2, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. El catalizador de TiO_2 exhibe una absorción en la región UV ($\lambda < 400$ nm) compuesta por dos contribuciones centradas en 220 y 300 nm, que se asocian con la presencia de especies aisladas de Ti (IV) con coordinación octaédrica [117].

Dicha banda de absorción UV se atribuye al proceso de transferencia de carga $O_2^- \rightarrow Ti^{4+}$ producido durante la absorción de fotones UV, que da como resultado la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2. El borde de absorción de esta banda se relaciona, por tanto, con la transición del band gap (Eg) del semiconductor; mientras que el Bi_2S_3 tiene una gran absorción desde la región ultravioleta y en toda la región del visible hasta llegar a los 800 nm. En los fotocatalizadores con diferentes contenidos de 3, 6, y 9% en peso de Bi_2S_3/TiO_2 el efecto de Bi_2S_3 sobre la absorción en la región visible es claramente evidenciado e incrementando a medida que aumentan los contenidos de Bi_2S_3, y es atribuible a sus transiciones electrónicas responsables de su color negro [118].

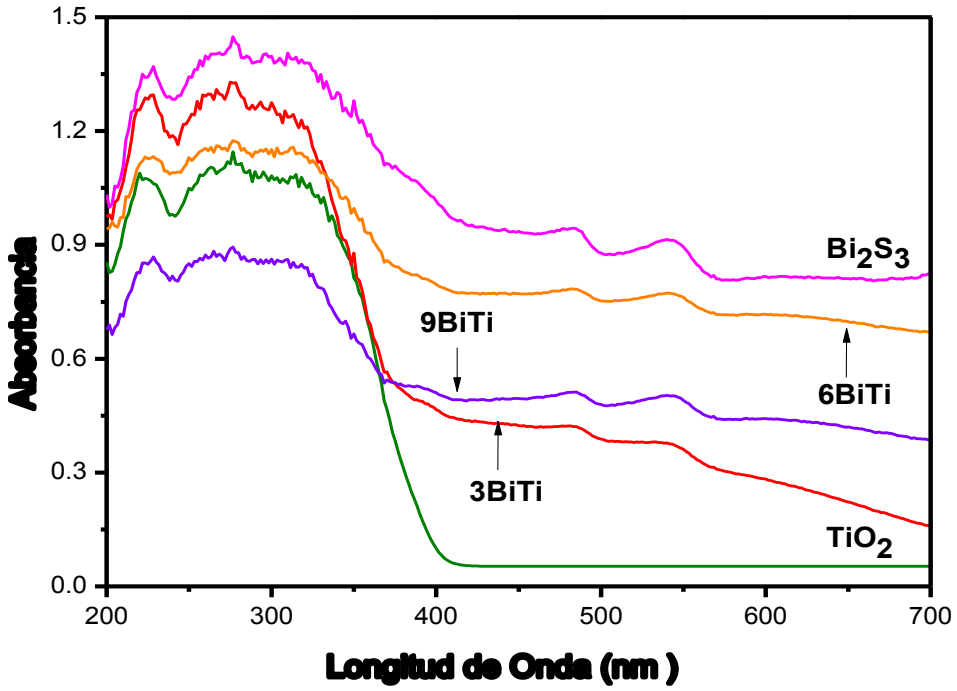
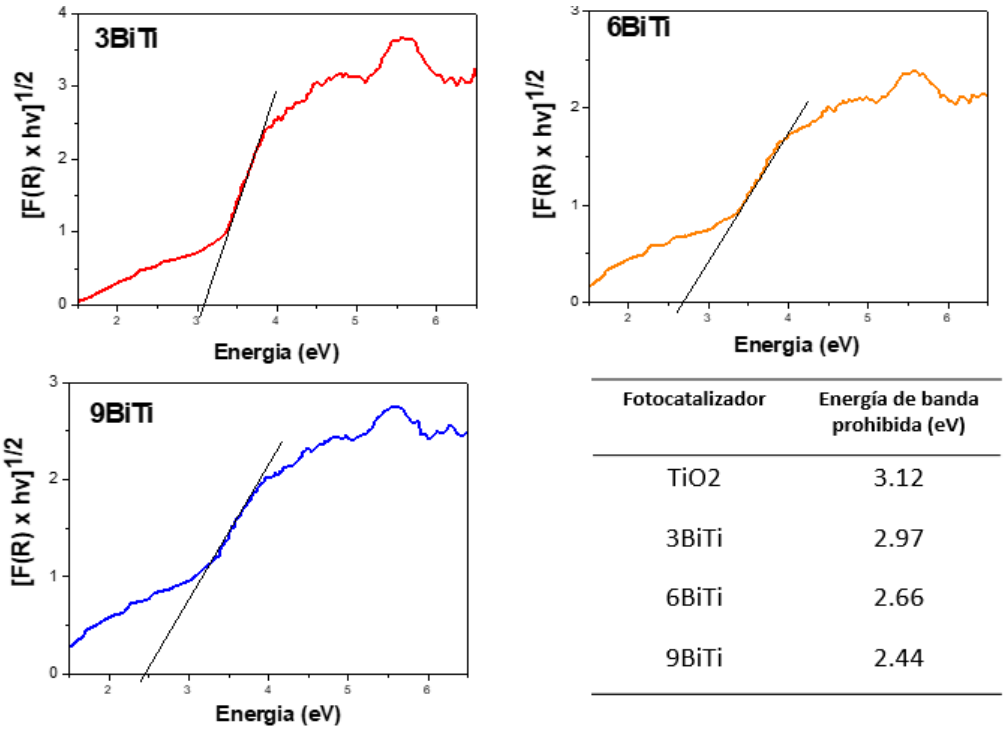


Figura 3.9. Espectro de absorción UV-Vis de materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

En la región UV (200-350 nm), los fotocatalizadores de 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi presentan una forma de absorción similar al TiO_2; sin embargo, para los compuestos 3BiTi y 6BiTi se obtuvo una absorción mayor que el TiO_2, lo que indica que estos materiales compuestos pueden tener una mejor respuesta bajo luz UV, lo que resulta en una fotoactividad mejorada.

Los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi presentan también esta absorción en toda la región del visible lo que indica una extensión del espectro de absorción de la luz, aún a bajas concentraciones de Bi_2S_3/TiO_2, como es el caso del catalizador que contiene 3 % en peso de Bi_2S_3, que muestra ya una absorción a lo largo del visible hasta 800 nm. A concentraciones mayores de Bi_2S_3/TiO_2 estos presentan una mayor absorción en toda la región visible. Estos resultados indican una modificación en la energía de banda prohibida (Eg.) en comparación con la referencia TiO_2 en fase anatasa (3.2 eV) [119].



Fotocatalizador	Energía de banda prohibida (eV)
TiO2	3.12
3BiTi	2.97
6BiTi	2.66
9BiTi	2.44

Figura 3.10 Representación de Tauc para la determinación del band gap óptico de 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

La representación de Tauc se empleó para estimar los valores de Eg. Los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi presentan un valor de Eg = 2.97 eV, 2.66 eV y 2.44 eV respectivamente (Fig. 3.10), lo que indica actividad de los materiales en luz visible y UV.

Se aprecia que los materiales 6BiTi y 9BiTi tienen un desplazamiento del espectro de absorción hacia el azul.

Fotoluminiscencia: Los espectros de fotoluminiscencia, fueron medidos con la finalidad de estudiar los fenómenos de relajación de cargas tras la absorción de luz. La Figura 3.11 muestra espectros de fotoluminiscencia en el intervalo de 370-600nm para los fotocatalizadores TiO_2 y 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi. El TiO_2 muestra un espectro intenso de fotoluminiscencia a partir de la recombinación de los pares de electrón-hueco fotoexcitados [120]; presenta dos intensidades máximas, un alrededor de 414 nm (3.07eV) que podría ser atribuida a transiciones directas y otra que alrededor de 436 nm (2.91 eV) correspondiente a transiciones indirectas asistidas por fotones en el TiO_2 anatasa [121, 122]. La intensidad más baja se atribuye a la fotoluminiscencia excitónica, como resultado de los defectos en los polvos de TiO_2 generados principalmente por las vacancias de oxígeno superficial.

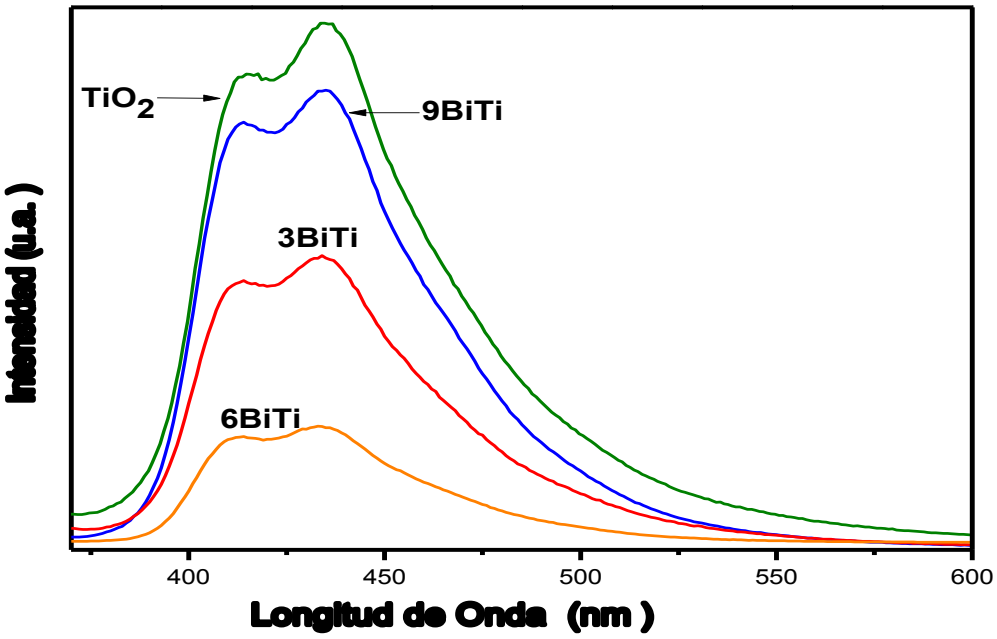


Figura 3.11 Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores TiO_2 y 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi.

Después de depositar 3 y 6% en peso de Bi_2S_3 sobre TiO_2, las señales de fotoluminiscencia son considerablemente menores, lo que indica que la recombinación de pares electrón/hueco en el TiO_2 se redujo; por lo que el barrido de electrones fotoexcitados puede migrar a las partículas de Bi_2S_3. La separación de los pares electrón/hueco en los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi debería manifestarse como un aumento en la actividad fotocatalítica [4, 123].

La señal de fotoluminiscencia de 9BiTi se muestra significativamente más alta que los fotocatalizadores 6BiTi y 3BiTi, lo que indica una mayor recombinación de pares electrón/hueco. Debido a tal aumento de concentración.

Actividad fotocatalítica-Producción de H_2: La evolución de H_2 a partir de soluciones metanol/agua para Bi_2S_3, TiO_2 y 9BiTi, 6BiTi y 3BiTi se presenta en la figura 3.12. Se observa que el contenido de Bi_2S_3 tiene una influencia significativa en la actividad fotocatalítica del TiO_2. Para el TiO_2 la generación de hidrógeno fotocatalítico fue de 141 µmol durante 5 h de reacción y de 240 µmol para Bi_2S_3 en el mismo periodo de tiempo. Por otro lado, la producción de hidrógeno obtenida para los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi durante 5 h de reacción fueron 472, 615 y 418 micromoles respectivamente. La cantidad de hidrógeno producido por el material 6BiTi es cuatro veces superior a la obtenida con el TiO_2 sol-gel, lo que significa una mayor eficiencia en la tasa de producción de hidrógeno. Como se observa por la fotoluminiscencia este fotocatalizador presentó mayor separación electrón-hueco, reduciendo la recombinación en la superficie. La cantidad de H_2 producido bajo luz visible es mínima comparada con la luz UV, aunque no insignificante porque se logra activar el material y por lo tanto dar un paso a el uso de luz visible (azul).

El material 9BiTi tiene una menor eficiencia en la producción de H_2, debida probablemente a lo siguiente:

I. Aumento en la opacidad de la suspensión de reacción, conduciendo a una disminución de fotones de luz que pasan a través del sistema.
II. Aumento en los centros de recombinación que conduzcan a una fotoactividad más baja. [124]

Por lo tanto, un porcentaje adecuado de Bi_2S_3 altamente dispersa sobre TiO_2 es crucial para conseguir una actividad fotocatalítica alta de los fotocatalizadores de Bi_2S_3/TiO_2.

Estos resultados indican que el depósito de Bi_2S_3 sobre TiO_2 no afecta negativamente la capacidad de absorción UV y visible en los fotocatalizadores. Esto se debe a que el Bi_2S_3 actúa como captador de electrones y, por lo tanto, se disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco.

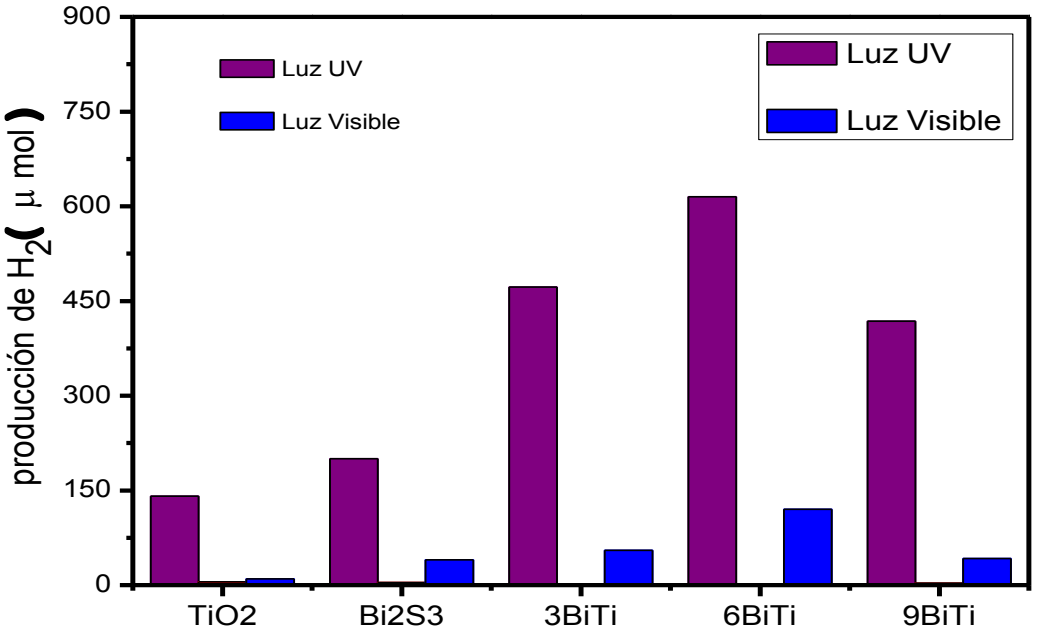


Figura 3.12 Perfil de la producción de H_2 de los materiales TiO_2, Bi_2S_3, 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi a 5 h de reacción.

Con el fin de determinar la estabilidad del fotocatalizador bajo condiciones de reacción en la Figura 3.13 se muestran los ciclos de estabilidad del material 6BiTi. La cantidad de H_2 aumenta linealmente en función del tiempo de irradiación y no se percibe su desactivación, se puede observar que después de tres ciclos de pruebas fotocatalítica, el material sigue estable al proceso de fotocorrosión. Este resultado sugiere que el fotocatalizador 6BiTi mantiene su actividad cuando está presente el metanol, desactivando la fotocorrosión bajo condiciones de reacción, debido a que se induce la separación de cargas del par electrón-hueco.

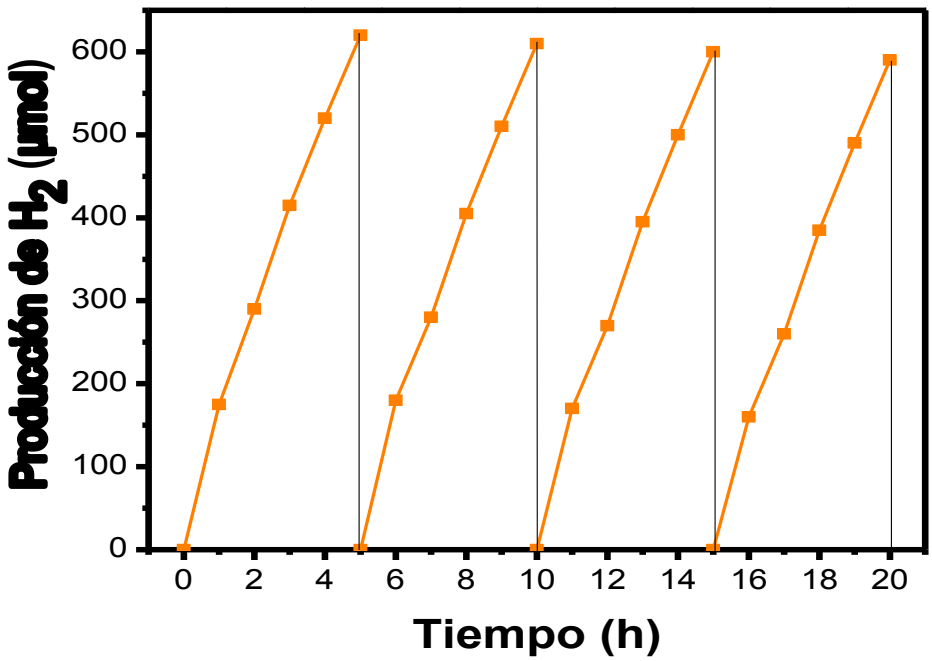


Figura 3.13 Estabilidad fotocatalítica de 6BiTi para la producción de H_2 a cuatro ciclos de reacción de 5 horas.

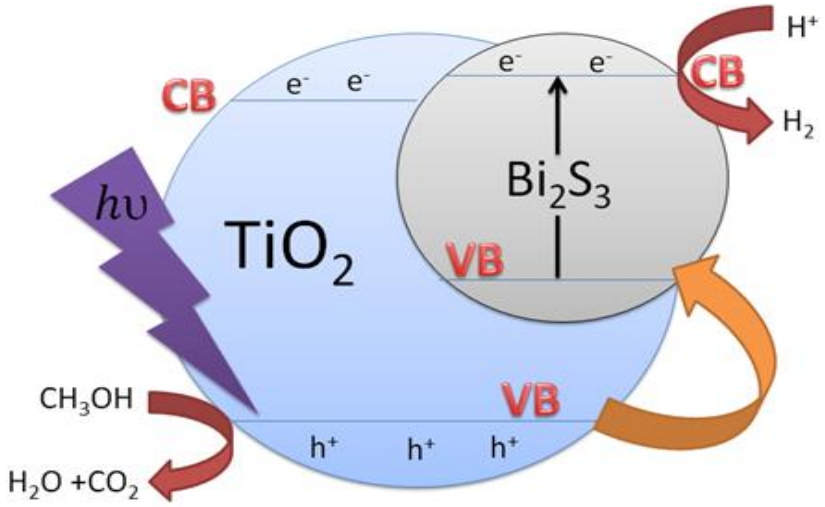
Mecanismo de reacción:

En el esquema 1 observamos que el Bi_2S_3 tiene una energía prohibida de banda pequeña en comparación con el TiO_2 y el potencial de banda de conducción y banda de valencia del Bi_2S_3 se encuentran en niveles más altos en comparación con los de TiO_2.

Para la formación de H_2 podrían plantearse dos mecanismos:

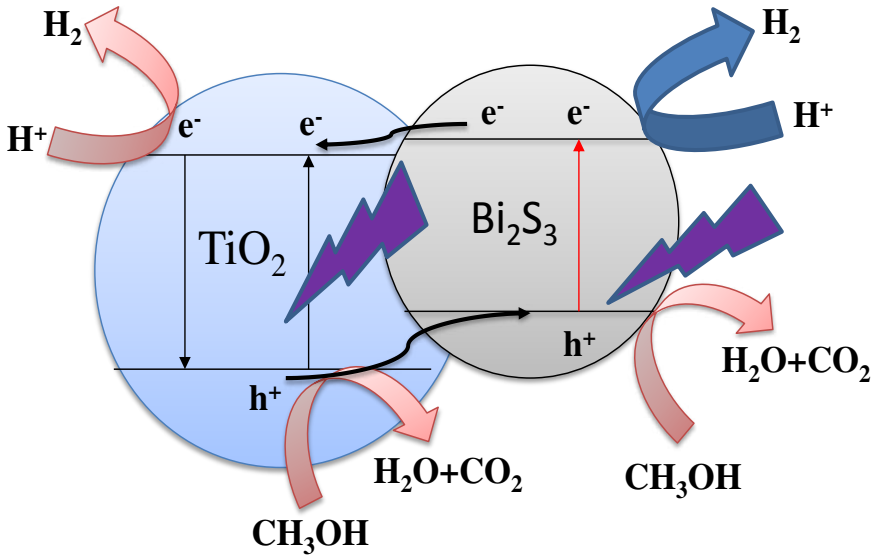
1. Después de la activación de TiO_2, los electrones fotogenerados promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción de TiO_2 se transfieren a la banda de valencia de Bi_2S_3 y posteriormente se promueven a la banda de conducción de Bi_2S_3. Dado que el TiO_2 forma una hetero-unión con la superficie Bi_2S_3, ésta puede actuar como colector y transmisor de electrones; por lo tanto, la recombinación de electrones y agujeros se reduce favorablemente. Los radicales con un fuerte potencial de oxidación atacan las moléculas de CH_3OH produciendo CO_2, H_2 y H_2O mediante la oxidación completa de la molécula de sacrificio.

Según los espectros de fotoluminiscencia, el fotocatalizador 6BiTi exhibe una recombinación de carga inferior, mejorando la actividad fotocatalítica. Se propone que se forma una hetero-unión entre Bi_2S_3 y el TiO_2 (Esquema 1), facilitando la transferencia de electrones de TiO_2 a Bi_2S_3 y reduciendo la recombinación de electrón/hueco.



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la activación fotocatalítica del material Bi_2S_3/TiO_2.

2. De acuerdo a lo reportado por Kim y Yeon Do [125], quienes demostraron que el Bi_2S_3 exhibió una mayor fotocorriente de aproximadamente 34.86 mA/cm^{-2} comparado con el TiO_2, con lo cual podríamos argumentar que al irradiar Bi_2S_3/TiO_2 con luz UV hay una respuesta más rápida del Bi_2S_3, en cuanto los electrones se promueven desde la banda de conducción (BC) a la banda de valencia (BV) del Bi_2S_3, y los electrones emitidos son atrapados por los protones H^+ para formar el H_2. Los huecos en la banda de valencia del Bi_2S_3 pueden quedar atrapados por el metanol. Los electrones no atrapados en la banda de conducción (BC) de Bi_2S_3 se pueden transferir a la banda de conducción (BC) del TiO_2, lo que resulta en una disminución en la recombinación electrón/hueco (Esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo propuesto para la activación fotocatalítica del fotocatalizador Bi_2S_3/TiO_2.

Cuando la hetero-unión de Bi_2S_3/TiO_2 se irradia con luz visible, los electrones se excitan a la banda de conducción del Bi_2S_3 y del TiO_2. Posteriormente, los electrones migran del Bi_2S_3 al TiO_2. Al mismo tiempo, los huecos son transportados a la banda de valencia del Bi_2S_3 y a continuación los huecos son atrapados por los agentes de sacrificio. Por lo tanto, la separación de carga fotogenerada es mejorada debido a la formación de la hetero-unión entre el Bi_2S_3/TiO_2.

3.2 Análisis y Discusión de Resultados Bi_2S_3/ZrO_2

Análisis textural: Con el fin de comprender la influencia del área superficial específica del sistema Bi_2S_3/ZrO_2 y la distribución del tamaño de poro, se midieron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los fotocatalizadores ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi (Fig. 3.14).

De acuerdo a la clasificación IUPAC, todos los fotocatalizadores indicaron una estructura mesoporosa, que no presenta ninguna adsorción limitante a altas P/P_o y con un margen de presión relativa de 0.4 a 0.9, indicando la posible presencia de agregados de partículas similares a las placas que dan lugar a poros con forma de hendidura.

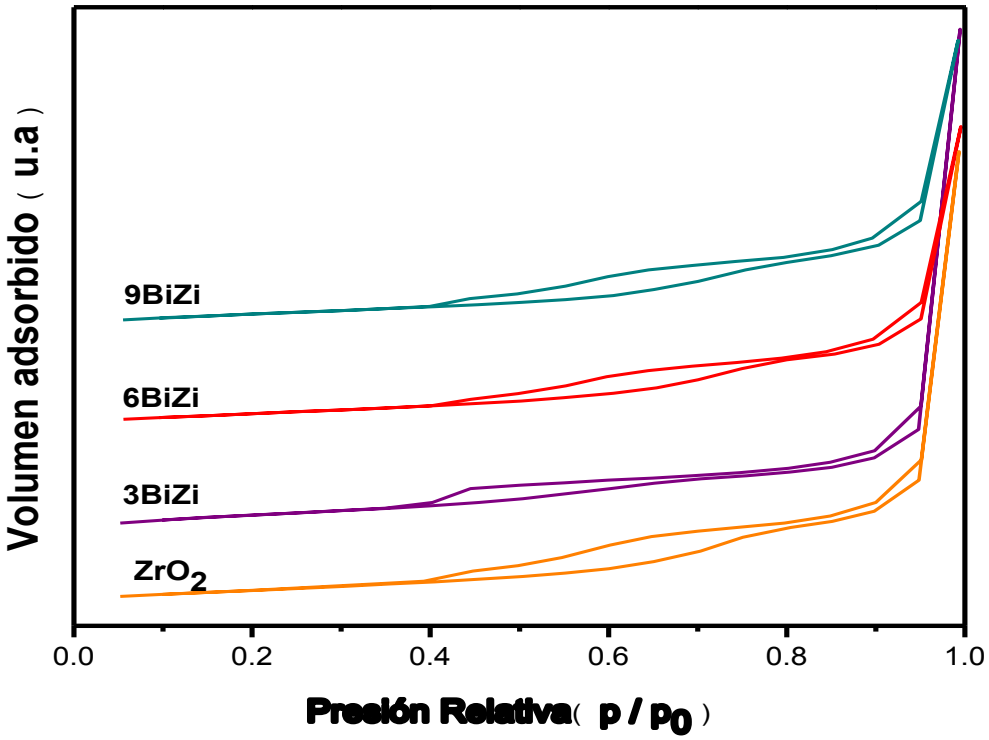


Figura 3.14. Isotermas adsorción-desorción de los fotocatalizadores ZrO2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi.

Para determinar la distribución de tamaño de poro de los fotocatalizadores, se empleó el método de la teoría funcional de la densidad, por sus siglas en inglés (DFT) basado en un modelo de cilindros y poros (Fig. 3.15), estos resultados muestran que el ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi tienen una distribución porosa con un perfil muy homogéneo, con máximos

en la región mesoporosa y tamaño de poro promedio que va desde 4.6 a 6.9 nm; esto podría atribuirse al espacio intersticial entre partículas.

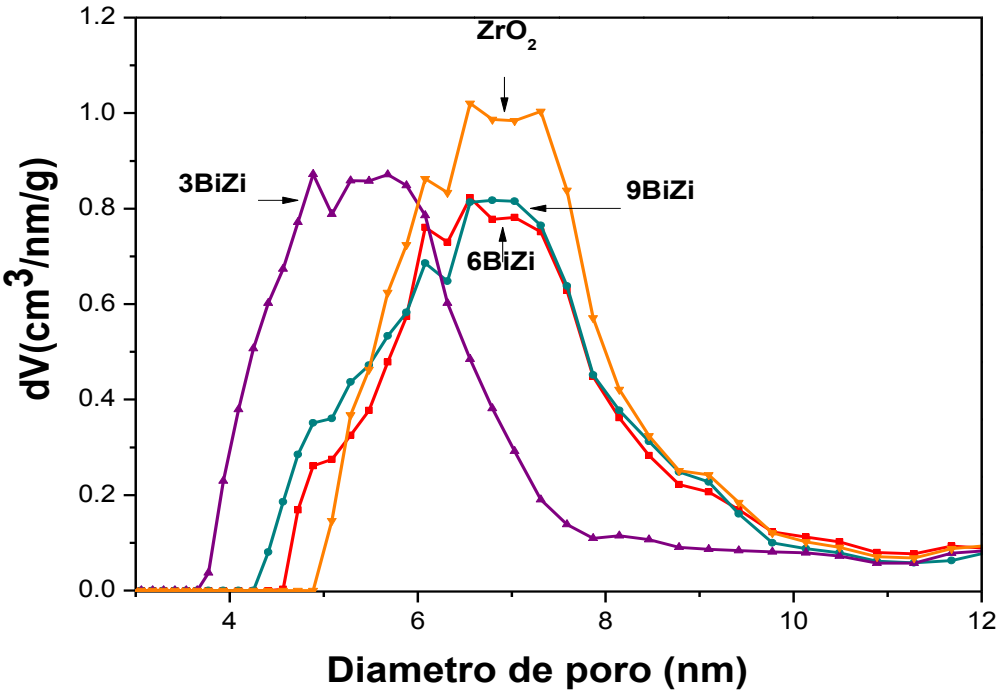


Figura 3.15 Distribución de tamaño de poro para los fotocatalizadores ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi.

La determinación de área superficial se realizó empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET); observando que el fotocatalizador 6BiTi mostró una mayor área de superficie que los otros fotocatalizadores. La presencia de Bi_2S_3 en la matriz de ZrO_2 tiene una influencia significativa en el área superficial y es un factor principal que determina la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores[54, 126-131].

La adición de Bi_2S_3 imparte estabilidad, crecimiento uniforme de la estructura mesoporosa y mayor área superficial específica [132, 133].

El material de 9% en peso de Bi_2S_3 sobre ZrO_2 no es adecuado ya que el área superficial específica disminuye a 56 m^2/g. Este fenómeno se puede atribuir a un aumento en el

crecimiento de cristales de Bi_2S_3 y aglomeración de estos, causando un colapso en las estructuras de Bi_2S_3. Los resultados de volumen de poro, la superficie específica (BET) y tamaño de poro se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los fotocatalizadores Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi.

Fotocatalizador	Superficie especifica (BET) (m^2/g)	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen promedio de poro (cm^3/g)
3BiZi	81	4.7	0.07
6BiZi	91	6.0	0.05
9BiZi	56	7.0	0.09
ZrO_2	73	6.4	0.08
Bi_2S_3	7	4.6	0.10

Se determinó el parámetro de dimensión fractal (D_S) aplicando el método Frenkel-Halsey-Hill (FHH) para los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2. En la figura 3.16 se presenta de manera ilustrativa un ejemplo del tratamiento FFH de las isotermas de adsorción-desorción de los fotocatalizadores ZrO_2 y 6BiZi.

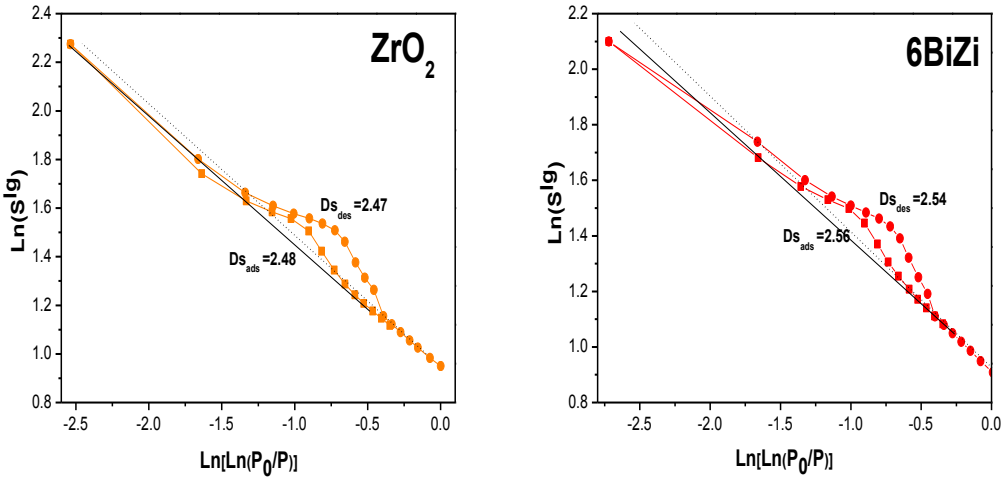


Fig. 3.16. Análisis fractal por el método Frenkel-Halsey-Hill para los fotocatalizadores ZrO2 y 6BiZi.

En la tabla 3.6 se muestran los valores obtenidos de la dimensión fractal para los fotocatalizadores Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi. Se observa que el fotocatalizador 6BiZi presenta un mayor valor de área superficial específica y un mayor valor Ds; concuerda que los materiales más rugosos son los de mayor área específica.

Tabla 3.6. Dimensión fractal de los fotocatalizadores Bi_2S_3, TiO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi obtenida de los isotermas de adsorción-desorción.

Dimensión Fractal (D)		
Fotocatalizador	D_{ads}	D_{des}
Bi_2S_3	2.52	2.44
ZrO_2	2.48	2.47
3BiZi	2.51	2.49
6BiZi	2.56	2.54
9BiZi	2.52	2.50

Fluorescencia de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): Los XRF de 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi se presentan en la figura 3.17. Se detectó la presencia de Zr, S y Bi y los valores nominales corresponden a los valores medidos de los materiales y pueden considerarse aceptables para los catalizadores preparados in situ en un reactor PAAR, los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.7

Tabla 3.7 Análisis elemental de los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi determinados por la técnica de (FRX).

Fotocatalizador	**% en peso de**		
	Zr	**S**	**Bi**
3BiZi	96.7127	2.2789	1.0084
6BiZi	94.4921	3.2288	2.2791
9BiZi	90.5155	6.5447	2.9398

La señal característica de circonio se evidencia cerca de 2.5, 15 y 17.5 keV. La señal de Azufre y Bismuto se presentan a 2.5 keV y 11 keV respectivamente.

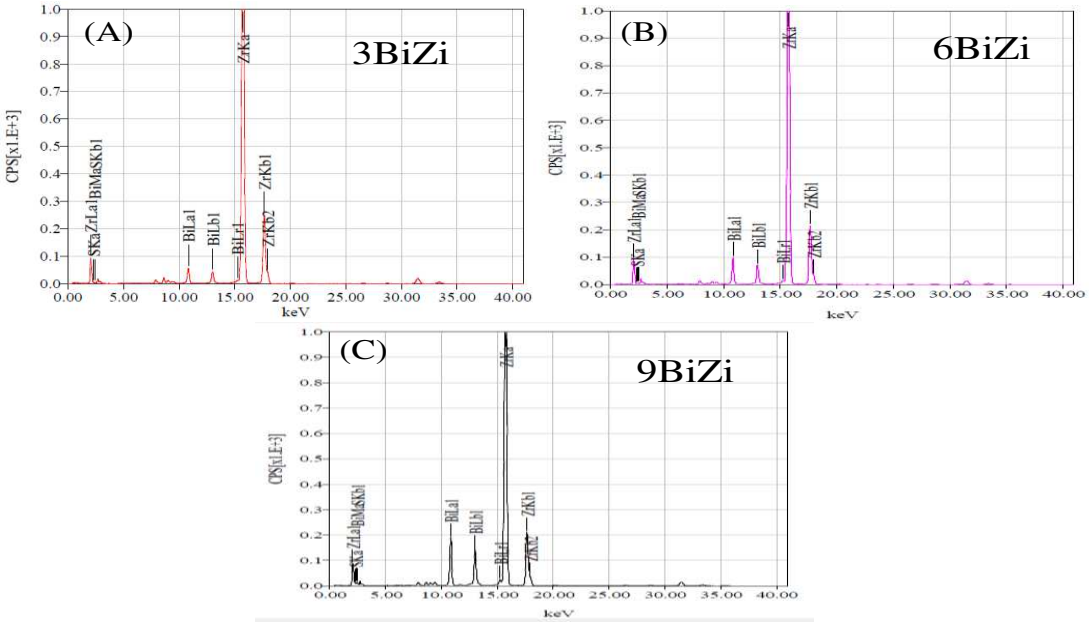


Figura 3.17 Análisis elemental en los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los fotocatalizadores se presentan en la figura 3.18 (A-D). Las nanopartículas de ZrO_2 se observan con un tamaño de aproximadamente 19 nm. El Bi_2S_3 consiste en nanobarras con diámetros entre 20-50 nm. Para los materiales 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi se observó la presencia de aglomerados formados mediante la agregación de varias nanopartículas de ZrO_2 y nanobarras de Bi_2S_3 con diámetros de 20-30 nm.

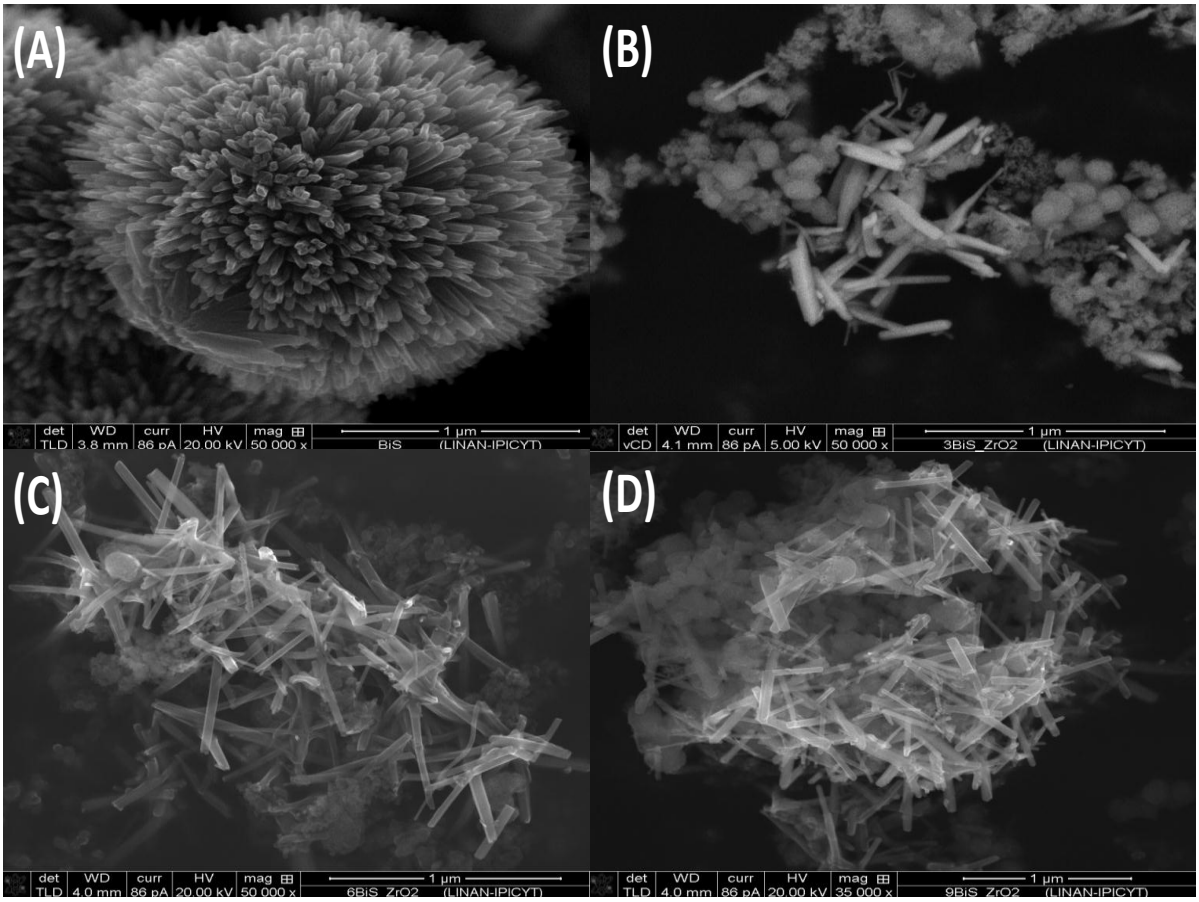


Figura 3.18 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los fotocatalizadores a)Bi_2S_3 b) 3BiZi, c) 6BiZi y d) 9BiZi.

El análisis de barrido elemental en la figura. 3.19 sugiere la distribución homogénea de los elementos implicados, es decir, Zr, O, S y Bi, donde se muestra la imagen de STEM de campo oscuro junto con las asignaciones elementales. Existe una distribución uniforme de los cuatro elementos.

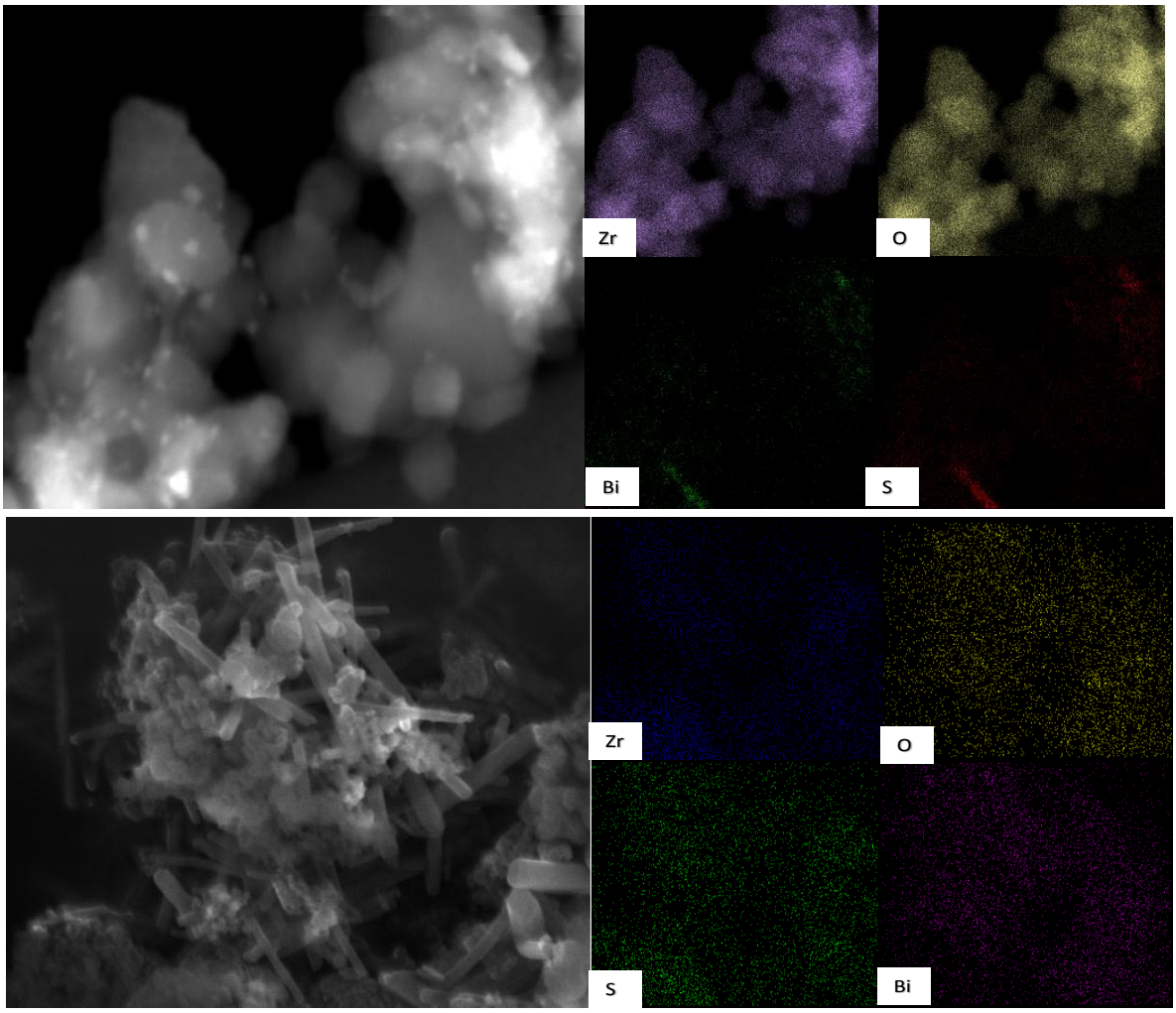


Figura 3.19 Mapeo EDS de S, Bi, Zr y O.

Difracción de Rayos X (DRX): Los patrones de difracción de rayos X de Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi se muestran en la Figura 3.20. Los picos de difracción a 2θ = 24,9 °, 28.9 °, 43.2 °, 47.7° y 56.5 °, pueden atribuirse a la fase ortorrómbica del Bi_2S_3 (JCPDS 84-0279) lo que sugiere que el Bi_2S_3 está moderadamente cristalizado.

La muestra de ZrO_2 exhibe una mezcla de fases monoclínica y tetragonal, los picos principales aparecieron en 2θ = 24.4°, 28.2 °, 30.5 °, 34.5 ° y 62.1 ° desde la fase monoclínica y los picos en 2θ = 30,1 °, 35.2 °, 50.7 ° y 60.3 ° correspondientes a la fase tetragonal.

La presencia de la fase tetragonal a lo largo de la fase monoclínica indica un reordamiento cristalográfico en ZrO_2 debido a las vacancias de oxígeno [134], a lo cual también se puede atribuir su actividad fotocatalítica. El pico de difracción más intenso de la estructura monoclínica apareció a 2θ = 28,2 ° corresponde al plano (111), y el pico de señal más intenso para la estructura tetragonal observada en 2θ = 30.5 ° se atribuye al plano (101). Las muestras 6BiZi y 9BiZi muestran picos correspondientes a ZrO_2 y Bi_2S_3 que indican la presencia de ambos componentes en estos fotocatalizadores. Los tamaños de cristalitos de los fotocatalizadores se calcularon a partir de la ecuación de Debye Scherrer y fue aplicado en el ángulo 2θ=28.2 ° para ZrO_2 de la fase monoclínica (111) y 2θ =27.31° para Bi_2S_3, los valores se indican en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Parámetros estructurales de los materiales Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi.

Fotocatalizador	*2 θ*	*Tamaño de cristalito (nm)*	d_{hkl}
3BiZi	28.21	11.1	3.23
6BiZi	28.35	11.5	3.09
9BiZi	28.59	13.7	2.97
ZrO_2	28.20	11.5	3.47
Bi_2S_3	25.41	16.2	3.10

El tamaño de cristalito calculado para ZrO_2 es de 11.5 nm y para el Bi_2S_3 fue cercano a 16.2 nm. El fotocatalizador 9BiZi presenta un tamaño de cristal más grande, esto podría deberse a la clara presencia de Bi_2S_3 que puede inducir a la expansión de la estructura de ZrO_2, lo que conduce a su distorsión. En los materiales 3BiZi y 6BiZi el tamaño de cristalito no muestra cambios, podría ser como consecuencia de su alta dispersión y bajo contenido.

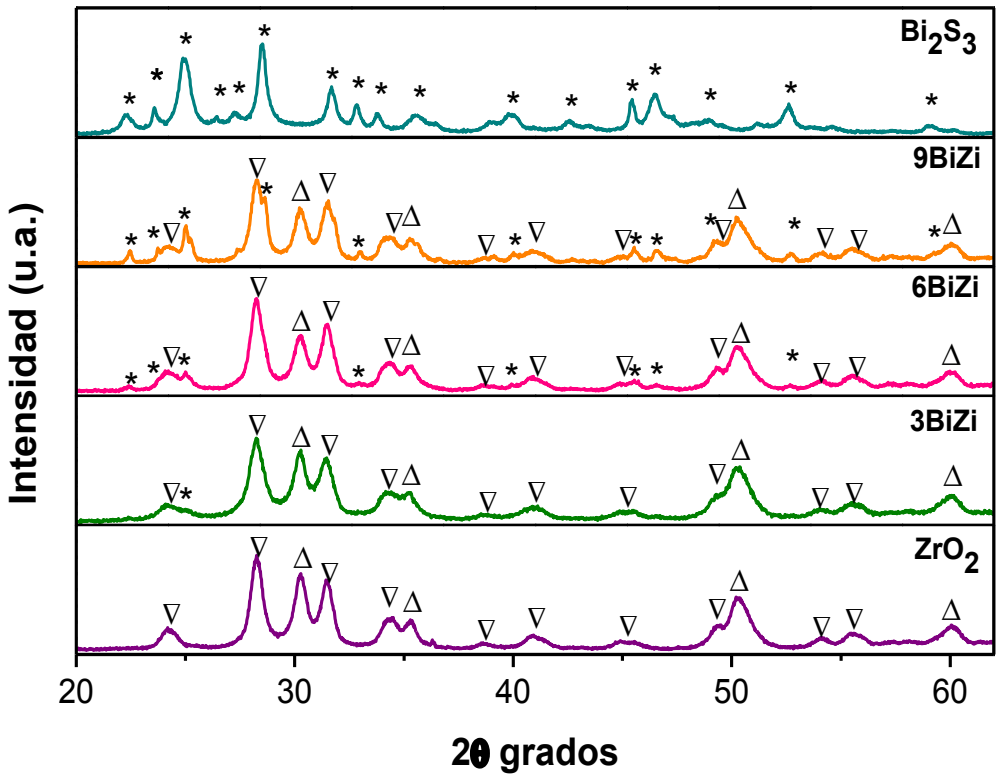


Figura 3.20. Patrones de difracción de rayos X de los materiales ZrO_2 y Bi_2S_3/ZrO_2.

Espectroscopía de reflectancia difusa y absorción UV-Vis: Con el fin de observar la respuesta óptica de los materiales estudiados, se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis en un intervalo comprendido entre 200 y 700 nm de los fotocatalizadores Bi_2S_3, ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi como se muestra en la figura 3.21.

El ZrO_2 presenta propiedades de absorción de luz dentro del rango de la luz UV debido a la transición de banda prohibida inherente. Las absorciones en el intervalo de 200 a 300 nm se atribuyeron a transiciones de transferencia de carga de $O_2 \rightarrow Zr^{4+}$ con Zr en estados de baja coordinación [18, 135]. Por el contrario, el Bi_2S_3 presenta un espectro de absorción en las regiones de luz UV a la luz visible a aproximadamente.

La diferencia entre la absorción característica de ZrO_2 y los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi sugiere que se logró una interacción importante entre Bi_2S_3 y ZrO_2 al desplazar el rango de absorción de la región UV a visible, lo que implica que estos fotocatalizadores han respondido en este rango y podrían promover el rendimiento fotocatalítico.

La absorción de luz mejorada de los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi se atribuye a las oscilaciones colectivas de los electrones en la superficie del fotocatalizador [131].

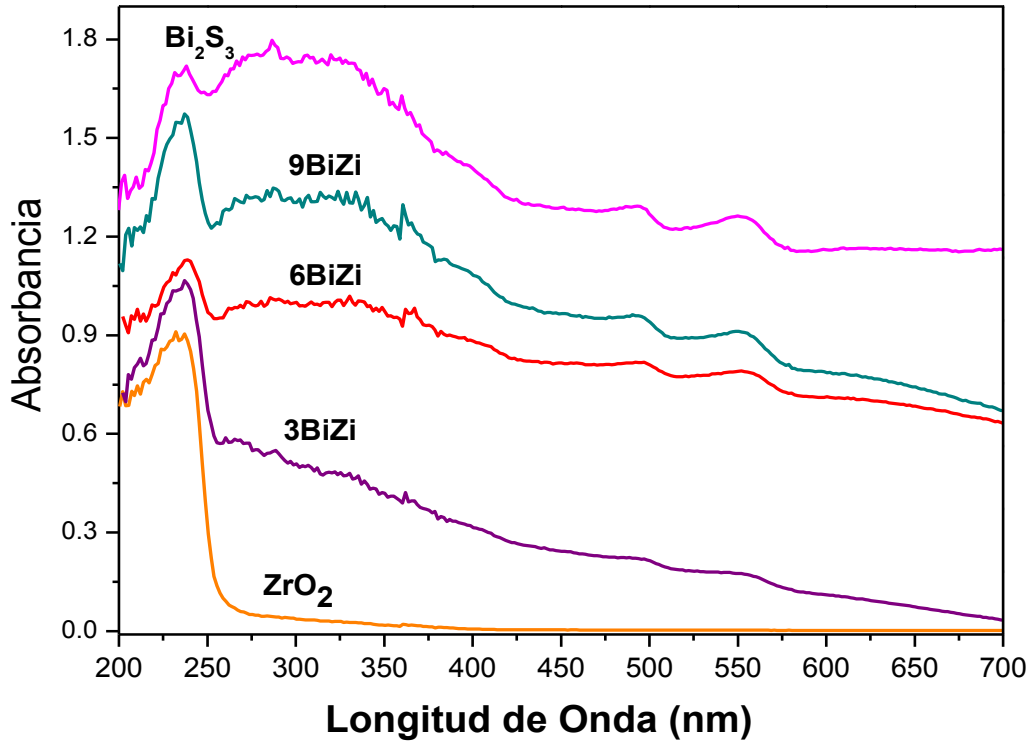


Figura 3.21. Espectro de absorción UV-Vis de materiales ZrO_2, Bi_2S_3 y Bi_2S_3/ZrO_2.

La representación de Tauc se empleó para estimar los valores de Eg. Los fotocatalizadores 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi presentan un valor de Eg = 3.9 eV, 3.6 eV y 3.55 eV respectivamente (Fig. 3.22).

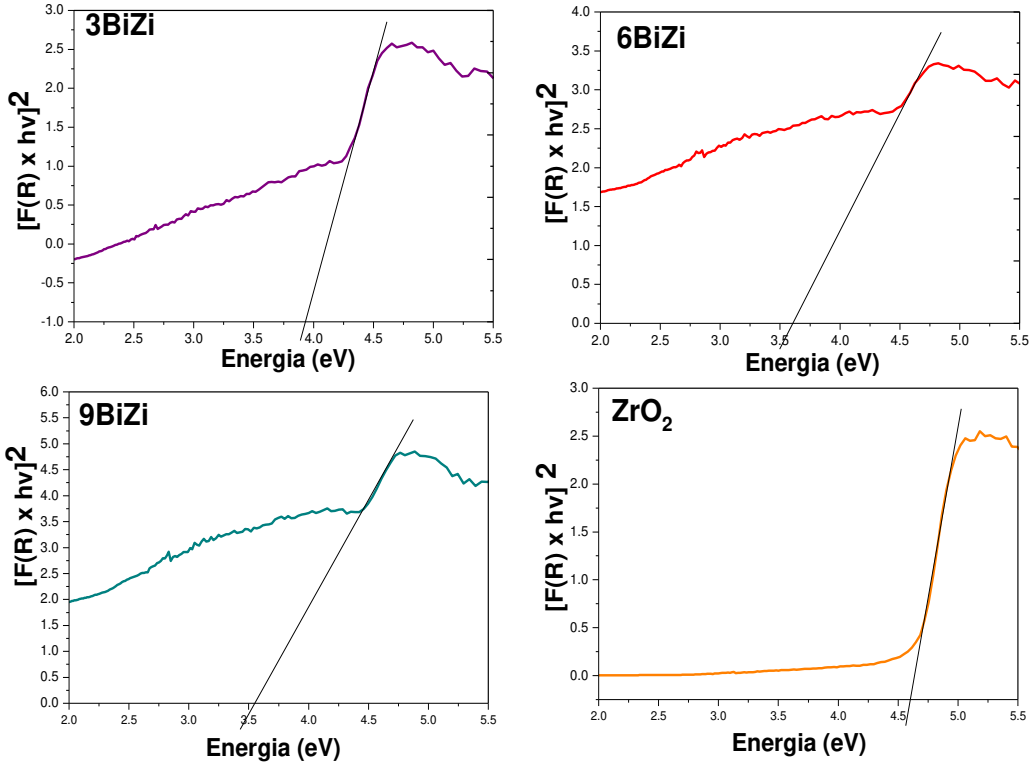


Figura 3.22. Representación de Tauc para la determinación del band gap óptico de 3BiZi, 6BiZi, 9BiZi y ZrO_2

Fotoluminiscencia: La fotoluminiscencia se puede utilizar para investigar los procesos de migración, transferencia y recombinación de pares de electrones/hueco fotogenerados en semiconductores [136]. La intensidad de fotoluminiscencia y la actividad fotocatalítica tienen una fuerte correlación.

La baja intensidad de fotoluminiscencia sugiere la disminución en el proceso de recombinación de electrones, lo que resulta en una mayor actividad fotocatalítica. Los espectros fotoluminiscencia de ZrO_2, 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi se muestran en la figura 3.23. Se observa una disminución en la intensidad de fotoluminiscencia en el siguiente orden: ZrO_2> 9BiZi> 3BiZi> 6BiZi.

La intensidad de emisión de 6BiZi fue significativamente menor que la obtenida para el soporte puro de ZrO_2, lo que sugiere que la velocidad de recombinación de los portadores de carga fotogenerados fue parcialmente inhibida.

El depósito de Bi_2S_3 sobre ZrO_2 fue beneficioso para lograr una separación efectiva de los portadores de carga fotogenerados y un aumento en la vida útil del portador de carga [137, 138].

Estos resultados pueden indicar que el proceso de recombinación de electrón/hueco se reducen debido a una posible hetero-unión formada entre los materiales Bi_2S_3/ZrO_2. Las intensidades más fuertes de los espectros de emisión de fotoluminiscencia a menudo son indicativos de una velocidad de recombinación más rápida de los portadores de carga fotogenerados, como en el caso del ZrO_2. El resultado revela que la dispersión de Bi_2S_3 en la superficie del ZrO_2 podría reducir efectivamente la recombinación de los portadores de carga fotogenerados.

El ZrO_2 puro presenta una amplia banda de emisión asimétrica centrada en alrededor de 440nm. La banda de emisión ya fue reportada en la literatura, y generalmente asignada a la recombinación radiactiva de los huecos fotogenerados con electrones ocupando vacantes de oxígeno [139-141].

En el caso de las muestras 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi hay una supresión evidente de la intensidad de fotoluminiscencia, lo que indica una menor cantidad de defectos de intervalo dentro de la banda y, por lo tanto, una velocidad de recombinación par electrón/hueco inferior.

El fotocatalizador 3BiZi muestra una intensidad de fotoluminiscencia menor que la del ZrO_2 pero mayor que la del fotocatalizador 6BiZi probablemente por que absorbe más energía durante la excitación debido a su intervalo de banda inferior (presencia de Bi_2S_3 bien dispersa)

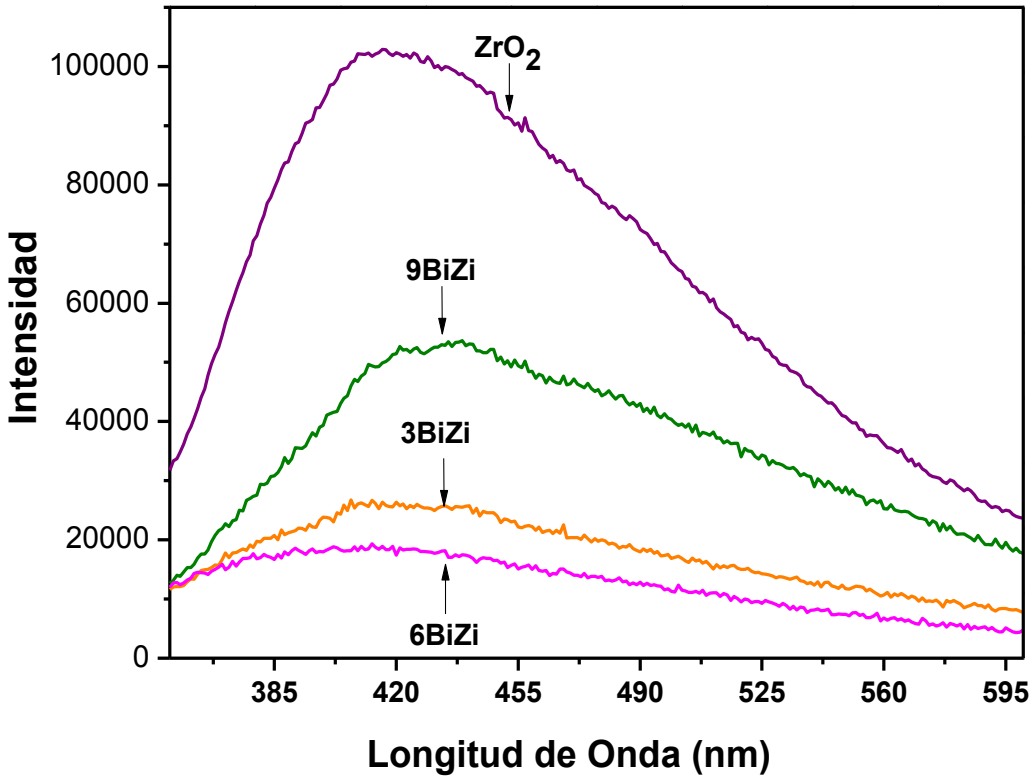


Figura 3.23 Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores ZrO_2 y 3BiZi, 6BiZi y 9BiZi.

Actividad fotocatalítica-Producción de H_2. Las Figura 3.24 muestran los perfiles de producción de H_2 para los fotocatalizadores ZrO_2, Bi_2S_3,3BiZi, 6BiZi y 9BiZi usando luz UV y visible. La cantidad de H_2 generada bajo luz visible muestra un máximo de 389 µmol después de 5 h de reacción para el material 6BiZi. Cuando aumenta la cantidad de Bi_2S_3, la producción de H_2 disminuye probablemente debido a un exceso de nanobarras de Bi_2S_3 que generan centros de recombinación, evitando el paso de la luz y por lo tanto disminuyendo la fotoactividad. No se detectó producción de hidrógeno para ZrO_2 bajo luz visible.

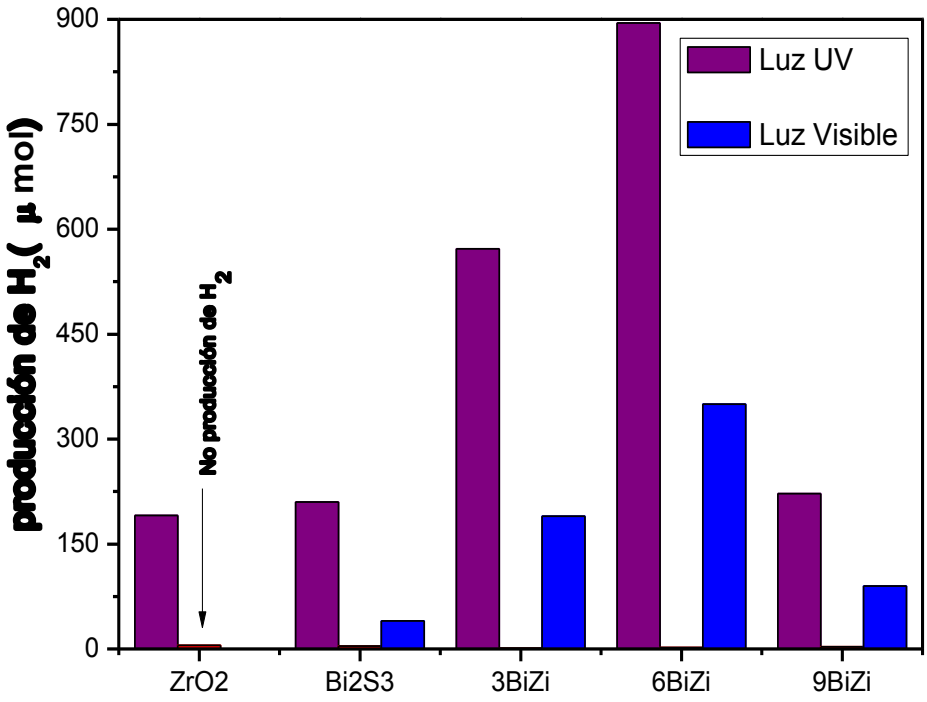


Figura 3.24 Perfil de la producción de H_2 de los fotocatalizadores ZrO_2, Bi_2S_3 6BiZi, 6BiZi y 9BiZi a 5 h de reacción bajo irradiación de luz UV y visible.

La cantidad de hidrógeno producido por el material 6BiZi bajo irradiación con luz ultravioleta fue 6 veces mayor que la obtenida para ZrO_2. Esta mejora podría atribuirse a la alta dispersión de Bi_2S_3 sobre el ZrO_2 y el espacio de banda modificado entre la banda de conducción y la banda de valencia de Bi_2S_3 con ZrO_2.

La combinación de Bi_2S_3 como cocatalizador con ZrO_2 presenta una amplia absorción de luz visible y el soporte de ZrO_2 con su potencial redox aporta ventajas para el fotocatalizador, el nivel de energía generado entre los dos semiconductores puede proporcionar una manera de mejorar la separación de cargas fotogeneradas.

De acuerdo con los espectros fotoluminiscencia, el fotocatalizador 6BiZi exhibió la recombinación de carga más baja, mejorando la actividad fotocatalítica.

Para evaluar la estabilidad de los fotocatalizadores, se realizaron pruebas bajo irradiación UV e irradiación de luz visible (Fig. 3.25) para el fotocatalizador más activo, donde la fotoactividad para la producción de hidrógeno no se vio afectada después de 4 ciclos de irradiación de 20 horas, lo que indica que estos materiales son estables y pueden reutilizarse después de varios ciclos para la producción de hidrógeno.

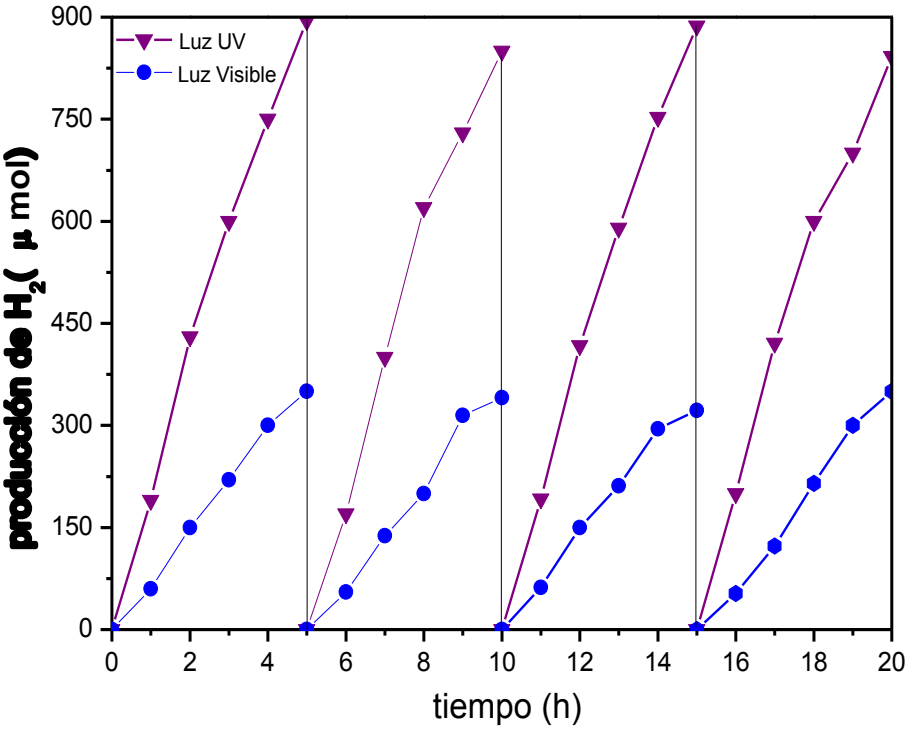


Figura 3.25 Estabilidad fotocatalítica del fotocatalizador 6BiZi para la producción de H_2 a cuatro ciclos de reacción de 5 horas bajo irradiación UV y visible.

La cantidad de H_2 fue generada linealmente en función del tiempo de irradiación, lo que indica que este material es estable al proceso de fotocorrosión. Después de estos ciclos de reacción fotocatalítica, los sólidos fueron recuperados y analizados por la técnica de difracción de rayos-X para determinar la estructura cristalina y estabilidad a la fotocorrosión.

Los patrones de DRX fueron recolectados y se presentan en la figura 3.26, donde se ilustra que la estructura cristalina no ha sufrido ninguna modificación y no se ha detectado fotocorrosión en el período de funcionamiento.

La alta estabilidad podría atribuirse a un mejor acoplamiento entre los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2, lo que mejoró la separación de carga.

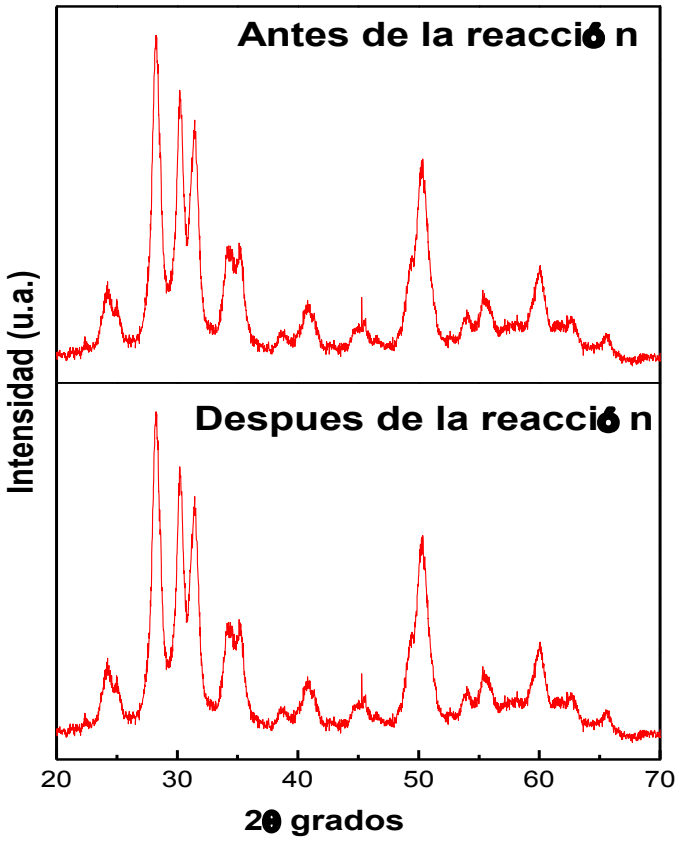


Figura 3.26 Patrones de difracción de rayos X del fotocatalizador 6BiZi antes y después de los ciclos de reacción.

Mecanismo de reacción:

El mecanismo propuesto para la producción de H_2 en los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2 podría interpretarse que cuando el fotocatalizador es irradiado por la luz, los electrones y los huecos fotogenerados se transfieren a la superficie para reaccionar con los reactivos adsorbidos.

La dirección de migración de los portadores de carga fotogenerados depende de la posición del borde de la banda del semiconductor. Las posiciones de banda de las muestras se pueden calcular mediante la fórmula empírica [142, 143]:

$$EBV = X\text{-}E^{e} + 0.5\ Eg \quad (1)$$

$$EBC = EBV\text{-}Eg. \quad (2)$$

Donde EBV es el potencial de borde de la banda de valencia (BV), EBC es potencial de borde de la banda de conducción (BC), X es la electronegatividad del semiconductor que es la media geométrica de la electronegatividad absoluta de los átomos constituyentes, Eg es la banda prohibida y E^{e} es la energía de los electrones libres en la escala de hidrógeno (4.5 eV). Se calcularon las posiciones de EBC y EBV de Bi_2S_3 y ZrO_2. El esquema 3 muestra un diagrama esquemático de la transferencia electrónica eficiente del fotocatalizador Bi_2S_3/ZrO_2 bajo luz UV y visible, que puede ser usado para explicar el mecanismo de producción fotocatalítica de H_2.

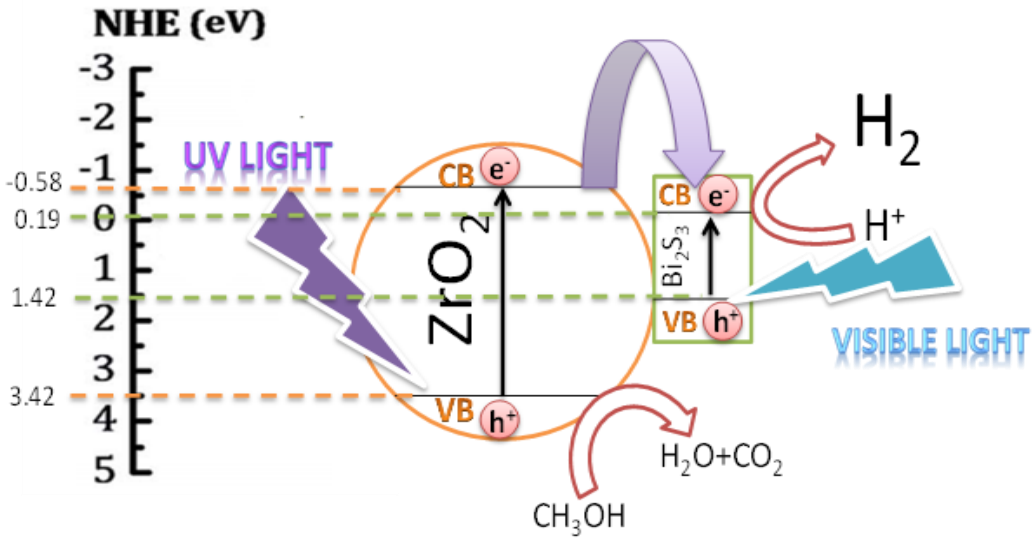
Para la producción de H_2 bajo luz ultravioleta, el ZrO_2 se excita para propiciar la separación de carga y la migración de electrones a su superficie y luego ser transferidos al Bi_2S_3, ya que el borde de la banda de conducción de ZrO_2 es más alto que el Bi_2S_3. Los electrones fotogenerados en la banda de conducción (BC) del ZrO_2 son transferidos a la banda de conducción de Bi_2S_3. Al mismo tiempo los huecos restantes se eliminan mediante la oxidación de reactivos de sacrificio, presentes en la solución, metanol en nuestro caso.

Para la producción fotocatalítica de H_2 bajo la luz visible: La incorporación de Bi_2S_3 con un adecuado contenido tuvo un efecto positivo en la actividad fotocatalítica de H_2. Cuando el fotocatalizador 6BiZi es irradiado con luz visible, el hidrógeno es generado por las nanobarras de Bi_2S_3 debido a su fuerte absorción en la luz visible, en este caso el ZrO_2 actúa para ayudar a dispersar e incrementar el área de superficie, estableciendo una buena estructura mesoporosa; este material presentó un menor tamaño de cristal que en consecuencia, mejoró la producción fotocatalítica de H_2 [144] .

El tamaño de cristalito medido para los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2 presenta el tamaño óptimo para llevar a cabo reacciones de reducción. Si el tamaño de cristal es pequeño, el tiempo de migración de los portadores de carga fotoinducidos desde el interior a la superficie lleva mucho menos tiempo. Por lo tanto, los portadores de carga fotoinducidos pueden tener muchas posibilidades de alcanzar la superficie antes de la recombinación y ser capturados para iniciar la reacción de reducción del agua

De igual manera se podría pensar que la actividad fotocatalitica podría deberse a que el ZrO_2 evita en gran manera, la aglomeración de las partículas semiconductoras que evitan la recombinación par electrón/hueco favoreciendo la dispersión. Por lo tanto, los sitios activos del Bi_2S_3 tienen un buen contacto con el ZrO_2 facilitando la separación de carga y evitando la generación de sitios de recombinación [145]

La morfología y el tamaño de los agregados pueden afectar las propiedades de dispersión de luz (tamaño de cristal)[76]. La integridad estructural del fotocatalizador 6BiZi es relativamente alta, y es favorable para mejorar la fotorreacción y facilitar más pares electrón-hueco en la interfaz bajo irradiación con luz visible.



Esquema 3 Mecanismo propuesto para la activación fotocatalítica del fotocatalizador Bi_2S_3/ZrO_2 en presencia de luz UV y luz visible.

El semiconductor Bi_2S_3 absorbe fotones de mayor energía que la energía de banda prohibida, generando electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia provocan reacciones químicas superficiales.

Sin embargo, el ZrO_2 no permite la absorción de la luz visible. Basado en tal escenario, se deduce que el ZrO_2 no toma parte en el proceso de transferencia de carga, aunque está informado en la bibliografía que forma parte en la oxidación del metanol [146].

Por lo tanto, es razonable concluir que bajo luz visible, la reacción tiene lugar en el Bi_2S_3, la introducción de ZrO_2 como soporte, parece tener efecto en la actividad como supresor de defectos superficiales [94].

La producción fotocatalitica de H_2 de los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2 se midió bajo irradiación con luz visible, cuando la reacción se llevó a cabo en solución acuosa que incluyen agentes reductores fácilmente oxidables, es decir metanol, los huecos fotogenerados oxidan irreversiblemente metanol en lugar de agua. Esto hace que el fotocatalizador sea rico en electrones, lo que mejora el proceso de evolución de hidrogeno [147, 148].

La actividad aumentada del ZrO_2 modificado con Bi_2S_3 hacia la generación de hidrógeno se puede explicar por la absorción eficiente de la luz, el tamaño de cristal, el área superficial elevada y la mesoporosidad. En el presente trabajo el fotocatalizador 6BiZi posee el menor tamaño de cristal y una mayor área superficial, lo que podría conducir a una mayor producción de H_2. Si el tamaño de cristal es pequeño, el tiempo de migración de los portadores de carga fotoinducidos desde el interior a la superficie lleva mucho menos tiempo. Por lo tanto, los portadores de carga fotoinducidos pueden tener muchas posibilidades de alcanzar la superficie antes de la recombinación y ser capturados para iniciar la reacción de reducción del agua[149]. Las propiedades texturales revelaron un sustrato mesoporoso y un alto volumen de poro que conduce a un área de superficie más alto, Con el aumento en el área de superficie del fotocatalizador, la interacción de las especies que reaccionan (agua, metanol) y el fotocatalizador será más alta y conducirá a mayor producción de H_2.

Conclusiones

Conclusiones

- El método de síntesis de los fotocatalizadores influye en gran medida en las propiedades ópticas, estructurales y texturales que resultan óptimas para su empleo en la generación fotocatalítica de H_2.
- Los fotocatalizadores 3BiTi, 6BiTi y 9BiTi son mesoporosos, logrando incrementar el área superficial especifica comparado con el TiO_2. lo que resulta en aumento en la rugosidad de los fotocatalizadores, la que podría favorecer el contacto del fotocatalizador entre las fases de Bi_2S_3 y el TiO_2.
- El método de síntesis asegura la formación de una hetero-unión entre las nanobarras de Bi_2S_3 y nanopartículas de TiO_2, existiendo un contacto íntimo entre los semiconductores, que contribuye a la producción fotocatalitica de hidrógeno, ya que la diferencia en la estructura de bandas de los semiconductores favorece los procesos de separación de cargas.
- El depósito de Bi_2S_3 / TiO_2 promovió la formación de sólidos con tamaño de cristalito entre 15-19 nm, el efecto de cristales de menor tamaño facilita la transferencia de carga superficial, disminuyendo de esta manera el proceso de recombinación de los portadores de carga.
- El fotocatalizador 6BiTi obtuvo una mayor producción de H_2. Esta mejora se podría atribuir a la transferencia de portadores de carga en los semiconductores Bi_2S_3/TiO_2 reduciendo la recombinación electrón-hueco.
- El fotocatalizador 6BiTi fue estable y reutilizable después de tres ciclos de reacción fotocatalítica. El uso de metanol como captador de huecos permitió la estabilidad del fotocatalizador evitando la fotocorrosión.

- La actividad fotocatalítica nos sugiere que tanto el contenido Bi_2S_3, el área superficial específica, el tamaño de cristal, la hetero-unión de los semiconductores y energía de banda prohibida; tienen una relación importante en la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Con relación a la actividad fotocatalitica de Bi_2S_3 / ZrO_2:

- Los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2 sintetizados por el método solvotermal muestran actividad fotocatalitica, poseen homogeneidad, dispersión, así como mayor cristalinidad.
- Las propiedades texturales revelaron un sustrato mesoporoso, que conduce a un área superficial especifica alta, lo que provoca una interacción de las especies que reaccionan (agua, metanol) y el fotocatalizador será más alta y conducirá a una mayor producción de H_2
- La actividad fotocatalitica de 6BiZi indica que la estructura tetragonal del ZrO_2 podría tomar parte en su fotoactividad aumentada
- El tamaño de cristal medido para los fotocatalizadores Bi_2S_3/ZrO_2 es pequeño y esto permite que el tiempo de migración de los portadores de carga desde el interior de la superficie lleve mucho menos tiempo. Por lo tanto, los portadores de carga pueden tener muchas posibilidades de alcanzar la superficie antes de la recombinación y ser capturados para iniciar la reacción de reducción del agua
- El ZrO_2 evita en gran manera, la aglomeración de las partículas semiconductoras que evitan la recombinación par e-/h+ favoreciendo la dispersión. Por lo tanto, los sitios activos del Bi_2S_3 tienen un buen contacto con el ZrO_2 facilitando la separación de carga y evitando la generación de sitios de recombinación.

- Bajo la luz visible, el ZrO_2 no forma parte del proceso y la reacción tiene lugar en el Bi_2S_3, la introducción de ZrO_2 como soporte, parece tener efecto en la actividad fotocatalitica como supresor de defectos superficiales.
- La incorporación de Bi_2S_3 con un adecuado contenido tuvo un efecto positivo en la actividad fotocatalítica de H_2

Perspectivas

- En el presente trabajo se describen aspectos importantes relacionados con la mejora en la síntesis de materiales vía solvotermal, que dan paso a la estabilidad del material y a su posible hetero-unión, que anteriormente en la bibliografía no se habían publicado, Bajo estas circunstancias se da paso una nueva exploración en tiempos de formación para lograr un material altamente activo en las reacciones de producción de H_2.
- Con el método de síntesis también se podrían formar sulfuro de Indio (In_2S_3) Sulfuro de molibdeno (MoS_2) soportados in-situ en óxidos mixtos, que según la literatura podrían funcionan en la producción fotocatalitica de H_2 .
- Por otra parte, resulta interesante el estudio de reciclaje fotocatalítico, sin necesidad de recuperar el sólido, sino adaptar una bomba de relujo que desgasifiqué el reactor y realizar de nuevo la reacción, esto con la finalidad de no perder sólido en paredes del reactor.
- Con el fin de seguir con las reacciones de reducción es posible en un futuro llevar acabo la reducción de 4 nitrofenol o reducción de cromo (VI) con los fotocatalizadores de sulfuro de bismuto.

Bibliografía

[1] Arora MK, Sinha ASK, Upadhyay SN. Effect of Dispersion and Distribution on Activity of Alumina-Supported Cadmium Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 1998;37:1310-6.

[2] Parida KM, Biswal N, Das DP, Martha S. Visible light response photocatalytic water splitting over CdS-pillared zirconium–titanium phosphate (ZTP). International Journal of Hydrogen Energy 2010;35:5262-9.

[3] Kim JY, Do JY, Park NK, Lee SJ, Hong JP, Kang MS. Photoreduction of CO2 into CH4 using Bi2S3-TiO2 double-layered dense films. Korean Journal of Chemical Engineering 2018;35:1089-98.

[4] Yu J, Xiong J, Cheng B, Liu S. Fabrication and characterization of Ag–TiO2 multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental 2005;60:211-21.

[5] Cortright RD, Davda RR, Dumesic JA. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. Nature 2002;418:964.

[6] Fujishima A and Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature (1972);238:37–9.

[7] Kanade KG, Kale BB, Baeg J-O, Lee SM, Lee CW, Moon S-J, et al. Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. Materials Chemistry and Physics 2007;102:98-104.

[8] Rodriguez-Padron D, Puente-Santiago AR, Caballero A, Balu AM, Romero AA, Luque R. Highly efficient direct oxygen electro-reduction by partially unfolded laccases immobilized on waste-derived magnetically separable nanoparticles. Nanoscale, 2018,10, 3961-3968

[9] Liu Z, Bai H, Xu S, Sun DD. Hierarchical CuO/ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation. International Journal of Hydrogen Energy 2011;36:13473-80.

[10] Ni M, Leung MKH, Leung D, Sumathy K. A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO2 for Hydrogen Production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2007;11:401-425

[11] Nada AA, Barakat MH, Hamed HA, Mohamed NR, Veziroglu TN. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO2 photocatalysts. International Journal of Hydrogen Energy 2005;30:687-91

[12] Wu N-L, Lee M-S. Enhanced TiO2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. International Journal of Hydrogen Energy 2004;29:1601-5.

[13] Lakshminarasimhan N, Kim W, Choi W. Lakshminarasimhan N, Kim W, Choi W. Effect of the Agglomerated State on the Photocatalytic Hydrogen Production with in Situ Agglomeration of Colloidal TiO2 Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C 2008;112:20451-7.

[14] Ding Z, Lu GQ, Greenfield PF. Role of the Crystallite Phase of TiO2 in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. The Journal of Physical Chemistry B 2000;104:4815-20.

[15] Huang Y, Zheng Z, Ai Z, Zhang L, Fan X, Zou Z. Core–Shell Microspherical Ti1-xZrxO2 Solid Solution Photocatalysts Directly from Ultrasonic Spray Pyrolysis. The Journal of Physical Chemistry B 2006;110:19323-8.

[16] Ou Y, Lin J, Fang S, Liao D. Study on the preparation of ultrafine mesoporous TiO2 with controllable crystalline phase and its photocatalytic activities. Catalysis Communications 2007;8:936-40.

[17] Selvam NCS, Manikandan A, Kennedy LJ, Vijaya JJ. Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO2) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties. Journal of Colloid and Interface Science 2013;389:91-8.

[18] Botta SG, Navío JA, Hidalgo MaC, Restrepo GM, Litter MI. Photocatalytic properties of ZrO2 and Fe/ZrO2 semiconductors prepared by a sol–gel technique. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1999;129:89-99.

[19] Sayama K, Arakawa H. Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst. The Journal of Physical Chemistry 1993;97:531-3.

[20] Vangala RR DWaJS. Photocatalytic Water Splitting over ZrO2 prepared by precipitation method. Korean Journal of Chemical Engineering 2003;20:1026-9.

[21] Hussein AM, Shende RV. Enhanced hydrogen generation using ZrO2-modified coupled ZnO/TiO2 nanocomposites in the absence of noble metal co-catalyst. International Journal of Hydrogen Energy 2014;39:5557-68

[22] Wang Q, Yun G, Bai Y, An N, Chen Y, Wang R, et al. CuS, NiS as co-catalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution over TiO2. International Journal of Hydrogen Energy 2014;39:13421-8.

[23] Jang JS, Li W, Oh SH, Lee JS. Fabrication of CdS/TiO2 nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H2S solution under visible light. Chemical Physics Letters 2006;425:278-82.

[24] Park H, Choi W, Hoffmann MR. Effects of the preparation method of the ternary CdS/TiO2/Pt hybrid photocatalysts on visible light-induced hydrogen production. Journal of Materials Chemistry 2008;18:2379-85.

[25] García Mendoza C, Oros-Ruiz S, Hernández-Gordillo A, López R, Jácome-Acatitla G, Calderón H A, et al. Suitable preparation of Bi2S3 nanorods –TiO2 heterojunction semiconductors with improved photocatalytic hydrogen production from water/methanol decomposition. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 2016;91:2198-204.

[26] Yao X, Liu T, Liu X, Lu L. Loading of CdS nanoparticles on the (101) surface of elongated TiO2 nanocrystals for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. Chemical Engineering Journal 2014;255:28-39.

[27] Huang Y, Xie G, Chen S, Gao S. Preparation and photocatalytic activity of Sb2S3/Bi2S3 doped TiO2 from complex precursor via gel–hydrothermal treatment. Journal of Solid State Chemistry 2011;184:502-8.

[28] Brahimi R, Bessekhouad Y, Bouguelia A, Trari M. Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi2S3/TiO2. Catalysis Today 2007;122:62-5.

[29] Kim J, Kang M. High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi2S3-loaded TiO2 composites system. International Journal of Hydrogen Energy 2012;37:8249-56.

[30] Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. Synergetic Effect of MoS2 and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H2 Production Activity of TiO2 Nanoparticles. Journal of the American Chemical Society 2012;134:6575-8.

[31] Im Y, Kang S, Kim KM, Ju T, Han GB, Park N-K, et al. Dynamic Hydrogen Production from Methanol/Water Photo-Splitting Using Core@Shell-Structured CuS@TiO2 Catalyst Wrapped by High Concentrated TiO2 Particles. International Journal of Photoenergy 2013;2013:10.

[32] Wang Q, An N, Bai Y, Hang H, Li J, Lu X, et al. High photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution using the photocatalysts CuS/TiO2. International Journal of Hydrogen Energy 2013;38:10739-45.

[33] Villa Gómez K., Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatálisis heterogénea Universidad de Barcelona 2013.

[34] Kim J, Do JY, Park N-K, Lee SJ, Hong J-P, Kang M. Photoreduction of CO2 into CH4 using Bi2S3-TiO2 double-layered dense films. Korean Journal of Chemical Engineering 2018;35:1089-98.

[35] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 1972;238:37.

[36] Herrmann JM, Duchamp C, Karkmaz M, Hoai BT, Lachheb H, Puzenat E, et al. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. Journal of Hazardous Materials 2007;146:624-9.

[37] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2007;11:401-25.

[38] Navarro RM, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Álvarez-Galván MC, Fierro JLG. Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development. In: de Lasa HI, Serrano Rosales B, editors. Advances in Chemical Engineering: Academic Press; 2009. p. 111-43.

[39] Rodríguez J C, Solís R J. Estrada J, Blesa W M A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Perú, 2005.

[40] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2011;12:237-68.

[41] A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, TiO2 Photocatalysis: fundamentals and applications, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).

[42] T. Sakata y T. Kawai Pwsp, chapter 10 in Energy resources trought photochemistry and Catalysis ed. Michael Gratzel, Academic Press Inc, USA, (1983).

[43] Henderson MA. A surface science perspective on TiO2 photocatalysis. Surface Science Reports 2011;66:185-297.

[44] Nowotny J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance. Energy & Environmental Science 2008;1:565-72.

[45] Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO2 photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports 2008;63:515-82.

[46] Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental 2012;125:331-49.

[47] Ohtani B. Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review,*Catalysts* 2013, *3*(4), 942-953.

[48] Connelly KA, Idriss H. The photoreaction of TiO_2 and Au/TiO_2 single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables. Green Chemistry 2012;14:260-80.

[49] Hernandez-Alonso MD, Fresno F, Suarez S, Coronado JM. Development of alternative photocatalysts to TiO2: Challenges and opportunities. Energy & Environmental Science 2009;2:1231-57.

[50] R.J. Candal SAB, M.A. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica. . Red CYTED VIII-G 2001; Buenos Aires, .

[51] Ward DA, Ko EI. Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels. Chemistry of Materials 1993;5:956-69.

[52] Ali Inmran Vaizogullar ABaM. Synthesis of ZrO2 and ZrO2/SiO2 particles and photocatalytic degradation of methylene blue. Indian Journal of Chemistry; 54A:1434-1439.

[53] Ali Inmran Vaizogullar ABaM. Synthesis of ZrO2 and ZrO2/SiO2 particles and photocatalytic degradation of methylene blue Indian Journal of Chemistry;54A:1434-9.

[54] Wang X, Zhai B, Yang M, Han W, Shao X. ZrO2/CeO2 nanocomposite: Two step synthesis, microstructure, and visible-light photocatalytic activity. Materials Letters 2013;112:90-3.

[55]Sohair Abd El Hakam SME-D, Salah Fawzy, Shawky Mohamed Hassan. Structural, Photocatalytic and Antibacterial Activity of ZnO and ZrO2 Doped ZnO Nanoparticles. International Journal of Science and Research (IJSR)2012;3:779-87.

[56] Shu Z, Jiao X, Chen D. Hydrothermal synthesis and selective photocatalytic properties of tetragonal star-like ZrO2 nanostructures. CrystEngComm 2013;15:4288-94.

[57] Kadi MW, Mohamed RM. Enhanced Photocatalytic Activity of ZrO2-SiO2Nanoparticles by Platinum Doping. International Journal of Photoenergy 2013;2013:1-7.

[58] Karunakaran C, Senthilvelan S. Photocatalysis with ZrO2: oxidation of aniline. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005;233:1-8.

[59] Schmidt PW. Collimation corrections in small angle X-ray scattering. Acta Crystallographica 1965;19:938-42.

[60] Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. Journal of the American Ceramic Society 2000;83:461-87.

[61] N Navío, Hidalgo, Colón G, Botta SG, Litter MI. Preparation and Physicochemical Properties of ZrO2 and Fe/ZrO2 Prepared by a Sol−Gel Technique. Langmuir 2001;17:202-10.

[62] Arakawa KSaH. Photocatalytic Decomposition of Water and Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide over ZrOz Catalyst. The Journal of Physical Chemistry 1993; 97:531-3.

[63] Kazuhiro Sayarna HA. Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a Zr02 catalyst Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1996;94 67-76.

[64] Polisetti S, Deshpande PA, Madras G. Photocatalytic Activity of Combustion Synthesized ZrO_2 and ZrO2–TiO2 Mixed Oxides. Industrial & Engineering Chemistry Research 2011;50:12915-24.

[65] Namita Sahu MKA, S. N. Upadhyay and A. S. K. Sinha. Phase Transformation and Activity of Cadmium Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water: Role of Adsorbed Ammonia on Cadmium Sulfate Precursor. Ind Eng Chem Res 1998;37 4682-8.

[66] Amara M, Arous O, Smail F, Kerdjoudj H, Trari M, Bouguelia A. An assembled poly-4-vinyl pyridine and cellulose triacetate membrane and Bi2S3 electrode for photoelectrochemical diffusion of metallic ions. J Hazard Mater 2009;169:195-202.

[67] Zeynali H, Behnam Mousavi S, Hosseinpour-Mashkani SM. Synthesis and characterization of Bi/Bi2S3 nanocomposite through polyol method and its photovoltaic applications. Materials Letters 2015;144:65-8.

[68] Zhou X, Shi H, Zhang B, Fu X, Jiao K. Facile synthesis and electrochemical application of surface-modified Bi2S3 urchin-like nano-spheres at room temperature. Materials Letters 2008;62:3201-4.

[69] Vadivel S, Naveen AN, Kamalakannan VP, Cao P, Balasubramanian N. Facile large scale synthesis of Bi2S3 nano rods–graphene composite for photocatalytic photoelectrochemical and supercapacitor application. Applied Surface Science 2015;351:635-45.

[70] Motlan, Zhu G, Drozdowicz-Tomsia K, McBean K, Phillips MR, Goldys EM. Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal synthesis. Optical Materials 2007;29:1579-83.

[71] Gerasimos Konstantatos LL, Jiang Tang, and Edward H. Sargent. Sensitive Solution-Processed Bi2S3 Nanocrystalline Photodetectors. NANO LETTERS 2008; 8:4002-6.

[72] Liao H-C, Wu M-C, Jao M-H, Chuang C-M, Chen Y-F, Su W-F. Synthesis, optical and photovoltaic properties of bismuth sulfide nanorods. CrystEngComm 2012;14:3645.

[73] Wu T, Zhou X, Zhang H, Zhong X. Bi2S3 nanostructures: A new photocatalyst. Nano Research 2010;3:379-86.

[74] Bessekhouad Y, Mohammedi M, Trari M. Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi2S3 catalyst. Solar Energy Materials and Solar Cells 2002;73:339-50.

[75] Rabin O, Manuel Perez J, Grimm J, Wojtkiewicz G, Weissleder R. An X-ray computed tomography imaging agent based on long-circulating bismuth sulphide nanoparticles. Nature Materials 2006;5:118.

[76] Maira AJ, Yeung KL, Lee CY, Yue PL, Chan CK. Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO2 Catalysts. Journal of Catalysis 2000;192:185-96.

[77] Zhang B, Ye X, Hou W, Zhao Y, Xie Y. Biomolecule-Assisted Synthesis and Electrochemical Hydrogen Storage of Bi2S3 Flowerlike Patterns with Well-Aligned Nanorods. The Journal of Physical Chemistry B 2006;110:8978-85.

[78] Li L, Sun N, Huang Y, Qin Y, Zhao N, Gao J, et al. Topotactic Transformation of Single-Crystalline Precursor Discs into Disc-Like Bi2S3Nanorod Networks. Advanced Functional Materials 2008;18:1194-201.

[79] Cao XYaC. Yu X, Cao C. Photoresponse and Field-Emission Properties of Bismuth Sulfide Nanoflowers. Crystal Growth & Design 2008;8:3951-5.

[80] Raul Suarez PKNaPVK. Photoelectrochemical Behavior of Bi2S3 Nanoclusters and Nanostructured Thin Films. Langmuir, 1998,; 143236–41

[81] Brady G CHaVJ. Materials Handbook. Mcgraw-Hill Handbooks;15th Ed:pp. 119.

[82] Luo S, Chai F, Zhang L, Wang C, Li L, Liu X, et al. Facile and fast synthesis of urchin-shaped Fe3O4@Bi2S3 core-shell hierarchical structures and their magnetically recyclable photocatalytic activity. Journal of Materials Chemistry 2012;22:4832.

[83] Chen L, He J, Yuan Q, Liu Y, Au C-T, Yin S-F. Environmentally benign synthesis of branched Bi2O3-Bi2S3 photocatalysts by an etching and re-growth method. Journal of Materials Chemistry A 2015;3:1096-102.

[84] Fang Z, Liu Y, Fan Y, Ni Y, Wei X, Tang K, et al. Epitaxial Growth of CdS Nanoparticle on Bi2S3Nanowire and Photocatalytic Application of the Heterostructure. The Journal of Physical Chemistry C 2011;115:13968-76.

[85] Yong Xu Martin A.A. Schoonen.The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals American Mineralogist 2000; 85:543–56

[86] Jeyalakshmi V, Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. R. and Viswanathan, B. Titania basedcatalysts for photoreduction of carbon dioxide: Role of modifiers. Indian Journal of Chemistry 2012;51A: 1263–83

[87] Kumar SG, Devi LG. Review on Modified TiO2 Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. The Journal of Physical Chemistry A 2011;115:13211-41.

[88] Ikuma Y, Bessho H. Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO2 photocatalyst. International Journal of Hydrogen Energy 2007;32:2689-92.

[89] Tu W, Zhou Y, Zou Z. Photocatalytic Conversion of CO2 into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects. Advanced Materials 2014;26:4607-26.

[90] Kumar P, Sharma P, Shrivastav R, Dass S, Satsangi VR. Electrodeposited zirconium-doped α-Fe2O3 thin film for photoelectrochemical water splitting. International Journal of Hydrogen Energy 2011;36:2777-84.

[91] Yamauchi M, Abe R, Tsukuda T, Kato K, Takata M. Highly Selective Ammonia Synthesis from Nitrate with Photocatalytically Generated Hydrogen on CuPd/TiO2. Journal of the American Chemical Society 2011;133:1150-2.

[92] Zhao D, Yang C-F. Recent advances in the TiO2/CdS nanocomposite used for photocatalytic hydrogen production and quantum-dot-sensitized solar cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2016;54:1048-59.

[93] Sasikala R, Shirole AR, Sudarsan V, Girija KG, Rao R, Sudakar C, et al. Improved photocatalytic activity of indium doped cadmium sulfide dispersed on zirconia. Journal of Materials Chemistry 2011;21:16566-73.

[94] Kazuhiko M, Hiroaki T, Kentaro K, Masanobu H, Masashi T, Kazunari D. Surface Modification of TaON with Monoclinic ZrO2 to Produce a Composite Photocatalyst with Enhanced Hydrogen Evolution Activity under Visible Light. Bulletin of the Chemical Society of Japan 2008;81:927-37.

[95] Prabhakar Vattikuti SV, Byon C, Reddy CV. ZrO2/MoS2 heterojunction photocatalysts for efficient photocatalytic degradation of methyl orange. Electronic Materials Letters 2016;12:812-23.

[96] Barrera MC, Viniegra M, Escobar J, Vrinat M, de los Reyes JA, Murrieta F, et al. Highly active MoS2 on wide-pore ZrO2–TiO2 mixed oxides. Catalysis Today 2004;98:131-9.

[97] Gurushantha K, Anantharaju KS, Renuka L, Sharma SC, Nagaswarupa HP, Prashantha SC, et al. New green synthesized reduced graphene oxide–ZrO2 composite as high performance photocatalyst under sunlight. RSC Advances 2017;7:12690-703.

[98] S. aghabeygi ZS, N. molahasani. enhanced photocatalytic property of nano-Zro2-sno2 nps for photodegradation of an azo dye. digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 2017;vol. 12: 81 - 9.

[99] Ciesielczyk F, Szczekocka W, Siwińska-Stefańska K, Piasecki A, Paukszta D, Jesionowski T. Evaluation of the photocatalytic ability of a sol-gel-derived MgO-ZrO2 oxide material. Open Chemistry 2017;15.

[100] Rehman S, Ullah R, Butt AM, Gohar N D. Strategies of making TiO2 and ZnO visible light active. Journal of Hazardous Materials 2009;170:560-9.

[101] Xu Q, Feng J, Li L, Xiao Q, Wang J. Hollow ZnFe2O4/TiO2 composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst. Journal of Alloys and Compounds 2015;641:110-8.

[102] Long L-L, Zhang A-Y, Huang Y-X, Zhang X, Yu H-Q. A robust cocatalyst Pd4S uniformly anchored onto Bi2S3nanorods for enhanced visible light photocatalysis. J Mater Chem A 2015;3:4301-6.

[103] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 1972;238:37

[104] Alexia Patsoura DIKaXEV. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. Catalysis Today 2007;124:94-102

[105] Puangpetch T, Sreethawong T, Yoshikawa S, Chavadej S. Hydrogen production from photocatalytic water splitting over mesoporous-assembled SrTiO3 nanocrystal-based photocatalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2009;312:97-106.

[106] Chen J ODF, Rulkens W H, Bruning H. Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide. Water Research 1999;33:1173-80.

[107] Santos V ZM, Bergmann CP and Hohemberger JM. Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructuredzirconia powder obtained by sol–gel process. Reviews on Advanced Materials Science (2008); 17:62-70.

[108] Mittal V. MNB. Introduction to Microscopy Techniques. En Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization. Engineering Materials Berlin Heidelberg, Springer (2012),:(pp 3-9).

[109] K. S. W. Sing. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.* **54**, 2201 (1982)

[110] S. J. Gregg A, K. S. W. Sing, Author and H. W. Salzberg, . Adsorption Surface Area and Porosity. Academic pres Inc. 1995.

[111] Murphy AB. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. Solar Energy Materials and Solar Cells 2007;91:1326-37.

[112] López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO2: a comparative study. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2011;61:1-7.

[113] López R, Gómez R, Llanos ME. Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol–gel catalysts. Catalysis Today 2009;148:103-8.

[114] Y. Yu MCs, Berlin. Fundamentals of Semiconductors. springer, Berlin (1995). :pp.348.

[115] Liqiang J, Yichun Q, Baiqi W, Shudan L, Baojiang J, Libin Y, et al. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. Solar Energy Materials and Solar Cells 2006;90:1773-87.

[116] Sing KSWE, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl Chem 1985 57: 603–19.

[117] Z. Ding GQL, * and P. F. Greenfield. Role of the Crystallite Phase of TiO2 in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. J Phys Chem B 2000 104:4815-20.

[118] Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV. Bi2S3/TiO2 and CdS/TiO2 heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004;163:569-80.

[119] Seman SHWaJA. Optical Transmission Through Multilayered Structures. APPLIED OPTICS 1973 Vol. 12

[120] Yu J, Qi L, Jaroniec M. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO2 Nanosheets with Exposed (001) Facets. The Journal of Physical Chemistry C 2010;114:13118-25.

[121] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO2 Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? The Journal of Physical Chemistry 1995;99:16646-54.

[122] Abazović ND, Čomor MI, Dramićanin MD, Jovanović DJ, Ahrenkiel SP, Nedeljković JM. Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO2 Particles. The Journal of Physical Chemistry B 2006;110:25366-70.

[123] Yu J, Yue L, Liu S, Huang B, Zhang X. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au–TiO2 nanocomposite microspheres. Journal of Colloid and Interface Science 2009;334:58-64.

[124] Zong X, Han J, Ma G, Yan H, Wu G, Li C. Photocatalytic H2 Evolution on CdS Loaded with WS2 as Cocatalyst under Visible Light Irradiation. The Journal of Physical Chemistry C 2011;115:12202-8.

[125] Kim J, Do JY, Park N-K, Jong Lee S, Hong J-P, Kang M. Photoreduction of CO2 into CH4 using Bi2S3-TiO2 double-layered dense films2018.

[126] Fechete I, Wang Y, Védrine JC. The past, present and future of heterogeneous catalysis. Catalysis Today 2012;189:2-27.

[127] Kambur A, Pozan GS, Boz I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO2–ZrO2 binary oxide nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental 2012;115-116:149-58

[128] Farhadi S, Sepahvand S. Na4W10O32/ZrO2 nanocomposite prepared via a sol–gel route: A novel, green and recoverable photocatalyst for reductive cleavage of azobenzenes to amines with 2-propanol. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2010;318:75-84.

[129] Vignesh K, Priyanka R, Rajarajan M, Suganthi A. Photoreduction of Cr(VI) in water using Bi2O3–ZrO2 nanocomposite under visible light irradiation. Materials Science and Engineering: B 2013;178:149-57.

[130] Qu X, Guo Y, Hu C. Preparation and heterogeneous photocatalytic activity of mesoporous H3PW12O40/ZrO2 composites. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2007;262:128-35.

[131] Navío JA, Colón G, Macías M, Sánchez-Soto PJ, Augugliaro V, Palmisano L. ZrO2SiO2 mixed oxides: surface aspects, photophysical properties and photoreactivity for 4-nitrophenol oxidation in aqueous phase. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1996;109:239-48.

[132] Zhang Q, Joo J-B, Lu Z, Dahl M, Oliveira DQL, Ye M, et al. Self-assembly and photocatalysis of mesoporous TiO2 nanocrystal clusters. Nano Research 2011;4:103-14.

[133] Zhang Y, Weidenkaff A, Reller A. Mesoporous structure and phase transition of nanocrystalline TiO2. Materials Letters 2002;54:375-81.

[134] Sulaiman N Basahel TTA, Mohamed Mokhtar and Katabathini Narasimharao Influence of crystal structure of nanosized ZrO2 on photocatalytic degradation of methyl orange. Nanoscale Research Letters (2015) 10:73:1-13.

[135] Basahel S, Ali T, Mokhtar M, Katabathini N. Influence of crystal structure of nanosized ZrO2 on photocatalytic degradation of methyl orange2015.

[136] Lü X-f, Li J, Wang C, Duan M-y, Luo Y, Yao G-p, et al. Enhanced photoactivity of CuPp-TiO2 photocatalysts under visible light irradiation. Applied Surface Science 2010;257:795-801.

[137] Zhou P, Wu J, Yu W, Zhao G, Fang G, Cao S. Vectorial doping-promoting charge transfer in anatase TiO2 {001} surface. Applied Surface Science 2014;319:167-72.

[138] Poungchan G, Ksapabutr B, Panapoy M. One-step synthesis of flower-like carbon-doped ZrO2 for visible-light-responsive photocatalyst. Materials & Design 2016;89:137-45.

[139] Kumari L, Du GH, Li WZ, Vennila RS, Saxena SK, Wang DZ. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. Ceramics International 2009;35:2401-8.

[140] Cong Y, Li B, Lei B, Li W. Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO2. Journal of Luminescence 2007;126:822-6.

[141] Zhang HT, Wu G, Chen XH. Thermal stability and photoluminescence of Zr1−xCexO2 (0≤x≤1) nanoparticles synthesized in a non-aqueous process. Materials Chemistry and Physics 2007;101:415-22.

[142] Butler MA, Ginley D. Prediction of the Flat Band Potentials at Semiconductor Interfaces from Atomic Electronegativities 1978.

[143] SCHOONEN YXAMAA. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. American Mineralogist, 2000;85:543–56.

[144] Rungjaroentawon N, Onsuratoom S, Chavadej S. Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO2–SiO2 mixed oxide photocatalysts. International Journal of Hydrogen Energy 2012;37:11061-71.

[145] Mancipe S, Tzompantzi F, Gómez R. Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over CdS/MgAl layered double hydroxide catalysts under UV irradiation. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 2017;122:625-34.

[146] Wu C, Zhao X, Ren Y, Yue Y, Hua W, Cao Y, et al. Gas-phase photo-oxidations of organic compounds over different forms of zirconia. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005;229:233-9.

[147] Parida KM, Martha S, Das DP, Biswal N. Facile fabrication of hierarchical N-doped GaZn mixed oxides for water splitting reactions. Journal of Materials Chemistry 2010;20:7144-9.

[148] Yuliati L, Yang J-H, Wang X, Maeda K, Takata T, Antonietti M, et al. Highly active tantalum(v) nitride nanoparticles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. Journal of Materials Chemistry 2010;20:4295-8.

[149] Pradhan AC, Martha S, Mahanta SK, Parida KM. Mesoporous nanocomposite Fe/Al2O3–MCM-41: An efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light. International Journal of Hydrogen Energy 2011;36:12753-60.