



Evaluación fotocatalítica de ZrO_2-TiO_2 y CuO/ZrO_2-TiO_2 en la degradación fotocatalítica, reducción del 4-nitrofenol y producción de hidrógeno y su relación con los procesos de transferencia de carga

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 6 del mes de abril del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
- DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES
- DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES
- DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ
- DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES



Diana C. Guerrero A.
DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero 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: DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE

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

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

~~CANCELADO~~
DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL

[Signature]
DR. SALVADOR CASTILLO CERVANTES

VOCAL

[Signature]
DR. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ

SECRETARIO

[Signature]
DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERÍA

**EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ZrO_2-TiO_2 Y
 CuO/ZrO_2-TiO_2 EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA,
REDUCCIÓN DEL 4-NITROFENOL Y PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO Y SU RELACIÓN CON LOS PROCESOS DE
TRANSFERENCIA DE CARGA**

Tesis que presenta
Diana Clemencia Guerrero Araque
Para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias (Química)

Asesor: Dr. Ricardo Gómez Romero

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Maximiliano Asomoza Palacios

Secretario: Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Vocal: Dr. Salvador Castillo Cervantes

Vocal: Dra. María Elena Manríquez

Vocal: Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes

Ciudad de México, Abril de 2017

A mis padres por su amor incondicional y apoyo en mi plan de vida. Sé que la distancia no es fácil, pero los logros obtenidos valen la pena.

A Jhoan y a Juliana por su amor, apoyo, motivación y risas.

A mis abuelos Ada, Inés, Agustín y Serafín, por sus enseñanzas invaluable.

A David por el ser excepcional que es; porque cada día es placentero contar con él y una motivación a ser mejor. Infinitas gracias por el amor incondicional, apoyo, compañía, por creer y atreverse a soñar junto a mí. Éste trabajo del que estoy muy orgullosa es lo que es gracias a tí...te amo..

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca de sostenimiento No. 287122 otorgada durante mis estudios.

Al Dr. Ricardo Gómez por compartirme su inmensa sabiduría y por permitirme conocer el gran ser humano que es. Muchas gracias por darme la libertad que se transformó en ésta tesis doctoral de la que estoy muy orgullosa.

A Próspero por ser un gran amigo, por confiar en mí en muchos aspectos y por motivarme académicamente e invitarme a exigirme a mí misma. La orientación y el apoyo brindado permitieron lograr la transformación de mi trabajo.

A Sandra por brindarme su amistad, que entre clases, risas, charlas y sueños influyó para que viniera a éste bello país.

A Viviana por ser la amiga incondicional que siempre ha sido.

A mis jurados Dra. María Elena Manríquez, Dra. Gloria del Ángel Montes, Dr. Maximiliano Asomoza, Dr. Salvador Castillo y Dr. Tzompantzi Morales, por el tiempo dedicado a mi trabajo. Gracias a ustedes mi trabajo se fortaleció.

A todos mis compañeros del grupo Ecocatálisis quienes también fueron parte de mi inspiración en este trabajo.

TABLA DE CONTENIDOS

LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
ABSTRACT	11
1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 OBJETIVOS.....	14
2. ANTECEDENTES	15
2.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	18
2.1.1 Reacciones de oxidación de compuestos orgánicos (degradación)	18
2.1.2 Reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol:	20
2.1.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno	20
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
3.1. SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES.....	22
3.1.1. Síntesis TiO ₂ , ZrO ₂ y óxidos mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	22
3.1.2 Fotocatalizadores impregnados con nitrato de cobre	22
3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ESTRUCTURAL	22
3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	23
3.4. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	23
3.4.1. Reacciones de degradación fotocatalítica.....	23
3.4.2 Reacciones de reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol.....	24
3.4.3 Reacciones de producción fotocatalítica de hidrógeno	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRUEBAS DEGRADACIÓN	25
4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ESTRUCTURAL	25
4.1.1. Difracción de Rayos X	25

4.1.2. Propiedades Texturales.....	27
4.1.3. Espectroscopía FTIR	28
4.1.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible: Reflectancia Difusa	29
4.1.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	31
4.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	31
4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	35
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN LA REDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL	46
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDROGENO	57
6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ESTRUCTURAL	57
6.1.1. Difracción de Rayos X	57
6.1.2. Propiedades Texturales.....	59
6.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible: Reflectancia Difusa	59
6.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión TEM.....	60
6.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	61
6.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	63
7. CONCLUSIONES.....	71
8. PERSPECTIVAS	72
9. REFERENCIAS	73
10. ANEXOS	81
ANEXO A. Resultados producción de hidrógeno TiO ₂ , ZrO ₂ y los óxidos mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	81

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tamaño de cristalito de TiO ₂ , ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO ₂	26
Tabla 2. Propiedades texturales de TiO ₂ , ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO ₂	28
Tabla 3. Energía de banda prohibida de los materiales TiO ₂ , ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO ₂	30
Tabla 4. Potencial de banda plana (E _{fb}) y Número de densidad de donadores (Nd) de los materiales sintetizados.	33
Tabla 5. Constantes de velocidad de orden cero en la degradación de PAA, 2,4-D y 4-CP empleando los materiales sintetizados.....	39
Tabla 6. Parámetros determinados por Espectroscopía de impedancia electroquímica.	43
Tabla 7. Tamaño de cristal y parámetros de celda de los materiales sintetizados.....	58
Tabla 8. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los fotocatalizadores.....	60
Tabla 9. Potencial de banda plana de los materiales sintetizados (E _{fb}).	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formación de portadores de carga sobre la absorción de luz.....	15
Figura 2. Posiciones de banda de conducción y banda de valencia de algunos semiconductores con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).....	16
Figura 3. Estructura química del ácido fenoxiacético.	19
Figura 4. Estructura química del ácido 2,4- diclorofenoxiacético.....	19
Figura 5. Estructura química del 4-clorofenol.....	20
Figura 6. a) Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores sintetizados y b) Ampliación del pico a $2\theta=25.3^\circ$ asociado al plano (101) de la fase anatasa.	25
Figura 7. Parámetros de red a y c obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el TiO_2 y los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	27
Figura 8. Espectros de Infrarrojo TiO_2 , ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO_2	29
Figura 9. Ajuste lineal de energía de banda prohibida (diagramas de Tauc): a) TiO_2 , ZT-1, ZT-5, ZT- 10 y b) ZrO_2	29
Figura 10. TEM de la heterounión en ZT-5.	31
Figura 11. Curvas Mott-Shottky a) TiO_2 , ZrO_2 y b) Óxidos mixtos ZT-1, ZT-5 y ZT-10). C_{sc} fue obtenido a 400 Hz en una solución acuosa de 0.03 M KClO_4 (pH = 6.0).	32
Figura 12. Fotocorriente bajo irradiación ultravioleta bajo un potencial aplicado 0.5 V (vs Ag/AgCl). ...	35
Figura 13. Espectros típicos de espectroscopía ultravioleta en función del tiempo a) PAA, b) 2,4-D y c) 4-CP empleando el óxido mixto ZT-5.	36
Figura 14. Concentración relativa del contaminante Vs tiempo: a) i) PAA, b) i) 2,4-D y c) i) 4-CP, empleando los materiales sintetizados y cinética de orden cero a) ii) PAA, b) ii) 2,4 D y c) ii) 4 CP.....	38
Figura 15. Porcentaje carbono orgánico residual (degradación de PAA, 2,4-D y 4-CP) empleando TiO_2 , ZrO_2 y óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	40
Figura 16. Espectros de fluorescencia (315 nm excitación) empleando una solución de ácido tereftálico (5×10^{-4} M en 2×10^{-3} M NaOH) durante 30 min de irradiación: a) Fotólisis, b) TiO_2 , c) ZT-5 y d) Concentración relativa de radicales $\cdot\text{OH}$	41
Figura 17. Voltamperometría lineal bajo luz ultravioleta empleando ZT-5 en diferentes electrolitos.....	42
Figura 18. Espectro de impedancia electroquímica de: KClO_4 , PAA, 2, 4-D y 4-CP empleando el óxido mixto ZT-5.	43
Figura 19. Esquema de energía de los óxidos mixtos y su interacción en la separación de los portadores de carga.	45
Figura 20. Espectro ultravioleta de reducción del 4-nitrofenol empleando el óxido mixto ZT-5: a) $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y b) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$; y c) C/C_0 vs Tiempo.	48
Figura 21. Curvas Mott- Schottky en los 4 electrolitos establecidos. Frecuencia 400 Hz.	49
Figura 22. Cronoamperometría bajo irradiación ultravioleta bajo un potencial aplicado 0.3 V.	50
Figura 23. Pruebas de fluorescencia en H_2O , b) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y d) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ presencia del óxido mixto ZT-5.	51
Figura 24. Tiempo de evolución de potencial de circuito abierto (OCP) en oscuridad (off) y bajo iluminación (on) para a) H_2O , b) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y d) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$	53

Figura 25. Espectro de impedancia electroquímica para H ₂ O, MeOH/H ₂ O, H ₂ O/SO ₃ ²⁻ y MeOH/H ₂ O/SO ₃ ²⁻ empleando el óxido mixto ZT-5.....	54
Figura 26. Representación gráfica de la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol empleando Metanol y sulfito de sodio y el óxido mixto ZT-5.....	56
Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de ZT-5, x-CZT (0.5, 1, 3 y 5% en peso de CuO) y CuO..	58
Figura 28. Espectro ultravioleta-visible de ZT-5, x-CZT (0.5, 1, 3 y 5% en peso de CuO) y CuO puro...	59
Figura 29. Microscopia Electrónica de Transmisión del fotocatalizador 1CZT (1% en peso de CuO).	61
Figura 30. Curvas Mott-Shottky a) ZT-5 y materiales x-CZT, b) CuO. La Csc fue obtenida a 400 Hz en 0.03 M KClO ₄ en una mezcla agua-metanol (50%:50% vol).....	62
Figura 31. Esquema energético del ZT-5 y CuO y su interacción para la separación espacial de portadores de carga en los materiales x-CZT.....	63
Figura 32. Producción de Hidrógeno utilizando los materiales ZT-5, x-CZT (0.5, 1, 3 y 5% en peso de CuO), CuO en una mezcla metanol – agua (50% vol-50% vol).....	64
Figura 33. Reutilización del fotocatalizador de 1% en peso de CuO (1CZT).....	65
Figura 34. Potencial de circuito abierto (OCP) con respecto al tiempo en la oscuridad (off) y bajo irradiación (on) para: a) ZT-5 y CuO, y b) 0.5CZT, 1CZT, 3CZT y 5CZT.....	66
Figura 35. Espectros de impedancia electroquímica en: a) oscuridad i) ZT-5, ii) 0.5CZT, iii) 1CZT, iv) 3CZT y v) 5CZT y b) bajo irradiación ultravioleta de i) ZT-5, ii) 0.5CZT, iii) 1CZT, iv) 3CZT 1 v) 5CZT y c) CuO en : i) oscuridad y ii) bajo irradiación ultravioleta.....	68
Figura 36. Relación entre el proceso de transferencia de carga y producción de hidrógeno.....	69
Figura 37. Curvas voltamperometría cíclica de a) ZT-5 y CuO y b) Materiales x-CZT, medidos en una mezcla metanol-agua (50% vol:50% vol) y 0.03 M de KClO ₄	70

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron dióxido de titanio (TiO_2), dióxido de zirconio (ZrO_2) y óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (1, 5 y 10% en mol de ZrO_2) mediante el método sol-gel. Los materiales sintetizados se evaluaron en reacciones de oxidación (degradación fotocatalítica) del ácido fenoxiacético, ácido 2,4-diclorofenoxiacético y 4-clorofenol. Los óxidos mixtos presentaron una actividad fotocatalítica superior con respecto a los óxidos simples; y a su vez, el óxido mixto con el 5% en mol de ZrO_2 (ZT-5) presentó la mejor actividad fotocatalítica sin importar la molécula a degradar. La mayor fotoactividad del ZT-5 se asoció a la formación de heterouniones y a la generación de estados energéticos en la interfase de los óxidos. Estos estados energéticos actúan como trampa de electrones que favorecen la disminución en la recombinación de los portadores de carga.

Adicionalmente, el óxido mixto con 5% en mol de ZrO_2 fue evaluado en la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol, estableciéndose el impacto de dos agentes de sacrificio (metanol y sulfito de sodio). Para ello, se realizó una comparación entre la reacción de reducción realizada con el 4-nitrofenol disuelto en agua-sulfito de sodio y otra solución que contenía el 4-nitrofenol disuelto en una mezcla de metanol-agua-sulfito de sodio. Los resultados evidenciaron un incremento en la velocidad de reducción realizada en la mezcla de metanol-agua-sulfito de sodio atribuido a un efecto sinérgico entre los dos agentes de sacrificio, ya que mientras el metanol actúa como colector de huecos y disminuye la resistencia a la transferencia de carga, los iones SO_3^{2-} actúan como colectores de radicales y facilitadores en la transferencia de electrones.

Por último, de acuerdo a que el óxido mixto ZT-5 presentó la mejor actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno, éste material fue sometido a impregnación húmeda incipiente para obtener contenidos en peso de CuO de 0.5, 1, 3 y 5%. Estos materiales (calcínados a 500) permitieron establecer que el CuO actúa como un co-catalizador eficiente en la reducción del agua. Además, el material con el 1% en peso de CuO presentó la mejor actividad fotocatalítica relacionado con una menor resistencia a la transferencia de carga.

ABSTRACT

In this work, titanium dioxide (TiO_2), zirconium dioxide (ZrO_2) and ZrO_2 - TiO_2 mixed oxides with different ZrO_2 : TiO_2 molar ratios (01:99, 05:95 and 10:90) were synthesized by the sol-gel method. The photocatalytic activity was evaluated by measuring photodegradation of phenoxyacetic acid, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid or 4-chlorophenol solutions. The photocatalyst with 5 mol% of ZrO_2 (ZT-5) shows the best performance attributed to surface states at the interface of ZrO_2 - TiO_2 heterojunctions. The behavior can be associated with the formation of energy states that retard the recombination of electron hole pairs. These states can act as traps of photogenerated electrons and transfer them to the oxygen in the solution, increasing the performance of the material.

Additionally, the ZT-5 photocatalyst was evaluated in the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol, establishing the impact of two sacrificial agents (methanol and sodium sulfite). The reactions were performed in four electrolytes: water, methanol/water, water/sulfite ions and methanol/water/sulfite ions. Only in presence of sulfite ions the reduction of 4-nitrophenol occurs. The impact of methanol (hole scavenger) has been considered as an effective strategy to improve the reaction rate compared with the reaction performed without methanol. When Na_2SO_3 and methanol are present in the irradiated solution, photoluminescence and photoelectrochemical measurements allowed to establishing a synergistic effect between methanol and Na_2SO_3 . Methanol acts as hole scavenger and decreases charge transfer resistance while sulfite ions act as radical scavenger and favor the electron transfer toward 4-nitrophenolate improving the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.

Finally, the ZT-5 photocatalyst showed the best photocatalytic activity in hydrogen production. Subsequently, copper nitrate impregnations are prepared by an incipient wetness impregnation method to get 0.5, 1, 3 and 5 wt% CuO loadings. A maximum in the photocatalytic activity is observed for the material containing 1 wt% CuO, followed by a drastic drop in the hydrogen generation rate related to the charge-transfer resistance.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, diversos estudios se han realizado para diseñar materiales enfocados a solucionar problemas ambientales, como la contaminación en aguas residuales y la obtención de energías limpias y/o productos de mayor valor agregado [1-3]. En esta dirección, la fotocatalisis hace referencia a las reacciones que son realizadas bajo influencia de la luz visible o ultravioleta en presencia de un sólido semiconductor. Este proceso realizado bajo condiciones ambientales es muy utilizado en la degradación de contaminantes, producción de hidrógeno y reducción de compuestos orgánicos [4-6].

Un material semiconductor ampliamente utilizado en fotocatalisis es el dióxido de titanio (TiO_2) gracias a su actividad en procesos de oxidación y reducción, estabilidad química y biológica, inocuidad y bajo costo [7-8]. Se ha establecido que el TiO_2 presenta una elevada recombinación del par electrón hueco (e^-h^+) que reduce su eficiencia fotocatalítica y limita su aplicación industrial [9]. Por ello, para disminuir la tasa de recombinación del (e^-h^+) diversos estudios se han enfocado en el acoplamiento del TiO_2 con otros óxidos semiconductores. Las propiedades resultantes de estos materiales dependen de los semiconductores en contacto y pueden reflejarse en la modificación del área superficial, energía de banda prohibida, fases cristalinas y transferencia de los portadores de carga [9-17]. Es recurrente que a un contenido del 5% del otro semiconductor acoplado al dióxido de titanio se encuentre la mayor actividad fotocatalítica; este comportamiento ha sido asociado muchas veces a un efecto de área superficial específica, tamaño de cristal o energía de banda prohibida [18-20].

Por otro lado, el dióxido de zirconio (ZrO_2) es un material semiconductor, con una energía de banda prohibida reportada entre 2.3 y 5.1 eV y una actividad fotocatalítica menor que el TiO_2 [21]; éste semiconductor no ha sido considerado como un fotocatalizador eficiente que pueda ser utilizado individualmente. No obstante, la mezcla del ZrO_2 con otros semiconductores ha proporcionado una mejora en la actividad fotocatalítica [22-25]. Por ello, y de acuerdo entre otros factores a las posiciones de sus bandas de conducción y de valencia, el óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ representa un material que potencialmente puede ser utilizado en procesos de oxidación y reducción con un buen desempeño [26-27].

Adicionalmente, el TiO_2 también ha sido acoplado al óxido de cobre II (CuO). El CuO resulta atractivo debido a que mejora los procesos de transferencia de carga disminuyendo la recombinación de los pares (e^-h^+), es de bajo costo y presenta una elevada estabilidad e inocuidad [28].

Por lo anterior mencionado, en este trabajo se pretende acoplar ZrO_2 con TiO_2 en contenidos de 1, 5 y 10 % en mol de ZrO_2 , determinar sus propiedades semiconductoras y procesos de transferencia de carga en reacciones de oxidación de 3 moléculas orgánicas (ácido fenoxiacético, ácido 2.4-diclorofenoxiacético y 4-clorofenol) y en la reacción de reducción del 4-nitrofenol. Además, se determinará el impacto de diferentes contenidos de CuO (0.5, 1, 3 y 5 % en peso de CuO), soportado en el óxido mixto ZT-5 en producción de hidrógeno.

1.1 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad fotocatalítica de TiO_2 , ZrO_2 , óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{CuO/ZrO}_2\text{-TiO}_2$ en procesos de oxidación y/o reducción fotocatalítica.

Objetivos Específicos

- Caracterizar las propiedades estructurales, texturales y semiconductoras de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{CuO/ZrO}_2\text{-TiO}_2$.
- Establecer los procesos de transferencia de carga entre los materiales sintetizados y las reacciones de oxidación de contaminantes, reducción del 4-nitrofenol y producción de hidrógeno.
- Determinar el impacto del contenido de CuO soportado en el óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (5% mol de ZrO_2) en producción de hidrógeno relacionándolo con los procesos de transferencia de carga involucrados.

2. ANTECEDENTES

La fotocatalisis está enfocada a las reacciones que son realizadas bajo radiación de luz visible o ultravioleta en presencia de un sólido semiconductor. Los sólidos semiconductores poseen una banda de valencia (BV) ocupada con electrones de energía basal y una banda de conducción desocupada de mayor energía (BC); la distancia de energía entre las bandas es conocida como la energía de banda prohibida. Cuando se hace incidir luz lo suficientemente energética sobre el semiconductor, la radiación promueve el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando la aparición de un hueco en la banda de valencia (par electrón- hueco). La formación de los pares ($e^- - h^+$) originan reacciones simultáneas de oxidación y reducción, ocurriendo una transferencia o donación de electrones hacia las moléculas aceptoras (moléculas aceptoras de e^- como el O_2) mientras que existe una transferencia de la molécula donadora (moléculas donadoras como el H_2O y/o OH^-) al hueco generado en la banda de valencia, este mecanismo dependerá de las especies presentes [29]. En general, los procesos de formación de los portadores de carga son establecidos en la Figura 1.

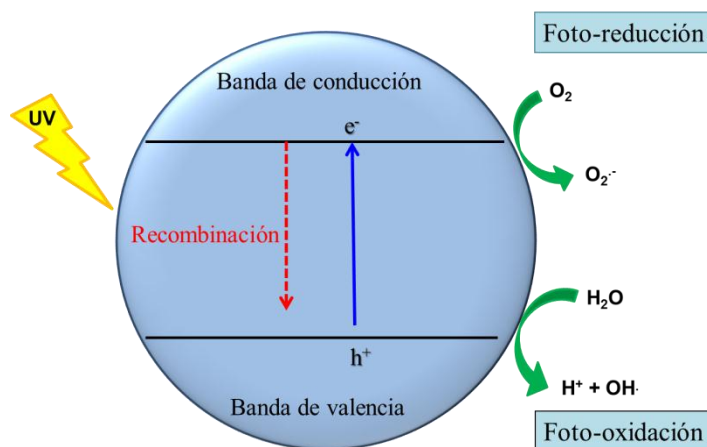


Figura 1. Formación de portadores de carga sobre la absorción de luz.

La selección del semiconductor en los procesos fotocatalíticos requiere entre otros, del conocimiento de las posiciones de la banda de conducción y banda de valencia con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE), y el valor equivalente de energía de banda prohibida (Figura 2) [30-32].

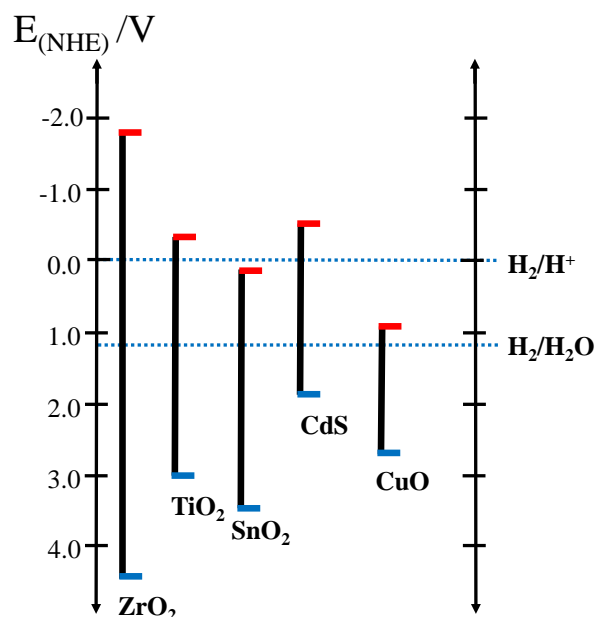


Figura 2. Posiciones de banda de conducción y banda de valencia de algunos semiconductores con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

Diferentes óxidos metálicos semiconductores como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , ZrO_2 , WO_3 y CuO han sido estudiados como fotocatalizadores en reacciones de reducción y oxidación, siendo el dióxido de titanio uno de los más utilizados [11,30,33-39].

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor tipo n , con un valor de energía de banda prohibida de $E_g \sim 3.2$ eV (fase anatasa). Existe en tres estructuras cristalinas: Brookita (ortorrómbica), Anatasa (tetragonal) y Rutilo (tetragonal) [40-42]. Es un material versátil utilizado en procesos de fotocatalisis debido a su estabilidad química, bajo costo y disponibilidad comercial [7]. Sin embargo, posee una elevada recombinación del par electrón hueco ($e^- - h^+$) disminuyendo su actividad fotocatalítica [9]. Una de las alternativas para disminuir la velocidad de recombinación de los portadores de carga es el acoplamiento con otros óxidos semiconductores [9-12]. Diferentes tipos de óxidos mixtos $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, ZnO-TiO_2 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, en donde se ha acoplado el TiO_2 han sido exitosamente empleados en fotocatalisis. El mejoramiento de la actividad fotocatalítica con respecto a los materiales sin acoplar es atribuido al tamaño de partícula, valor de energía de banda prohibida, presencia de grupos OH superficiales, área superficial específica y/o formación de heterouniones

que contribuyen a una mejor separación de los portadores de carga [14,27-28]. A su vez, también ha sido reportado un mejoramiento de la fotoactividad a un contenido del 10% del óxido diferente al TiO_2 asociado a las características previamente mencionadas [18-20].

En este sentido, en estudios recientes sobre materiales núcleo@coraza (Core/Shell), ZnO@TiO_2 y $\text{SnO}_2@TiO_2$ se estableció mediante técnicas fotoelectroquímicas, que la mejor actividad fotocatalítica correspondiente al del 6% del núcleo (ZnO o SnO_2) está asociado a la formación de estados superficiales que actúan como trampa de electrones disminuyendo la tasa de recombinación [43-44].

En el caso específico, del óxido mixto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, es conocido que puede ser utilizado en procesos de oxidación y reducción, gracias a las posiciones de las bandas de conducción y valencia con respecto al electrodo normal de hidrógeno [27]. El dióxido de zirconio (ZrO_2) es un material semiconductor con un rango de valores de energía de banda prohibida entre 2.3 a 5.1 eV y presenta tres fases polimórficas: monoclinica, tetragonal y cúbica [21,25]. Ha sido exitosamente empleado en reacciones fotocatalíticas de oxidación de naranja de metilo, rojo congo, Rodamina B, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4,6-triclorofenol, naranja G, azul de metileno, azul victoria, rojo directo 81 y 4-clorofenol [29,45-48] y producción de hidrógeno [49]. Además, se considera un fotocatalizador eficiente cuando se mezcla con otros semiconductores [50]. Para la síntesis de los materiales $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ se han utilizado diferentes métodos entre los que se encuentran sol-gel [20,30-32], estado sólido de dispersión [31], impregnación [32], coprecipitación [33-34], dopado [35] e hidrotermal [36]. Se ha reportado que la incorporación de ZrO_2 al TiO_2 produce una disminución en el tamaño de cristal del TiO_2 , aumentando el área superficial y acidez superficial en forma de grupos OH inhibiendo el proceso de recombinación [31,37]. TiO_2 , ZrO_2 y los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ han sido evaluados en la degradación de naranja de metilo, fenol, rodamina B, siendo los óxidos mixtos los que presentan la mejor actividad fotocatalítica atribuido principalmente a un efecto sinérgico de los materiales [25,31,37]. Adicionalmente, se ha establecido que un 5% en contenido de ZrO_2 presenta un notable mejoramiento en la actividad fotocatalítica [20].

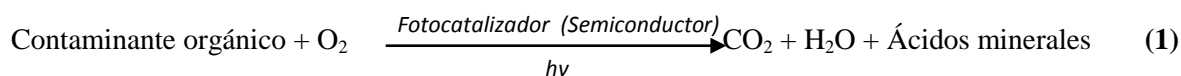
Por otra parte, otro óxido que ha sido acoplado al TiO₂, es el óxido de cobre (II) (CuO). Éste es un semiconductor tipo *p* con un valor de energía de banda prohibida entre 1.2-1.9 eV. Se considera una vía efectiva para promover la separación de los pares (*e*⁻ -*h*⁺) ya que actúa como un cocatalizador en los procesos de reducción [51-53].

2.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

Entre los procesos fotocatalíticos se encuentran las reacciones de oxidación y reducción de compuestos orgánicos y producción de hidrógeno.

2.1.1 Reacciones de oxidación de compuestos orgánicos (degradación)

Una variedad amplia de contaminantes orgánicos provenientes de la actividad humana son introducidos a los recursos naturales; su toxicidad, estabilidad y persistencia en el ambiente ha generado diferentes métodos de remediación. La degradación fotocatalítica es considerada como una alternativa efectiva para la remoción de compuestos orgánicos en presencia de un semiconductor [23]. Éste tipo de reacciones pretende eliminar contaminantes orgánicos mediante su conversión a productos más favorables con el medio ambiente y en un caso ideal a una conversión total a CO₂ y H₂O. La reacción global está dada por la Reacción (1):



Entre los contaminantes comúnmente encontrados en los recursos hídricos están el ácido fenoxiacético, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético y el 4-clorofenol:

a) *Ácido fenoxiacético (PAA):*

El ácido fenoxiacético es un compuesto orgánico empleado como fungicida. Es considerado un intermediario de productos farmacéuticos, colorantes y herbicidas altamente tóxicos (Figura 3). Se ha comprobado que los tratamientos biológicos son ineficientes en la eliminación de este

compuesto [54-56], por lo que se han empleado tratamientos como ozonación y la degradación fotocatalítica empleando el TiO_2 [57-59].

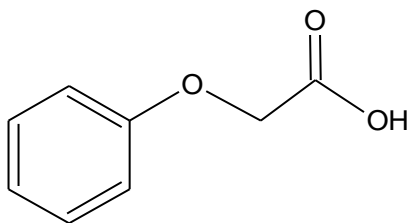


Figura 3. Estructura química del ácido fenoxiacético.

b) Ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4 D):

El ácido 2,4- diclorofenoxiacético es uno de los herbicidas más empleados en cultivos de arroz, avena, caña de azúcar, maíz, trigo y sorgo (Figura 4) [60]. Posee una elevada solubilidad, estabilidad química y biológica y una baja tasa de biodegradación [61-62]. Su eliminación por ozonación se ha considerado un proceso de alto costo [63]. Para su eliminación vía fotocatalítica se ha empleado el TiO_2 , TiO_2 modificado usando metales nobles, óxido metálicos, no metales y colorantes [64-67] y ZrO_2 dopado con diferentes metales de transición [60].

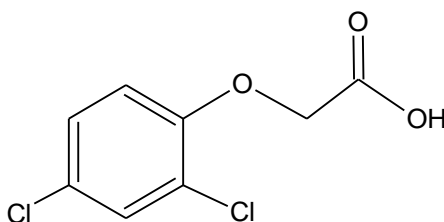


Figura 4. Estructura química del ácido 2,4- diclorofenoxiacético.

c) 4-Clorofenol (4-CP):

Por otra parte, los clorofenoles constituyen un grupo de contaminantes de alto riesgo ambiental, debido a su alta toxicidad y difícil remoción del ambiente [68-69]. Específicamente el 4-clorofenol es utilizado como intermediario químico de colorantes, herbicidas, fungicidas y farmacéuticos (Figura 5) [70-71]. Para su remoción ha sido empleado el TiO_2 , TiO_2 modificado, óxidos mixtos, entre otros [43-44,70,73].

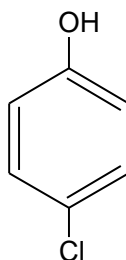
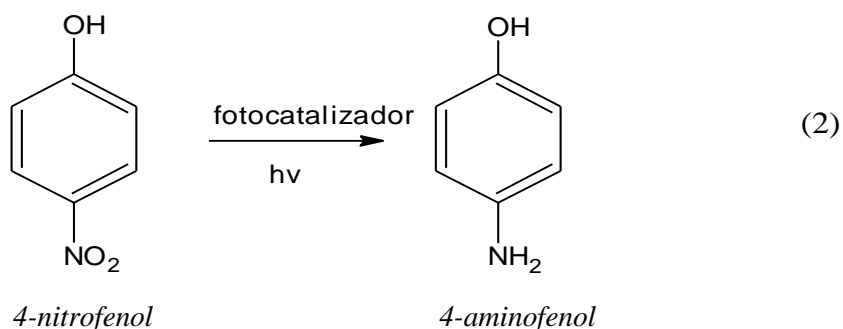


Figura 5. Estructura química del 4-clorofenol.

2.1.2 Reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol:

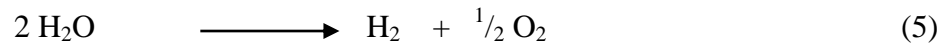
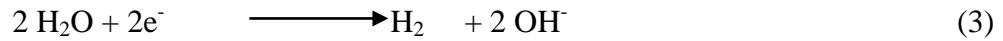
La fotocatalisis heterogénea es una potencial ruta para la síntesis de compuestos orgánicos con interés comercial mediante procesos de oxidación y/o reducción. En este sentido, la reducción de compuestos nitroaromáticos a aminoaromáticos constituye una alternativa efectiva para obtener compuestos útiles en diferentes industrias. En particular, la síntesis de 4-aminofenol es una reacción atractiva debido a que éste compuesto es el precursor de diferentes productos farmacéuticos [74-78]. La reducción es representada en la Reacción 2 [77]:



2.1.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno:

La exploración de nuevas fuentes de energía es inevitable debido a la posible escasez de combustibles fósiles y el aumento constante de la demanda de energía. El hidrógeno es considerado como uno de los recursos energéticos de mayor eficiencia en el futuro [11,79-81].

Su obtención fotocatalítica se considera un método ambientalmente amigable ya que opera a temperatura ambiente. El proceso está dado por las Reacciones 3-5:



Entre los materiales empleados en producción de hidrógeno se encuentran el TiO_2 , TiO_2 modificado y diferentes tipos de óxidos mixtos, como es el caso de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [20]. A su vez, el TiO_2 se ha acoplado con CuO aumentando su eficiencia ya que el CuO permite la separación de los portadores de carga, y además, actúa como un co-catalizador para la reducción del H_2O [3, 50-53]. Se ha establecido que bajos contenidos de CuO presentan una buena actividad fotocatalítica, relacionado al área superficial, energía de banda prohibida, dispersión y rol sinérgico entre CuO en TiO_2 [50].

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES

3.1.1. Síntesis TiO₂, ZrO₂ y óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂

Los materiales fueron sintetizados por el método sol-gel. El TiO₂ fue preparado por la mezcla de 1 mol de *n*-butóxido de titanio, 16 moles de *n*-butanol y 0.5 mL de HNO₃ (catalizador de hidrólisis). A la mezcla bajo agitación constante se adicionaron 8 moles de agua desionizada. El sistema se mantuvo en reflujo a 80°C durante 16 h. Posteriormente, el sólido resultante se filtró, secó y calcinó a 500°C durante 4 horas en aire.

El ZrO₂ y los óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ fueron sintetizados siguiendo el procedimiento anterior. En este caso, se agregó 1 mol de *n*-butóxido de zirconio o una mezcla de *n*-butóxido de titanio y *n*-butóxido de zirconio en una cantidad apropiada para obtener 1, 5 y 10% mol de ZrO₂; los fotocatalizadores fueron calcinados a 500° y nombrados ZT-1, ZT-5 y ZT-10, respectivamente.

3.1.2 Fotocatalizadores impregnados con nitrato de cobre

Los materiales CuO/ZrO₂-TiO₂ sintetizados se obtuvieron a partir de impregnación húmeda incipiente. Para ello, el óxido mixto ZT-5 (calcinado a 500°C) fue suspendido en soluciones acuosas de Cu(NO₃)₂·3H₂O para obtener contenidos en peso de CuO de 0.5, 1, 3 y 5 %. Los materiales fueron calcinados 4 horas a 500°C en aire y nombrados 0.5CZT, 1CZT, 3CZT y 5CZT, respectivamente.

3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ESTRUCTURAL

Los patrones de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro Bruker D2 Phaser usando radiación CuK α con $\lambda = 0.15418$ nm. Las energías de banda prohibida fueron determinadas usando un espectrofotómetro Cary 100, equipado con una esfera de integración. Las propiedades texturales fueron estimadas con un instrumento Quantachrome Autosorb 3B. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu IR- 440. Las mediciones de fluorescencia de llevaron a cabo en un espectrómetro de fluorescencia SCINCO FS-2. Los

estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) fueron realizados en una plataforma o TEAM 05 correspondiente a un equipo FEI Titan 80-300.

3.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en películas de los materiales a estudiar. Para la elaboración de la película, fueron mezclados 0.2 g del material sintetizado y 0.1 g de polietilenglicol durante 30 minutos. Posteriormente, se agregaron 600 μL de ácido acético diluido. La mezcla fue homogenizada hasta formar una suspensión y 200 μL fueron dispersados uniformemente sobre una lámina de titanio con un área predefinida. Finalmente, las películas fueron secadas durante 24 h a temperatura ambiente y calcinadas a 350°C por 4 horas .

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas en una celda electroquímica convencional de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl/3 M KCl [$E_{\text{Ag/AgCl/3M KCl}} = 0.210 \text{ V/SHE}$], un contraelectrodo de grafito (99.9995% puro, Alfa Aesar) y las películas preparadas en las láminas de titanio fueron usadas como electrodo de trabajo, siendo el electrolito soporte una solución de 0.03 M KClO_4 . El oxígeno disuelto fue removido de todas las soluciones por burbujeo de nitrógeno. Las pruebas fotoelectroquímicas fueron llevadas a cabo en la celda electroquímica convencional equipada con una ventana de cuarzo para permitir la iluminación de la película en contacto con el electrolito: luz ultravioleta (Newport Q Housing (Model 60025) con 100 W Hg de toda la porción (1,23 cm^2). Las propiedades semiconductores de las películas fueron estimadas de graficas Mott-Schotky. La capacitancia del espacio carga de la película fue medida en la oscuridad ($v = 20 \text{ m Vs}^{-1}$) a una frecuencia de 400 Hz con una perturbación AC de $\pm 10 \text{ mV}$ (pico a pico) en una ventana de potencial con corrientes no farádicas. Para las mediciones electroquímicas se usó un potencióstato GAMRY 1240 y un AUTOLAB GSTAT 302N.

3.4. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

3.4.1. Reacciones de degradación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los semiconductores fue evaluada en la degradación de soluciones acuosas (200 mL) de ácido fenoxiacético (PAA), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) o 4-

clorofenol (4-CP) con una concentración inicial de 2.6×10^{-4} mol/L. Las reacciones fueron realizadas con 100 mg del fotocatalizador, bajo agitación constante, burbujeo de aire y a temperatura ambiente. Las mezclas se mantuvieron inicialmente 30 min en oscuridad para permitir el equilibrio adsorción-desorción del contaminante sobre el sólido. Posteriormente fueron irradiadas con luz ultravioleta durante 3 horas usando una lámpara de mercurio de $I=7.6$ mW/cm² (254 nm). Las reacciones fueron monitoreadas con un espectrofotómetro Cary 100 por seguimiento de la absorción en función del tiempo a 267 nm, 229 nm, 280 nm para PAA, 2,4-D y 4-CP respectivamente. Adicionalmente fue determinado el carbono orgánico total empleando un Analizador Shimadzu TOC 5000A.

3.4.2 Reacciones de reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol

Las reacciones de reducción del 4-nitrofenol se llevaron a cabo en 200 mL de una solución con 10 ppm de 4-nitrofenol en solución acuosa (H₂O) o en una solución 25:75 (metanol: agua) conteniendo 100 mg de sulfito de sodio (Na₂SO₃) y 150 mg de fotocatalizador (las cantidades utilizadas en estas pruebas fueron optimizadas previamente). Antes de la irradiación la mezcla se mantuvo en la oscuridad durante 30 min para facilitar el equilibrio adsorción- desorción sobre el sólido y posteriormente se irradió con una lámpara de mercurio de $I=7.6$ mW/cm² (254 nm). La reducción fotocatalítica se monitoreó con ayuda de un espectrofotómetro Varian Cary 100 mediante el seguimiento de la banda a 400 nm, correspondiente al ion 4-nitrofenolato.

3.4.3 Reacciones de producción fotocatalítica de hidrógeno

Las reacciones de producción fotocatalítica de hidrógeno se realizaron en un reactor de vidrio acoplado a un cromatógrafo de gases, empleando 200 mL de una mezcla 50:50 (metanol: agua) con agitación constante (700 rpm) y 50 mg de fotocatalizador. La mezcla fue burbujeada con nitrógeno 5 minutos y posteriormente fue irradiada con una lámpara de $I=7.6$ mW/cm² (254 nm) protegida por un tubo de cuarzo. Las reacciones se monitorearon durante 7 horas tomando muestras cada hora; posteriormente se analizaron en un cromatógrafo Shimadzu GC-8A.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN PRUEBAS DEGRADACIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ESTRUCTURAL

4.1.1. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X del TiO_2 y óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ exhiben los picos característicos de la fase anatasa del TiO_2 (JCPDS 84-1286) (Figura 6.a.). Únicamente en el óxido mixto con un 10% en mol de ZrO_2 (ZT-10) se puede apreciar un leve pico a $2\theta=30.6^\circ$ correspondiente a la fase tetragonal del ZrO_2 . En los óxidos mixtos con 1 y 5 % en mol de ZrO_2 (ZT-1 y ZT-5) no es posible observar alguna difracción del ZrO_2 probablemente debido a los bajos contenidos y al límite de detección del equipo. El pico a $2\theta=25.3^\circ$ relacionado al plano (101) de la fase anatasa disminuye con la presencia de ZrO_2 , evidenciando una variación de la cristalinidad del material (Figura 6.b.) [13,32]. En contraste, el ZrO_2 muestra dos estructuras cristalinas: ZrO_2 tetragonal (JCPDS 79-1769) y ZrO_2 monoclinica (JCPDS 37-1484) [82].

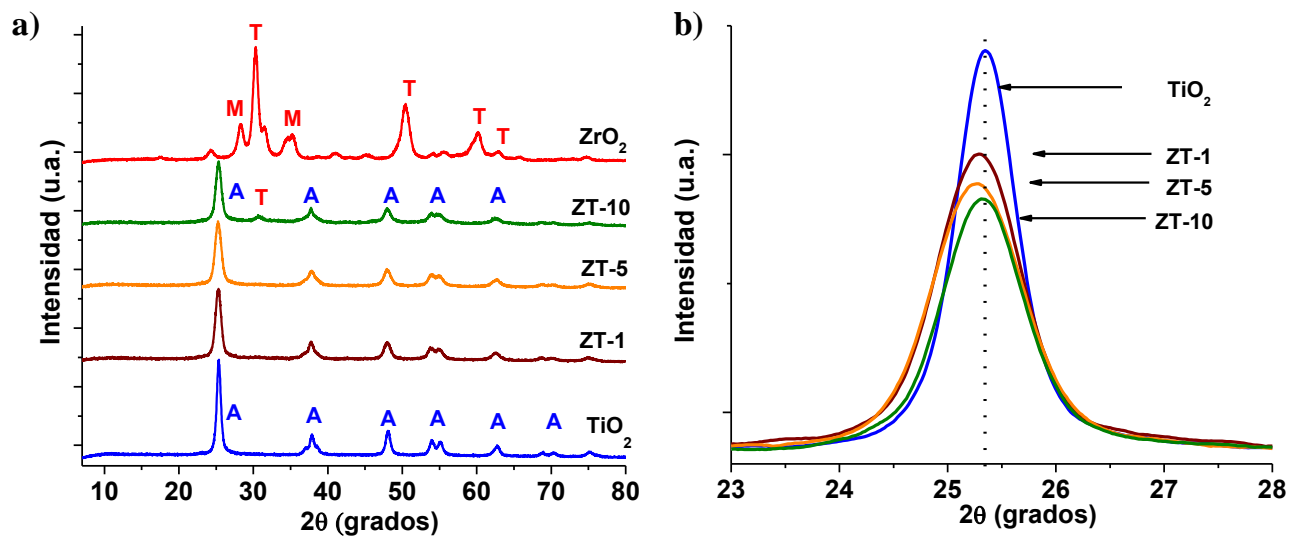


Figura 6. a) Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores sintetizados y b) Ampliación del pico a $2\theta=25.3^\circ$ asociado al plano (101) de la fase anatasa.

Los tamaños de cristalito obtenidos a partir de los patrones de difracción mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1) son presentados en la Tabla 1.

$$D_{(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde $D_{(hkl)}$ es el tamaño promedio de cristalito, λ es la longitud de la radiación X incidente (0.15418 nm), β es el ancho del pico a la mitad de altura y Θ es el ángulo de difracción [83].

Tabla 1. Tamaño de cristalito de TiO₂, ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO₂

Material	Tamaño cristalito /nm
TiO ₂	12.7
ZT-1	7.8
ZT-5	8.8
ZT-10	9.1
ZrO ₂	10.8*

*Estimación ecuación Scherrer TiO₂ (101); * ZrO₂ tetragonal (111)*

Adicionalmente, se realizó el refinamiento Rietveld sobre el TiO₂ y óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ y los parámetros a y c son mostrados en la Figura 7. Puede observarse que los parámetros presentan un ligero incremento hasta el óxido mixto ZT-1 y permanecen constantes en los óxidos mixtos ZT-5 y ZT-10. Acorde a estos cambios, y relacionado con el ligero corrimiento del plano (101) del TiO₂ (Figura 6b), es posible mencionar que el incremento en los parámetros de red está asociado a la inclusión de Zr⁴⁺ en la red del TiO₂. Esta inclusión es favorecida por el método de síntesis (radio iónico del Zr⁴⁺ =0.72 Å y del Ti⁴⁺ de 0.605 Å) [83-84]; es importante mencionar que en ZT-5 y ZT-10, parte de Zr⁴⁺ es insertado en la red del TiO₂ y posteriormente el crecimiento de los óxidos genera la formación de heterouniones. Este resultado puede estar relacionado con diferentes defectos en los materiales sintetizados.

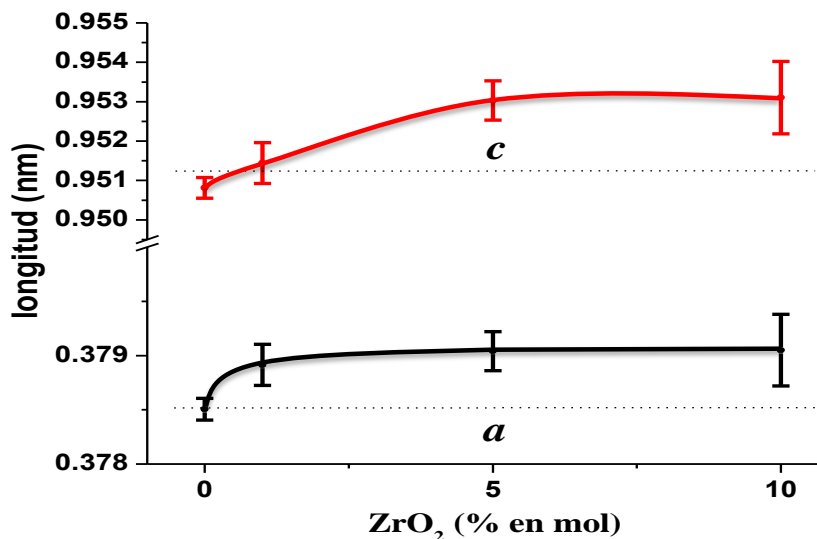


Figura 7. Parámetros de red *a* y *c* obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el TiO₂ y los óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂

4.1.2. Propiedades Texturales

Las propiedades texturales como área superficial, volumen de poro y promedio de tamaño de poro fueron determinados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y los valores son reportados en la Tabla 2. El área superficial de los óxidos mixtos es mayor en comparación al TiO₂ y ZrO₂. Adicionalmente, el incremento del contenido de ZrO₂ en los óxidos mixtos provoca un aumento en el volumen de poro y diámetro promedio de poro. Estos cambios en las propiedades texturales finales de los materiales están asociados a que la presencia de los precursores de zirconio y titanio modifican la velocidad de hidrólisis y condensación durante el proceso de síntesis.

Tabla 2. Propiedades texturales de TiO₂, ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO₂.

Material	S_{BET} m²/g	Diámetro promedio de poro nm	Volumen de poro cm³/g
TiO ₂	51	2.4	0.08
ZT-1	146	6.5	0.32
ZT-5	147	7.8	0.37
ZT-10	142	9.6	0.46
ZrO ₂	44	3.8	0.06

4.1.3. Espectroscopía FTIR

La Figura 8 muestra los espectros de infrarrojo de los materiales calcinados a 500°C. Las bandas alrededor de 1658 cm⁻¹ y 3400 cm⁻¹ corresponden a grupos OH y H₂O adsorbida, respectivamente. En los óxidos mixtos se observa un aumento progresivo de la banda a 3400 cm⁻¹, particularmente en ZT-5, indicando la presencia de grandes cantidades de H₂O adsorbida. Estas especies son consideradas favorables para la actividad fotocatalítica debido a la formación de una mayor cantidad de radicales durante la iluminación [85-86]. En 3634 cm⁻¹ pueden observarse las vibraciones correspondientes a Ti-OH y Zr-OH [81]. La banda pronunciada entre 800 y 400 cm⁻¹ en el TiO₂ y óxidos mixtos evidencian el enlace Ti-O [87]. Las bandas a números de onda de 563 cm⁻¹ y 559 cm⁻¹ están relacionados con las vibraciones de enlaces Ti-O-Ti y Zr-O-Zr, respectivamente [87-88]. Adicionalmente, el espectro correspondiente al ZrO₂ muestra dos bandas a 3723 cm⁻¹ y 3553 cm⁻¹ atribuidas a grupos OH multacentrados enlazados a sitios Zr⁴⁺ [89].

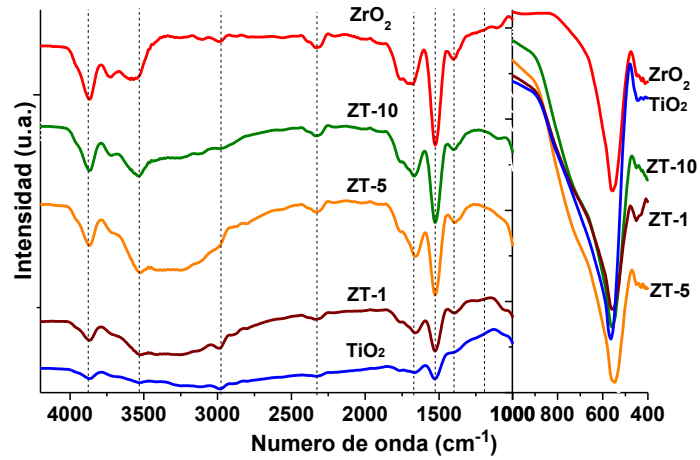


Figura 8. Espectros de Infrarrojo TiO₂, ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO₂.

4.1.4. Espectroscopía Ultravioleta-Visible: Reflectancia Difusa

Los valores de energía de banda prohibida fueron estimados desde las mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa y los valores son reportados en la Tabla 3 (Ecuación 2).

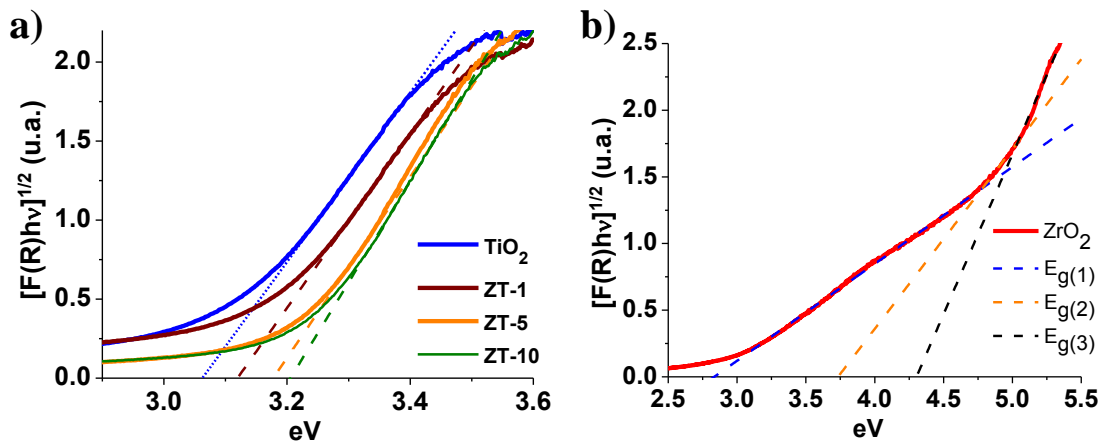


Figura 9. Ajuste lineal de energía de banda prohibida (diagramas de Tauc): a) TiO₂, ZT-1, ZT-5, ZT- 10 y b) ZrO₂

Para calcular el valor de energía de banda prohibida, se utilizó la función de Kubelka-Munk (K-M) y los diagramas de Tauc (Figura 9). En la función K-M (Ecuación 2) R es la reflectancia; en los diagramas de Tauc se utilizó el factor $(F(R) \cdot E^{1/2})$ en función de la energía de los fotones. El

valor de energía de banda prohibida fue determinado por extrapolación de la zona lineal del espectro con el eje X [90].

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

El valor de energía de banda prohibida del TiO₂ es de 3.1 eV, menor que el valor de 3.2 eV reportado en estudios anteriores (Figura 9a) [91], relacionado a defectos inducidos en el material durante la síntesis. El ZrO₂ exhibe tres diferentes transiciones acorde a los diferentes defectos en el material: los valores de energía de banda prohibida de 2.8 (E_{g1}) y 3.7 eV (E_{g2}) están relacionados con defectos de vacancias de oxígeno (Figura 9b), [92], mientras que, la transición de 4.3 eV (E_{g3}) está relacionada con transiciones interbanda (Figura 9b), dicho resultado ha sido reportado previamente [93]. La presencia de diferentes transiciones energéticas entre E_{g1} y E_{g3} es característico de materiales que tienen una larga distribución de trampas dentro de la zona de banda prohibida, y es un fenómeno reportado para óxidos de ZrO₂ [94-97]. El incremento de la cantidad de ZrO₂ en los óxidos mixtos ocasiona un desplazamiento en el valor de energía de banda prohibida hacia valores mayores que el TiO₂ (Figura 9a); éste fenómeno es asociado a la destrucción de la periodicidad de la red y a la creación de defectos en los materiales [94]. Sin embargo, los valores de energía de banda prohibida, no mostraron un cambio significativo con respecto a la del TiO₂. Este comportamiento muestra que las propiedades ópticas de los óxidos mixtos están determinadas por el TiO₂, acorde a que está en mayor proporción [43].

Tabla 3. Energía de banda prohibida de los materiales TiO₂, ZT-1, ZT-5, ZT-10 y ZrO₂.

Material	Energía de banda prohibida / eV
TiO ₂	3.1
ZT-1	3.1
ZT-5	3.2
ZT-10	3.2
ZrO ₂	2.8
	3.7
	4.3

4.1.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Como el ZrO_2 y el TiO_2 crecieron al mismo tiempo, se generan límites de grano formando así heterouniones $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. La Figura 10 muestra la heterounión formada entre el TiO_2 y ZrO_2 en el óxido mixto ZT-5. Las distancias interplanares fueron calculadas empleando el programa DigitalMicrograph, los valores obtenidos de 0.362 nm y 0.183 nm corresponden a los planos (100) del ZrO_2 y al (200) del TiO_2 , respectivamente (Figura 10). Adicionalmente, los óxidos presentes pueden diferenciarse entre ellos, debido a que los átomos más pesados muestran una mayor intensidad en la imagen [98-99].

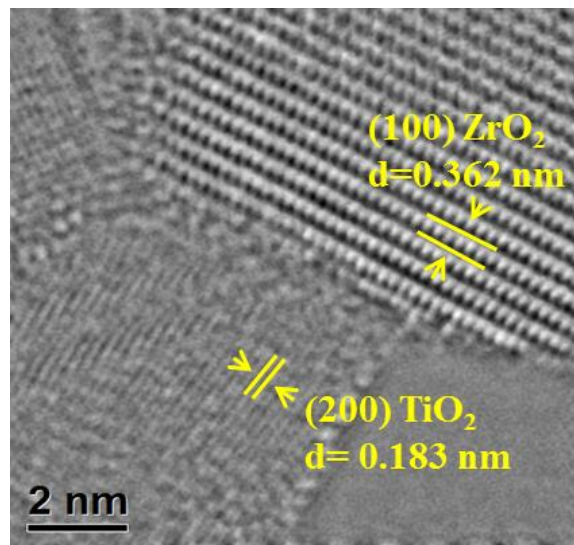


Figura 10. TEM de la heterounión en ZT-5.

4.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La interacción entre ZrO_2 y TiO_2 puede modificar las propiedades de los óxidos mixtos debido a la formación de defectos, que modifican la separación de los portadores de carga durante la reacción fotocatalítica [43]. Por ello y para obtener más información de la interfase de los materiales se realizó la caracterización de las propiedades semiconductoras.

Las propiedades semiconductoras de los materiales sintetizados fueron evaluadas desde las curvas Mott-Schottky (C_{sc}^{-2} vs E). La capacitancia del espacio carga (C_{sc}) de los materiales fue estimada por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en una ventana de potencial en

la oscuridad, en una solución 0.03 M de KClO_4 ($\text{pH} = 6.0$). Se realizó un escaneo de potencial desde 1.5 V a -1.0 V a una velocidad de 20 mVs^{-1} y una frecuencia de 400 Hz [43]. Las curvas Mott-Schottky (aproximación del nivel de Fermi) son mostradas en la Figura 11, todos los materiales presentan un comportamiento de semiconductores tipo n .

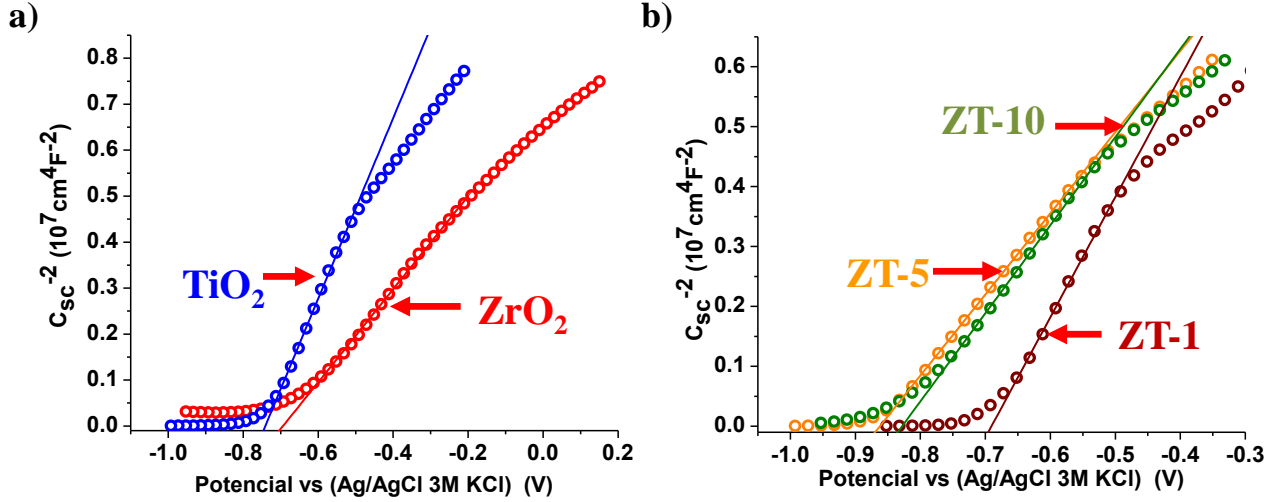


Figura 11. Curvas Mott-Shottky a) TiO_2 , ZrO_2 y b) Óxidos mixtos ZT-1, ZT-5 y ZT-10). C_{sc} fue obtenido a 400 Hz en una solución acuosa de 0.03 M KClO_4 ($\text{pH} = 6.0$).

El potencial de banda plana (E_{fb}) y densidad de donadores (N_d) fueron estimados de la región lineal en las curvas usando la ecuación de Mott-Schottky para semiconductores tipo n (Figura 11) Ecuación 3 [100]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \left[E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right] \quad (3)$$

Donde N_A es un número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d (cm^{-3}) es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4 \text{ Cm}^{-1}$), ϵ_r es la permitividad relativa (86 y 24 para TiO_2 y ZrO_2 , respectivamente) [20,27], ϵ_0 es la permitividad de vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), E_m (V) es el potencial al cual se llevó a cabo la medición, E_{fb} (V) es el potencial de banda plana, R es la constante de gases ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), y T es la temperatura absoluta ($\sim 298 \text{ K}$). El tercer término entre paréntesis puede considerarse como despreciable en comparación con los otros términos.

La diferencia de la permitividad relativa de ZrO_2 y TiO_2 puede afectar las propiedades dieléctricas los óxidos mixtos; por lo tanto, como una aproximación, la permitividad de los óxidos mixtos puede ser considerada como una contribución aditiva de los dos óxidos. Para el cálculo de constante dieléctrica de los materiales compuestos se empleó la ecuación 4 [101].

$$\epsilon_{ZT-x} = \chi_{ZrO_2} \epsilon_{ZrO_2} + \chi_{TiO_2} \epsilon_{TiO_2} \quad (4)$$

donde χ_i y ϵ_i corresponden a la fracción molar y la permitividad relativa de cada óxido.

Los valores de E_{fb} y N_d estimados para el TiO_2 y los óxidos mixtos son mostrados en la Tabla 4. El valor de E_{fb} obtenido para el TiO_2 ($E_{fb} = -0.74$ V) es cercano a los valores comúnmente reportados para el TiO_2 en pH neutro [102]. En el caso del ZrO_2 el valor E_{fb} obtenido fue de -0.69 V, que es considerablemente menos negativo que el valor esperado para el ZrO_2 (-1.58 V vs Ag/AgCl (KCl 3 M) [103]. Sin embargo, es importante mencionar que la caracterización anódica Mott - Schottky para las películas de ZrO_2 presenta un comportamiento similar a lo reportado para películas delgadas de este material [104-105]. La razón de esta discrepancia entre el valor medido y el esperado, puede relacionarse con diferentes estados energéticos en la banda de energía prohibida del ZrO_2 , ya que en el espectro de reflectancia de este material se evidencian tres diferentes transiciones (Figura 9b).

Tabla 4. Potencial de banda plana (E_{fb}) y Número de densidad de donadores (N_d) de los materiales sintetizados.

Material	E_{fb} vs (Ag/AgCl/ 3M KCl) (V)	N_d ($10^{23}/\text{cm}^3$)
TiO₂	-0.740	0.834
ZT-1	-0.690	0.394
ZT-5	-0.862	1.012
ZT-10	-0.828	0.544
ZrO₂	-0.693	5.802

Con respecto a los valores de E_{fb} para los óxidos mixtos se observan dos tendencias. A bajos contenidos de ZrO_2 (ZT-1), el E_{fb} es desplazado hacia valores menos negativos comparados con el TiO_2 . Este comportamiento podría estar relacionado con la generación de defectos en la red de TiO_2 , ya que a bajos contenidos de ZrO_2 el Zr^{4+} podría ser incorporado en el estado de sol por enlace directo, favorecido por el método de síntesis. La incorporación de Zr^{4+} favorece la generación de vacancias de oxígeno en la red del TiO_2 , induciendo estados energéticos por debajo de la banda de conducción [106-108]. En contraste, a altos contenidos de ZrO_2 (ZT-5 y ZT-10), se observó un desplazamiento de E_{fb} hacia valores más negativos, como ha sido reportado en otros estudios con diferentes materiales compuestos ZrO_2/TiO_2 , ZnO/TiO_2 , WO_3/TiO_2 y $TiO_2/SrTiO_2$ [43,109-112]. Como el ZrO_2 y el TiO_2 crecieron al mismo tiempo, es esperado que se generen límites de grano en los óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 , formando así heterouniones; la interfase entre los óxidos produce defectos en el material que provocan un corrimiento del E_{fb} en el TiO_2 , propiciando una separación de los portadores de carga e impactando en el comportamiento fotocatalítico de los óxidos mixtos [43]. De acuerdo al número de donadores, el ZT-5 exhibe un máximo indicando una mayor generación de estados energéticos en las heterouniones formadas.

Para evaluar la eficiencia de la separación de los portadores de carga en los materiales sintetizados, fue medida la generación de la corriente bajo iluminación imponiendo un potencial anódico apropiado para transportar los electrones hacia el substrato conductor. Antes de los experimentos, el electrolito (0.03 M $KClO_4$, pH = 6) fue burbujeado con N_2 para evitar la reducción de O_2 en la superficie del semiconductor cuando se ilumina. Los resultados obtenidos para TiO_2 , ZrO_2 y óxidos mixtos se muestran en la Figura 12. Inicialmente, el sesgo anódico se impuso durante 60 s con el fin de estabilizar la corriente en la oscuridad, entonces la película se iluminó durante otros 60 s provocando un aumento de la corriente registrada. Posteriormente la irradiación fue interrumpida causando una disminución rápida de las corrientes a su valor en la oscuridad. Esta irradiación y período en la oscuridad fue repetido por 5 veces para evaluar la estabilidad de la fotocorriente generada. Para todos los fotocatalizadores se evidenció un aumento en la corriente causado por la iluminación. Sin embargo, la magnitud y la respuesta fueron diferentes para cada material. La película del ZrO_2 exhibió la fotocorriente inferior y decayó rápidamente con el número de perturbaciones. Por el contrario, la fotocorriente registrada

con películas de TiO_2 aumentó de forma continua con el número de perturbaciones, pero su respuesta fue lenta mientras fue iluminado, lo que refleja la presencia de trampas que dificultan el transporte de electrones hacia el sustrato [113]. Por otro lado, los óxidos mixtos exhibieron un comportamiento totalmente diferente que los óxidos simples: a bajos contenidos de ZrO_2 (ZT-1), la fotocorriente fue pequeña pero estable con el número de perturbaciones, y al mayor contenido de ZrO_2 (ZT- 5 y ZT-10), las fotocorrientes fueron más altas y rápidas con respecto al TiO_2 . El comportamiento de los óxidos mixtos también está evidenciando que defectos de diferente naturaleza se están formando en función del contenido de ZrO_2 . Adicionalmente, el óxido mixto ZT-5 presentó el mejor comportamiento asociado a una mayor separación del par ($e^- - h^+$) propiciado por las heterouniones $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Sin embargo, vale la pena señalar que una mayor fotocorriente no puede ser estrictamente asociada a un funcionamiento más eficiente durante la fotocatalisis, debido a otros procesos, como el transporte de portadores de carga.

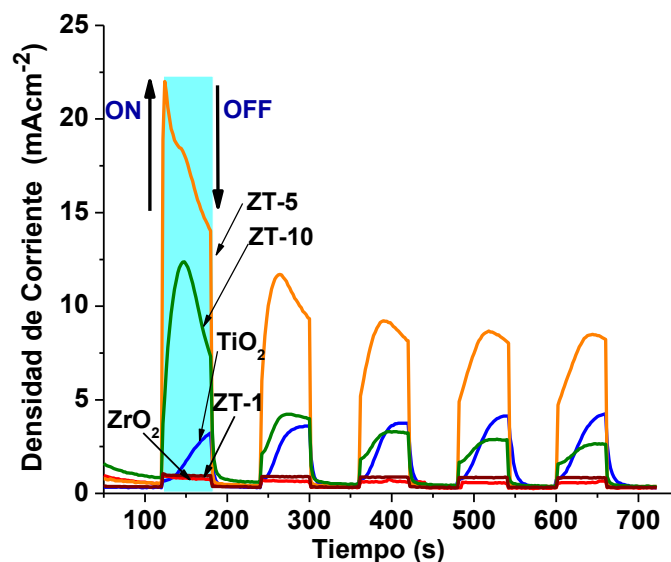


Figura 12. Fotocorriente bajo irradiación ultravioleta bajo un potencial aplicado 0.5 V (vs Ag/AgCl).

4.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Los materiales sintetizados (TiO_2 , ZrO_2 y óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) y la referencia comercial P_{25} fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de tres contaminantes que se encuentran comúnmente en aguas residuales: ácido fenoxiacético (PAA), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4

-D) y 4-clorofenol (4-CP). En los experimentos, 100 mg de fotocatalizador se dispersaron en 200 mL de una solución que contenía 2.6×10^{-4} mol/L del contaminante (pH = 6). La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética y burbujeo de aire constante. Antes de la iluminación, la suspensión se mantuvo en la oscuridad durante 30 minutos para favorecer la adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador. La variación de la concentración del contaminante fue seguida por espectroscopía ultravioleta a diferentes longitudes de onda: 267 nm para PAA, 229 nm para 2,4-D y 280 nm para 4-CP. De manera ilustrativa, en la Figura 13 se muestran los espectros correspondientes a la degradación de los diferentes contaminantes empleando el óxido mixto ZT-5 y 3 horas de irradiación.

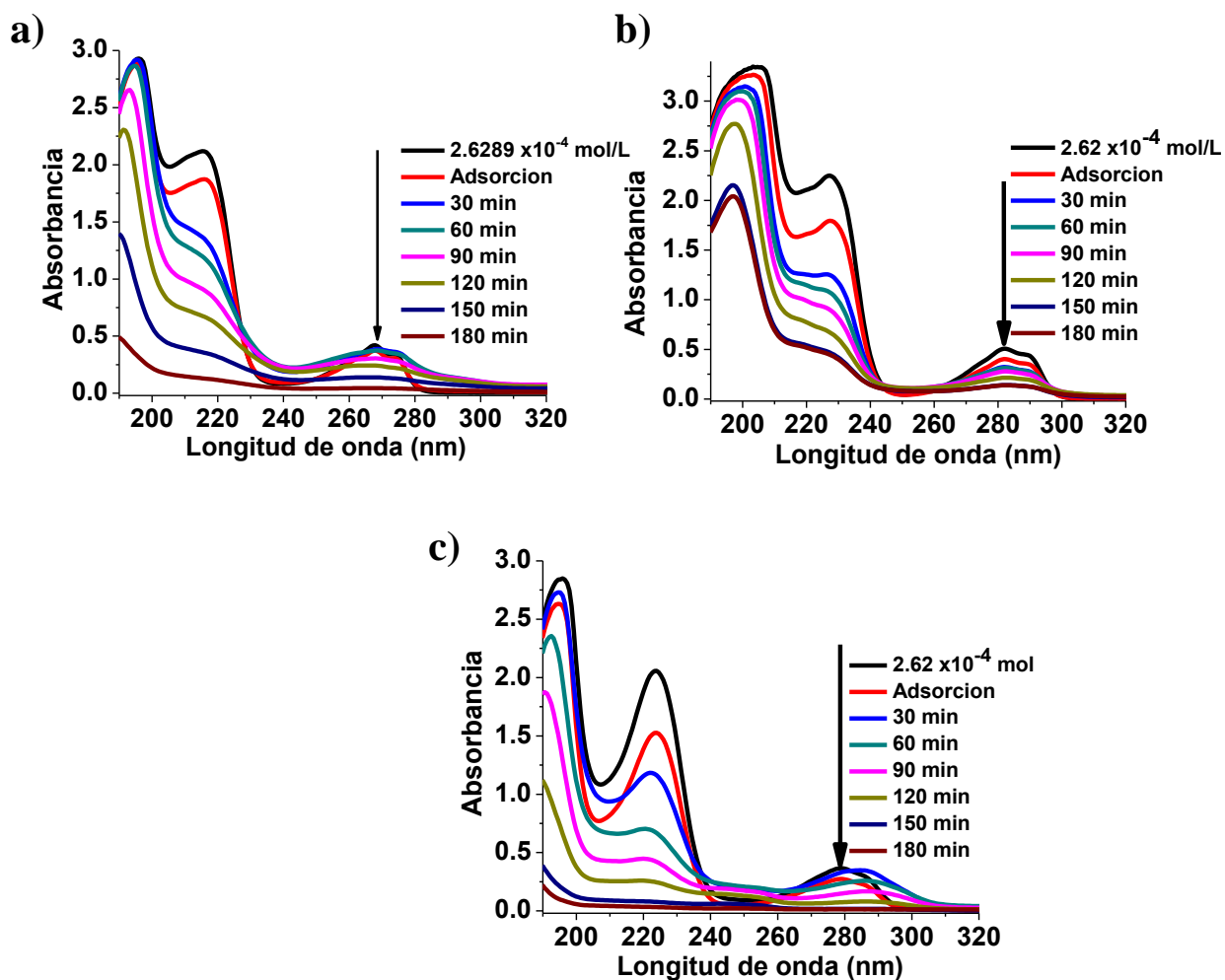


Figura 13. Espectros típicos de espectroscopía ultravioleta en función del tiempo a) PAA, b) 2,4-D y c) 4-CP empleando el óxido mixto ZT-5.

La concentración relativa de los contaminantes en función del tiempo se muestra en la Figura 14. Los óxidos mixtos exhibieron una actividad fotocatalítica superior con respecto al TiO_2 y al ZrO_2 , indicando que la incorporación de ZrO_2 disminuye la recombinación de los pares ($e^- - h^+$) mejorando la separación de los portadores de carga, este comportamiento ha sido reportado para otros óxidos mixtos que contienen TiO_2 [43,114-117]. Cabe resaltar que el óxido mixto ZT-5 presentó una mayor actividad fotocatalítica en las tres moléculas estudiadas que la referencia comercial P_{25} (Figura 14).

Adicionalmente, los datos experimentales fueron ajustados a una cinética de orden cero (Figuras 14a-ii, 14b-ii y 14c-ii), lo que indica que la velocidad de reacción es independiente de la concentración de contaminante en solución [118]. Los parámetros cinéticos obtenidos se resumen en la Tabla 5. A pesar de la naturaleza del contaminante, el óxido mixto ZT-5 mostró el mejor rendimiento en todos los casos, confirmando los resultados obtenidos de las mediciones de fotocorriente (Figura 12). Los tres contaminantes son adsorbidos sobre el fotocatalizador, sin embargo, la mayor velocidad se observó para el PAA debido a su mayor adsorción frente a los otros compuestos [55]. Una mayor adsorción del PAA aumenta la probabilidad de oxidación a través de los huecos o radicales hidroxilo superficiales. En contraste con la presencia de átomos de cloro en las otras moléculas, que conduce a la desorción de los compuestos orgánicos [119-121]. Las constantes cinéticas de los otros compuestos también son mayores que las de los óxidos simples. Sin embargo, la tendencia depende de la naturaleza del contaminante. Mientras que con el óxido mixto ZT-1 exhibió una constante cinética más alta para la degradación del PAA, el óxido mixto ZT-10 mostró un mejor desempeño en la degradación de 2,4 D y 4-CP. Esto probablemente esté asociado con el hecho de que a un bajo contenido de ZrO_2 , la incorporación de Zr^{4+} puede influir positivamente en la movilidad de los portadores de carga, de manera que más huecos puedan llegar a los sitios de captura en la superficie [106,122]. Por otra parte, a contenidos altos de ZrO_2 , los electrones excitados tendrán un mayor potencial para reducir el oxígeno conduciendo a la formación eficiente de radicales superóxido que favorecen la producción de radicales hidroxilo [123].

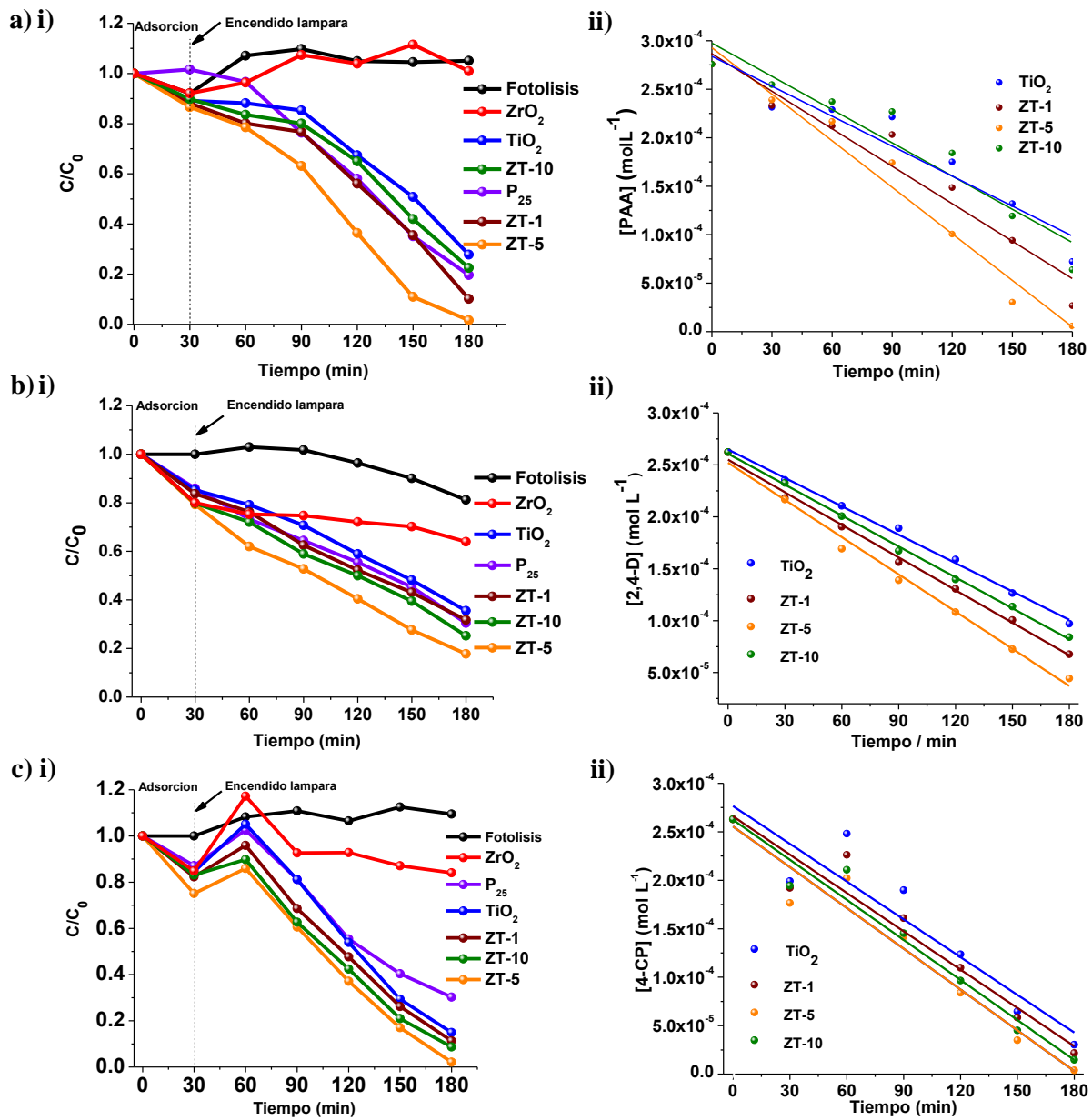


Figura 14. Concentración relativa del contaminante Vs tiempo: a) i) PAA, b) i) 2,4-D y c) i) 4-CP, empleando los materiales sintetizados y cinética de orden cero a) ii) PAA, b) ii) 2,4 D y c) ii) 4 CP.

Tabla 5. Constantes de velocidad de orden cero en la degradación de PAA, 2,4-D y 4-CP empleando los materiales sintetizados.

Materiales	PAA		4-CP		2,4-D	
	$k' 10^6$ (mol/L min)	R ²	$k' 10^6$ (mol/L min)	R ²	$k' 10^6$ (mol/L min)	R ²
TiO₂	3.08	0.93	1.29	0.99	0.88	0.99
ZT-1	3.88	0.94	1.31	0.99	0.99	1.0
ZT-5	4.80	0.96	1.40	0.98	1.19	1.0
ZT-10	3.42	0.94	1.33	0.98	1.04	1.0
ZrO₂	-	-	0.45	0.93	0.23	0.87
P₂₅	3.12	0.99	1.28	0.96	0.76	0.98

El porcentaje de carbono orgánico residual fue determinado para evaluar el rendimiento de la oxidación fotocatalítica. Los resultados a las 3 horas de reacción exhiben el mismo comportamiento confirmando los resultados generados del seguimiento por espectroscopía ultravioleta, lo que sugiere que los contaminantes también han sido oxidados eficientemente bajo irradiación (Figura 15) [124]. Es importante resaltar que el porcentaje de carbono orgánico residual empleando el óxido mixto ZT-5 fue de 7.3, 25.0 y 7.9 para PAA, 2,4-D y 4-CP, respectivamente.

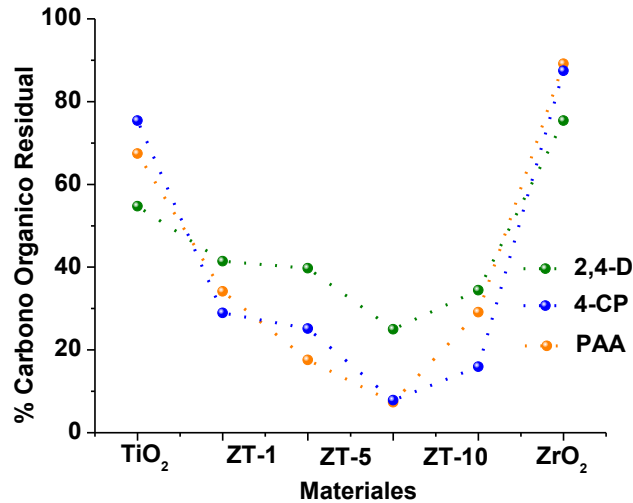


Figura 15. Porcentaje carbono orgánico residual (degradación de PAA, 2,4-D y 4-CP) empleando TiO₂, ZrO₂ y óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂.

Adicionalmente, para identificar si los materiales sintetizados tienen la capacidad de producir radicales hidroxilo activos ($\cdot\text{OH}$) considerados como la especie oxidativa más importante en el proceso fotocatalítico, se realizaron pruebas de fluorescencia empleando como molécula modelo el ácido tereftálico (TA), donde el único pico de fluorescencia a 420 nm es originado por el ácido 2-hidroxitereftálico (TAOH) producido por la reacción entre TA con $\cdot\text{OH}$ en solución básica. Los resultados son mostrados en la Figura 16 y evidencia que el TiO₂ y el óxido mixto ZT-5 tienen una mayor producción de radicales con respecto a la reacción en ausencia de fotocatalizador, siendo el ZT-5 el que evidencia una mayor formación de radicales $\cdot\text{OH}$, hecho asociado a la mejor actividad fotocatalítica [125].

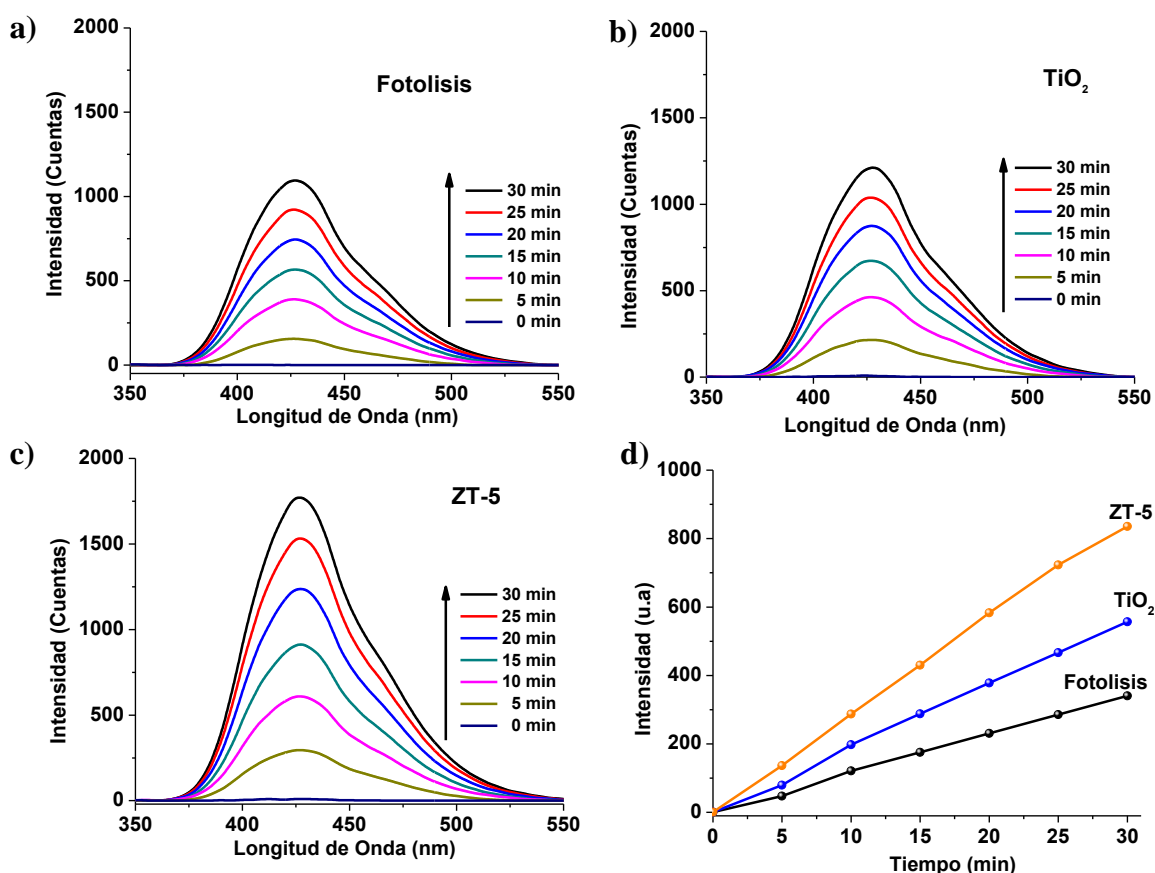


Figura 16. Espectros de fluorescencia (315 nm excitación) empleando una solución de ácido tereftálico (5×10^{-4} M en 2×10^{-3} M NaOH) durante 30 min de irradiación: a) Fitolisis, b) TiO₂, c) ZT-5 y d) Concentración relativa de radicales \cdot OH.

Con el fin de discernir si la degradación de los contaminantes sigue un mecanismo directo de transferencia de carga (a través de huecos) o un mecanismo indirecto (a través de especies de radicales), se emplearon dos técnicas electroquímicas contemplando que el óxido mixto ZT-5 es capaz de formar radicales hidroxilos, y que las velocidades de degradación son diferentes respecto al contaminante (Figura 17 y 18). La voltamperometría lineal manual en oscuridad e iluminación se mide en ausencia y en presencia de cada contaminante (0,2632 mM), empleando 0,03 M KClO₄ como electrolito (pH = 6), previamente burbujeado con N₂. El scan de potencial se llevó a cabo a partir del potencial de circuito abierto medido bajo iluminación en dirección anódica. Las curvas I vs E obtenidas se muestran en la Figura 17. La presencia de 4-CP y 2,4-D

no afectó a la fotocorriente medida, lo que indica que su degradación sigue una vía indirecta [126]. Por el contrario, el PAA aumenta considerablemente la fotocorriente medida, lo que indica que durante su degradación la transferencia de carga sigue una vía directa en la interfaz fotocatalizador (huecos).

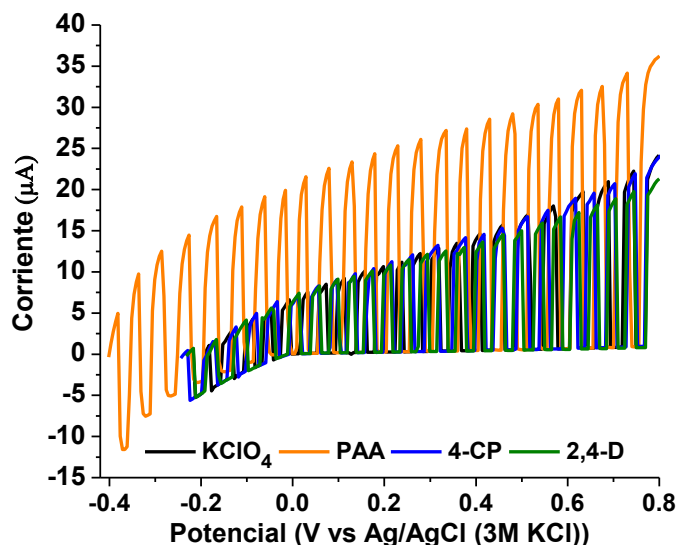


Figura 17. Voltamperometría lineal bajo luz ultravioleta empleando ZT-5 en diferentes electrolitos.

Adicionalmente, para verificar el comportamiento observado en voltamperometría lineal, se realizaron mediciones de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Además, si un oxidante, como el oxígeno, está presente en el electrolito, las reacciones de oxidación y reducción se llevarán a cabo sobre la superficie del semiconductor, lo que representa una aproximación más realista al proceso que tiene lugar durante la degradación fotocatalítica de contaminantes.

Los espectros de EIS (Diagramas de Nyquist) medidos en el electrolito burbujado con aire en presencia y ausencia de los contaminantes se muestran en la Figura 18. En todos los casos se observa un semicírculo, lo que indica que sólo la resistencia a la transferencia de carga en paralelo con una capacitancia relacionada con la doble capa está implicada en la respuesta observada. Los espectros de Nyquist en la Figura 18 se ajustaron a un $R_S(R_{CT}C_{dl})$ circuito equivalente eléctrico utilizando el software Zplot, donde: R_S representan la resistencia de la solución, R_{CT} la resistencia de transferencia de carga y C_{dl} la capacitancia de doble capa. Vale la

pena mencionar que en todos los casos una $\chi^2 \sim 10^{-4}$ se obtuvo durante el montaje de los espectros obtenidos experimentalmente EIS. Los resultados obtenidos de montaje se resumen en la Tabla 6.

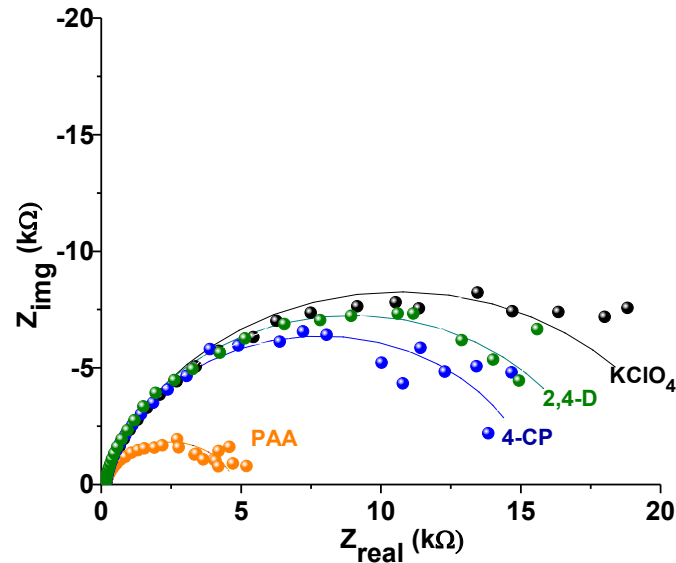


Figura 18. Espectro de impedancia electroquímica de: KClO_4 , PAA, 2, 4-D y 4-CP empleando el óxido mixto ZT-5.

Tabla 6. Parámetros determinados por Espectroscopía de impedancia electroquímica.

Contaminante		R_{ct} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	C_{dl} (μFcm^{-2})	τ (s)
KClO_4	Off*	1423.9	31.8	45.30
	On	21.0	65.5	1.38
PAA		4.7	123.9	0.58
4-CP		15.4	69.6	1.07
2,4-D		17.7	77.0	1.36

*No son mostrados en la Figura 18.

Aunque los espectros de EIS obtenidos en la oscuridad no se muestran en la Figura 18, los parámetros obtenidos a partir de montaje se muestran en la Tabla 6. En ausencia de

contaminantes, la iluminación conlleva a una reducción considerable de la resistencia de transferencia de carga, como se esperaba [127], y un aumento de la capacitancia de doble capa probablemente debido a un incremento de los iones en la doble capa formada en la interfaz semiconductor/electrolito. La constante de tiempo (τ) resultante del producto de C_{dl} y R_{ct} , es inversamente proporcional a la velocidad del proceso que tiene lugar en la interfaz en el momento de la medición [55]. La adición de los contaminantes en el electrolito provocó en todos los casos una disminución en R_{CT} y τ . Vale la pena señalar que τ exhibe un orden inverso al que la constante cinética en la Tabla 5, que indica su correlación directa con el proceso fotocatalítico.

Los valores de R_{CT} aumentan (Tabla 6) y k disminuyen (Tabla 5) con el incremento del número de sustituyentes de cloro en el anillo aromático del contaminante, lo que sugiere que la presencia de átomos de cloro en la molécula dificulta la interacción del contaminante con el radical formado durante el proceso fotocatalítico. Además, los valores de τ obtenidos para 4-CP y 2,4- D están muy cerca de los obtenidos para la oxidación del agua (sin contaminantes), confirmando que la degradación de estos contaminantes tiene lugar por una vía indirecta (a través de radicales). En cambio, el valor de τ para el PAA es dos veces menor que los obtenidos para los otros contaminantes y oxidación del agua, indicando que el proceso de transferencia de carga directa está sucediendo durante su degradación fotocatalítica (huecos).

Generalmente, un mayor rendimiento fotocatalítico se asocia con una elevada área superficial, tamaño de partícula, y energía de banda prohibida (E_g) pequeña [114-116]. Sin embargo, en este caso, no se observaron cambios significativos en el área superficial y energía de banda prohibida de los óxidos mixtos. Por ello y para complementar el estudio se realizó la caracterización de las propiedades semiconductoras y se estableció la formación de defectos en los óxidos mixtos en función del contenido de ZrO_2 . Estos defectos inducen estados energéticos que favorecen la separación de los portadores de carga, mejorando la actividad fotocatalítica Figura 19. La incorporación de ZrO_2 en ZT-1, provoca la creación de defectos cambiando la energía de banda plana hacia valores menos negativos que el TiO_2 indicando la formación de estados energéticos por debajo de la banda de conducción. Estos estados actúan como trampa de los electrones fotogenerados y son transferidos al oxígeno en la solución, incrementando el comportamiento del material. Por otro lado, en los óxidos mixtos ZT-5 y ZT-10 el corrimiento en la energía de banda de plana a valores más negativos indica la formación de heterouniones como se ha reportado

previamente [43,109] y ese desplazamiento ha sido asociado a la generación de estados energéticos en la interfase de los sólidos [43]. Estos estados formados actúan como trampa de electrones, evitando la recombinación de los portadores de carga. La diferencia en el comportamiento entre ZT-5 y ZT-10 se asocia a que en este último existe una separación menos eficaz de los portadores de carga asociada con el aumento en el contenido de ZrO_2 .

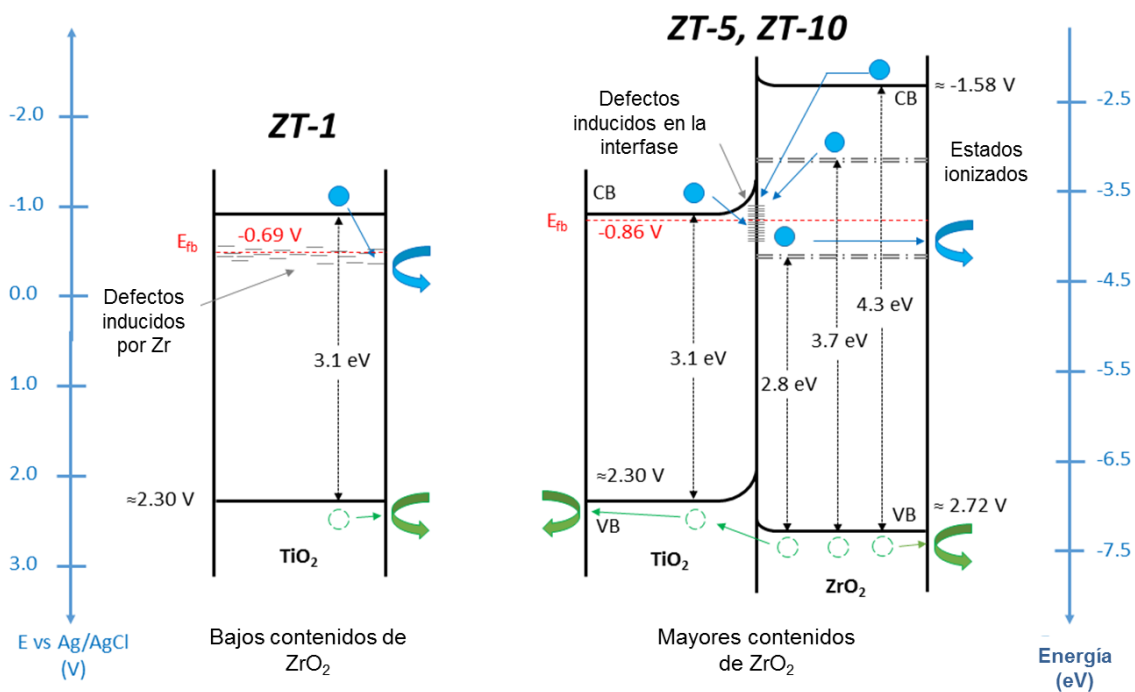


Figura 19. Esquema de energía de los óxidos mixtos y su interacción en la separación de los portadores de carga.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN LA REDUCCIÓN DE 4-NITROFENOL

La obtención de productos de mayor valor agregado es considerada una alternativa eficiente en fotocatalisis. En este sentido, la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol constituye una reacción atractiva debido a que el 4-aminofenol es el precursor de diferentes productos farmacéuticos [74-78]. No obstante, el 4-nitrofenol es un compuesto muy estable y su reducción es termodinámica y cinéticamente difícil [128]. El TiO_2 ha sido empleado en la reducción del 4-nitrofenol, pero presenta limitaciones termodinámicas y cinéticas para la reducción. Por un lado, la posición de la banda de conducción del TiO_2 puede no ser favorable, ya que sus electrones no poseen un alto potencial para llevar a cabo la reacción y en el caso cinético, durante el proceso fotocatalítico, los huecos fotogenerados en el TiO_2 son altamente oxidantes, existiendo una fuerte competencia entre los procesos oxido/reducción. Debido a esto, para mejorar la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol con TiO_2 se han empleado diversas estrategias: como acoplar a éste con otro semiconductor con un potencial de banda de conducción más negativa, mejorando de esta manera las condiciones termodinámicas. Por otro lado, para evitar la competencia de los huecos fotogenerados y obtener una mayor velocidad de reducción, se ha incluido la adición de agentes de sacrificio como el sulfito de sodio (Na_2SO_3) e hidrazina [129-131].

Por ello, en este capítulo se pretende evaluar el impacto de un agente de sacrificio adicional al Na_2SO_3 empleando el óxido mixto ZT-5. En este caso, con el uso de metanol (colector de huecos) se desea incrementar la reacción de oxidación en la superficie del material [132] debido a que la velocidad de reducción del 4-nitrofenol sobre TiO_2 ha sido relacionada a la presencia de alcoholes en el medio de reacción [128].

Para estudiar el efecto del metanol (colector de huecos) en la reducción fotocatalítica de 4-nitrofenol, 150 mg del óxido mixto se suspendieron en 200 mL de una solución con 10 ppm de 4-nitrofenol en solución acuosa o en una solución metanol:agua (25%vol:75%vol) con 10 ppm de 4-nitrofenol. Las soluciones se mantuvieron bajo agitación constante y en la oscuridad durante 30 min, para obtener un equilibrio adsorción-desorción. No obstante, posterior a la irradiación ultravioleta y al seguimiento de la reacción mediante espectroscopía ultravioleta, se evidenció que en las dos soluciones se favorece el proceso de oxidación del 4-nitrofenol,

mostrando que la presencia de sulfito de sodio es necesaria para el proceso de reducción, como se ha reportado anteriormente [133]. En este sentido, nuevas reacciones en solución acuosa (H_2O) o en la mezcla metanol:agua ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$) en presencia de 100 mg de sulfito de sodio (Na_2SO_3) se llevaron a cabo, Figura 20a y 20b. Previo a la adición del sulfito de sodio, la solución inicial de 4-nitrofenol exhibe dos bandas a 315 y 400 nm correspondientes al equilibrio entre el 4-nitrofenol y el ion 4-nitrofenolato, respectivamente. Posteriormente, debido al medio alcalino generado por los iones sulfito (SO_3^{2-}), se observan dos bandas: una en 210 nm correspondiente a estos iones (SO_3^{2-}) y otra en 400 nm característica del intermediario 4-nitrofenolato [134]. Para evaluar la reducción del 4-nitrofenol se monitoreó la disminución de la banda a 400 nm (4-nitrofenolato) y a su vez la formación de una banda a 300 nm acompañada de dos puntos isobéuticos a 267 y 345 nm que indican la conversión del ion 4-nitrofenolato a 4-nitrofenol. La reducción del 4-nitrofenolato en el electrolito agua/sulfito de sodio ($\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$) presenta una débil formación de la banda de absorción a 300 nm, que comúnmente se asocia al 4-aminofenol. Además, sólo se alcanza la reducción total del 4-nitrofenolato presente en la disolución después de 5 horas de irradiación. Este comportamiento, es típicamente observado cuando se emplea TiO_2 en ausencia de cocatalizadores metálicos [135]. No obstante, al llevar a cabo la reducción fotocatalítica en metanol/agua/sulfito de sodio ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$) se observa la formación de la banda de absorción del 4-aminofenol a 300 nm, conforme transcurre la reacción; y el tiempo necesario para la reducción disminuye notoriamente (30 min). Vale la pena mencionar que a concentraciones mayores de metanol no se observan variaciones en la cinética de reducción del 4-nitrofenolato. La constante de reacción obtenida al ajustar a una cinética de orden cero, aumentó 19 veces para la reducción del 4-nitrofenolato en presencia de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ con respecto a la reducción realizada en $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$. Este drástico cambio en la cinética de reducción, muestra que efectivamente el reducir la cantidad de huecos disponibles (consumidos por el metanol) favoreció el proceso de reducción, al dejar más electrones disponibles para la reacción.

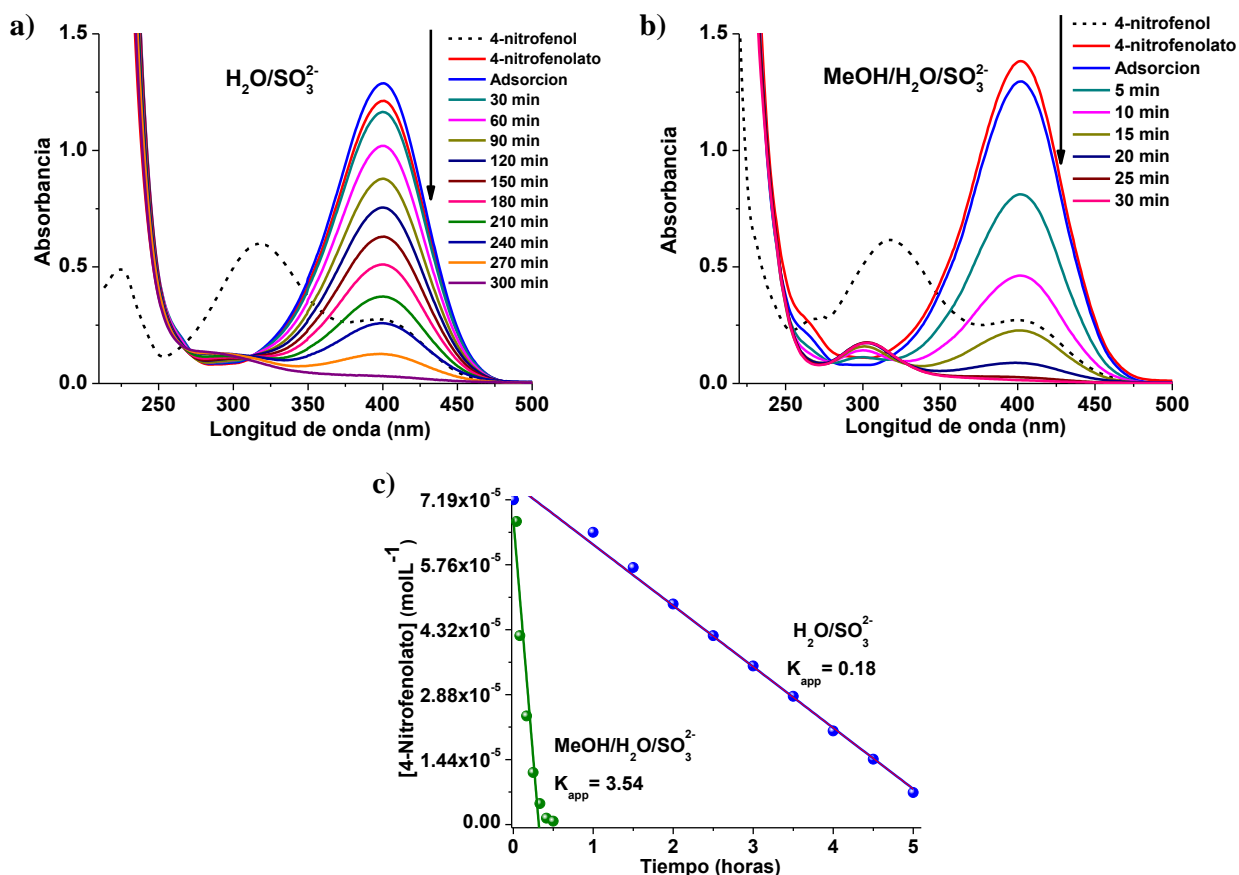


Figura 20. Espectro ultravioleta de reducción del 4-nitrofenol empleando el óxido mixto ZT-5: a) $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y b) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$; y c) C/C_0 vs Tiempo.

Con el objetivo de obtener mayor información sobre el rol que desempeñan los iones SO_3^{2-} y el MeOH durante el proceso de reducción, se acudió a la caracterización electroquímica. Como primera aproximación, se estableció el impacto del metanol y/o de los iones SO_3^{2-} en las propiedades semiconductoras del material. Para ello, las películas del óxido mixto ZT-5 se pusieron en contacto con 4 electrolitos: H_2O , $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$. La Figura 21 muestra las curvas Mott-Schottky características de materiales tipo n . El potencial menos negativo lo posee la película en contacto con agua ($E_{fb} = -0.67$ V); la adición del metanol genera un ligero corrimiento hacia valores más negativos con respecto al H_2O ($E_{fb} = -0.69$ V), hecho que podría explicarse debido a la adsorción del metanol sobre el fotocatalizador y a que su disociación forma grupos metoxi superficiales [136-137]. A su vez, se observa que la presencia de iones SO_3^{2-} en los electrolitos $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ ocasiona un corrimiento hacia

valores más negativos de potencial, obteniendo valores de E_{fb} de -0.79 y -0.89 V, respectivamente. Este comportamiento muestra que los iones SO_3^{2-} presentan una adsorción específica fuerte al material y que la presencia del MeOH ocasiona que esta adsorción sea aún mayor, modificando en mayor extensión la posición del potencial de banda plana del semiconductor [138].

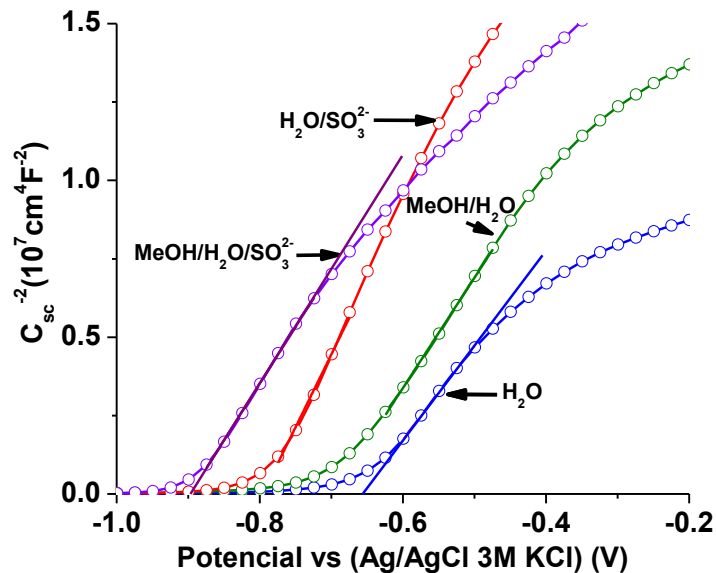


Figura 21. Curvas Mott- Schottky en los 4 electrolitos establecidos. Frecuencia 400 Hz.

Resulta un poco ambiguo que se logre un incremento en la cinética de la reacción, adicionando dos agentes que se conocen como colectores de huecos; por lo que se midió la fotocorriente generada por la película para discernir si estos dos agentes actúan como colectores de huecos, pues esto se refleja como un incremento en la fotocorriente medida [139-141]. La generación de corriente bajo iluminación se evaluó imponiendo un potencial fijo de 0.3 V, para favorecer la colección de los electrones en el sustrato, empleando los electrolitos: H_2O , $MeOH/H_2O$, H_2O/SO_3^{2-} , $MeOH/H_2O/SO_3^{2-}$ (Figura 22). En este sentido, en las mediciones realizadas en H_2O y H_2O/SO_3^{2-} se observa una baja fotocorriente, estable y similar entre ellas, indicando que los iones SO_3^{2-} no están actuando como colectores de huecos. En contraste, las mediciones en $MeOH/H_2O$ evidenciaron un aumento en la fotocorriente debido a que la adsorción del metanol sobre la superficie del material favorece la transferencia de los huecos

fotogenerados entre el óxido mixto ZT-5 y el MeOH, actuando éste último como colector de huecos [142]. A su vez, la respuesta es más rápida cuando están presentes el MeOH y los iones SO_3^{2-} , obteniéndose una mayor fotocorriente, asociada a la acción sinérgica entre el metanol y los iones sulfito. Es importante mencionar que, a pesar que en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ disminuye la fotocorriente en el segundo pulso, resulta mayor que en los otros electrolitos. Estos resultados muestran que el metanol es el responsable de coleccionar los huecos fotogenerados en la superficie del fotocatalizador, disminuyendo la recombinación electrón-hueco beneficiando de esta manera la actividad fotocatalítica del material [142].

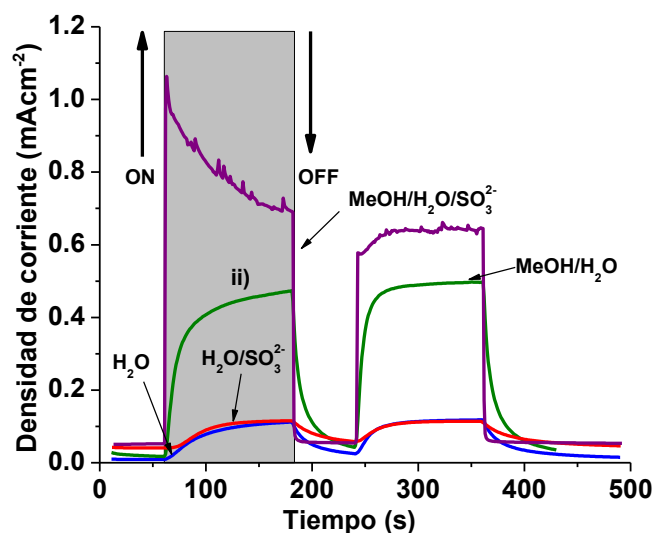


Figura 22. Cronoamperometría bajo irradiación ultravioleta bajo un potencial aplicado 0.3 V.

Para complementar los resultados obtenidos mediante cronoamperometría, se midió la generación fotocatalítica de radicales OH^\bullet mediante pruebas de fluorescencia empleando el ácido tereftálico como molécula modelo (Figura 23) [125-143]. En esta prueba, el ácido tereftálico reacciona con los radicales OH^\bullet , para formar el ácido 2-hidroxitereftálico, que emite una única señal de fluorescencia a 426 nm. El incremento en la señal de fluorescencia muestra que cuando el fotocatalizador se encuentra en H_2O , hay una considerable generación de radicales OH^\bullet , la cual incrementa con el tiempo de iluminación. Al realizar la prueba en el electrolito $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, esta señal, aunque incrementa con el tiempo, es menor en intensidad que la observada en H_2O ; mostrando que el MeOH disminuye la generación de radicales OH^\bullet cuando el óxido mixto es iluminado, hecho asociado a que su oxidación toma lugar mediante los huecos

fotogenerados sobre la superficie del fotocatalizador [132,144-146]. Adicionalmente, cuando están presentes los iones SO_3^{2-} en H_2O y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ existe una menor cantidad de radicales OH^\bullet , mostrando que aunque este agente no reacciona con los huecos en la superficie del fotocatalizador, sí actúa como agente de sacrificio consumiendo los radicales OH^\bullet en solución. Es importante resaltar que la intensidad de la banda es mucho menor en la mezcla $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$, apreciándose un efecto sinérgico de estos dos agentes, que controla la cantidad de radicales OH^\bullet en el medio de reacción.

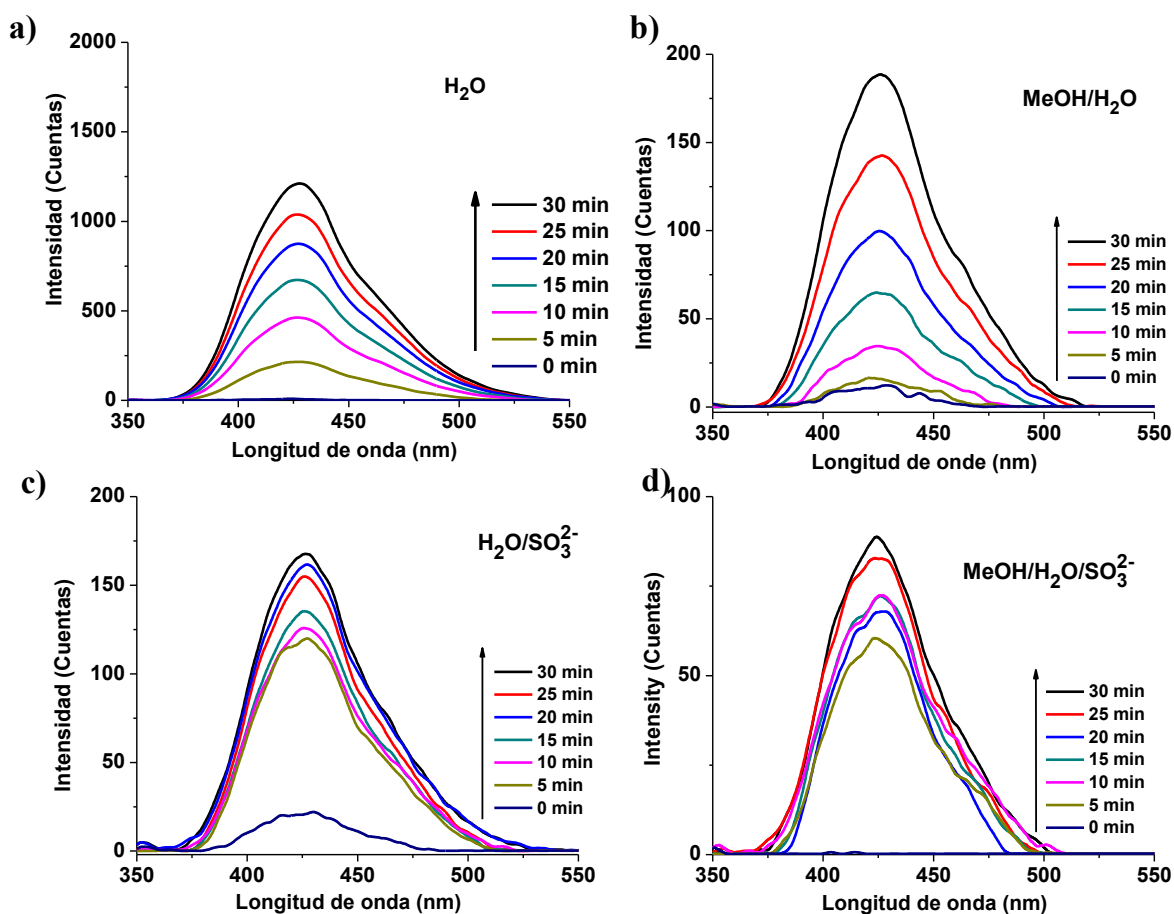


Figura 23. Pruebas de fluorescencia en H_2O , b) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y d) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ presencia del óxido mixto ZT-5.

Para evaluar el impacto de la composición del electrolito sobre el potencial de los electrones generados (poder reductor) durante la irradiación; así como su recuperación en la oscuridad (transferencia y recombinación) [43], se realizaron mediciones de potencial de circuito

abierto (OCP) en los 4 electrolitos: H_2O , $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$. Para evaluar la estabilidad del proceso de acumulación de electrones fotogenerados, se realizaron 5 perturbaciones de iluminación de un minuto cada una, con un periodo de oscuridad de un minuto entre ellas (Figura 24, líneas continuas). Posteriormente, cuando se interrumpe la irradiación se siguió la recuperación del OCP para establecer el comportamiento de los electrones y su interacción con el medio. En todos los casos, al iluminar el electrodo, el OCP se desplaza rápidamente a potenciales más negativos (característico de materiales tipo n), evidenciando la acumulación de los electrones en la banda de conducción. Los valores de OCP presentan una tendencia similar a los establecidos en Mott-Schottky al variar la composición del electrolito (Figura 24), encontrándose que el poder reductor de los electrones en el óxido mixto varía de la siguiente manera $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-} > \text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}$. Por otro lado, la recuperación del OCP al interrumpir definitivamente la iluminación, mostró variaciones considerables, en función del electrolito empleado. La presencia de MeOH o iones SO_3^{2-} hace que la recuperación sea más lenta, sugiriendo que en estos dos agentes por separado, los electrones fotogenerados en el fotocatalizador no se recombinan o se transfieren a la solución, por lo que el OCP varía muy lentamente. Por el contrario, para el electrolito $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$, la recuperación es más rápida, indicando que bajo estas condiciones los electrones sí pueden ser transferidos a una especie en disolución, que en el caso de la línea continua, sólo puede ser el agua (Figura 24d). Adicionalmente, las mediciones de OCP también se realizaron en presencia de 4-nitrofenol (Figura 24, líneas discontinuas). En todos los electrolitos evaluados, se observa que los electrones se alojan a potenciales menos negativos sugiriendo que el 4-nitrofenol está tomando los electrones presentes en la banda de conducción del óxido mixto, incluso en los electrolitos donde la reducción del mismo no procede en las pruebas fotocatalíticas (H_2O y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$) (Figura 24a y b). Para el caso del $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ se observa una recuperación rápida, en comparación con lo observado en ausencia del 4-nitrofenol, ya que ahora sí hay una especie en la disolución que puede tomar los electrones que se acumulan en el óxido (Figura 24c). Este comportamiento puede estar asociado al mayor poder reductor de los electrones en este electrolito, como se mostró en las mediciones de Mott-Schottky y el OCP más negativo alcanzado bajo iluminación. Por otra parte, la recuperación del OCP en la oscuridad se hizo más rápida en todos los electrolitos, excepto en $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$; mostrando que, aunque en presencia del

metanol los electrones en el óxido mixto son más reductores, la transferencia de electrones hacia el 4-nitrofenol, no se lleva a cabo, razón por la que no procede la reacción de reducción (Figura 24b). Este hecho confirma que la reducción del 4-nitrofenol en presencia de sulfito, no sólo se debe a que haga más negativo el potencial de los electrones en el óxido, y/o a que actúe como colector de las especies oxidantes generadas; sino que la adsorción de este ion en la superficie del óxido, favorece la transferencia de los electrones hacia el 4-nitrofenol (Figura 24c y d).

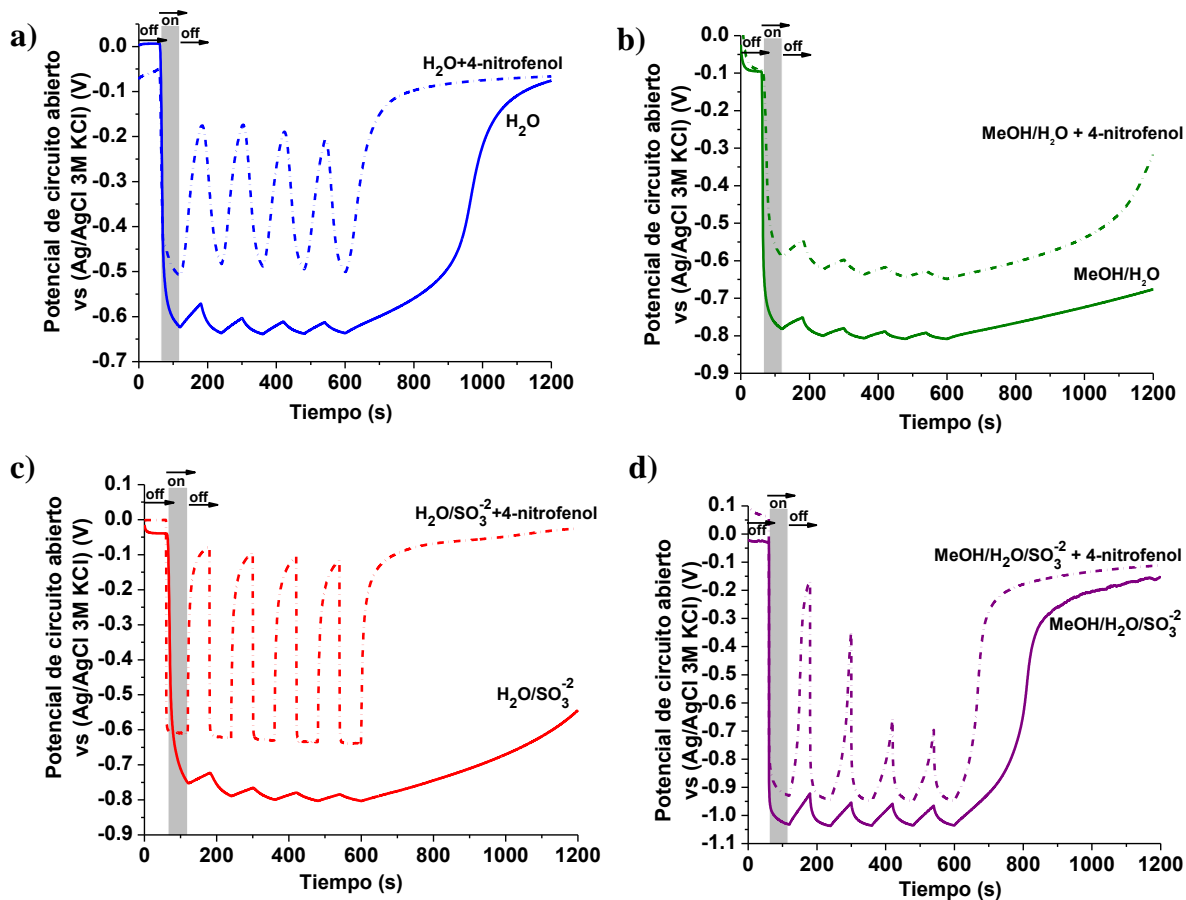


Figura 24. Tiempo de evolución de potencial de circuito abierto (OCP) en oscuridad (off) y bajo iluminación (on) para a) H_2O , b) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y d) $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$

Finalmente, para evidenciar el impacto de la composición del electrolito sobre los procesos de transferencia de carga interfaciales, se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, bajo iluminación. De esta manera, podemos tener acceso a la resistencia a la transferencia de carga del proceso global (oxidación y reducción) que se lleva a cabo sobre el fotocatalizador, bajo condiciones similares en las que se lleva a cabo la

fotocatálisis (Figura 25). Los electrolitos compuestos por H_2O y $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ poseen las mayores resistencias, observándose que incluso la presencia de los iones SO_3^{2-} generan una resistencia ligeramente mayor. Este comportamiento está en línea con lo observado en las curvas de cronoamperometría, en donde se observa que el sulfito no solo actúa como agente de sacrificio consumiendo los radicales OH^\bullet en solución, por lo que éste ion parece actuar como mediador para la transferencia de electrones hacia el 4-nitrofenol. Adicionalmente, en los electrolitos que está presente el MeOH , se observa una disminución en la resistencia, hecho que favorece la transferencia de carga en el sistema, como se observó en las curvas de cronoamperometría. Es importante mencionar que, a pesar que existe una disminución de la resistencia en el electrolito compuesto por $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, esta mezcla favorece el proceso de oxidación. Adicionalmente, en el electrolito $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ se obtiene una disminución mayor en la resistencia a la transferencia de carga, debido a la acción conjunta del MeOH y los iones SO_3^{2-} , donde el primero colecta los huecos fotogenerados y aumenta la cantidad de electrones libres en la superficie del fotocatalizador y el segundo consume los radicales OH^\bullet y media la transferencia de los electrones hacia el 4-nitrofenol.

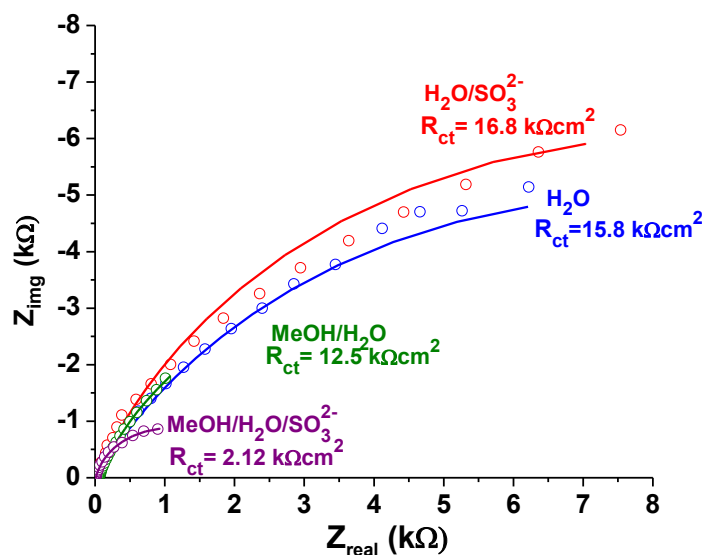
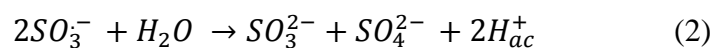
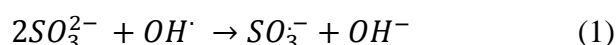


Figura 25. Espectro de impedancia electroquímica para H_2O , $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ y $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$ empleando el óxido mixto ZT-5.

En resumen, en fotocatalisis, es difícil investigar el proceso de reducción de forma individual, debido a que se ve afectado por el proceso de oxidación, entrando en una competencia que afecta la cinética global de reacción. La adición del MeOH (en presencia de Na₂SO₃) en la reducción del 4-nitrofenol provoca un efecto sinérgico que conlleva a un aumento en la cinética de reacción. Este hecho es debido a que los huecos generados durante la irradiación pueden ser capturados por el MeOH, gracias a la adsorción específica del metanol sobre el material, en este caso, los huecos pueden ser transferidos del óxido mixto a los grupos metoxi (CH₃O) disminuyendo así la cantidad de huecos en la superficie del material [128,142,147]. En lo que se refiere a los radicales OH[•] formados en el medio de reacción, la cantidad está determinada por dos factores: 1) el MeOH disminuye la población de huecos disponibles debido a su capacidad de coleccionarlos y 2) los iones SO₃²⁻ adsorbidos en la superficie reaccionan con los radicales OH[•] (Reacciones 1 y 2) generando la oxidación parcial a SO₄²⁻ [148].



Adicionalmente, los iones SO₃²⁻ actúan como facilitadores en la transferencia de electrones al ion 4-nitrofenolato (Figura 26). Este fenómeno puede estar relacionado al hecho que la adsorción de los iones SO₃²⁻ sobre el fotocatalizador, llevó a que su E_{fb} se desplazara hacia valores más negativos, indicando que bajo estas condiciones los electrones fotogenerados tienen un mayor poder reductor. En este sentido, el electrolito MeOH/H₂O/SO₃²⁻ propulsó el proceso de reducción del ion 4-nitrofenolato aumentando la velocidad de reacción 19 veces con respecto a la medida en H₂O/SO₃²⁻ (Figura 20). De hecho, la adición de metanol logró la obtención de constantes de velocidad mayores a las reportadas previamente en la literatura para TiO₂, en ausencia de co-catalizadores [128,149]

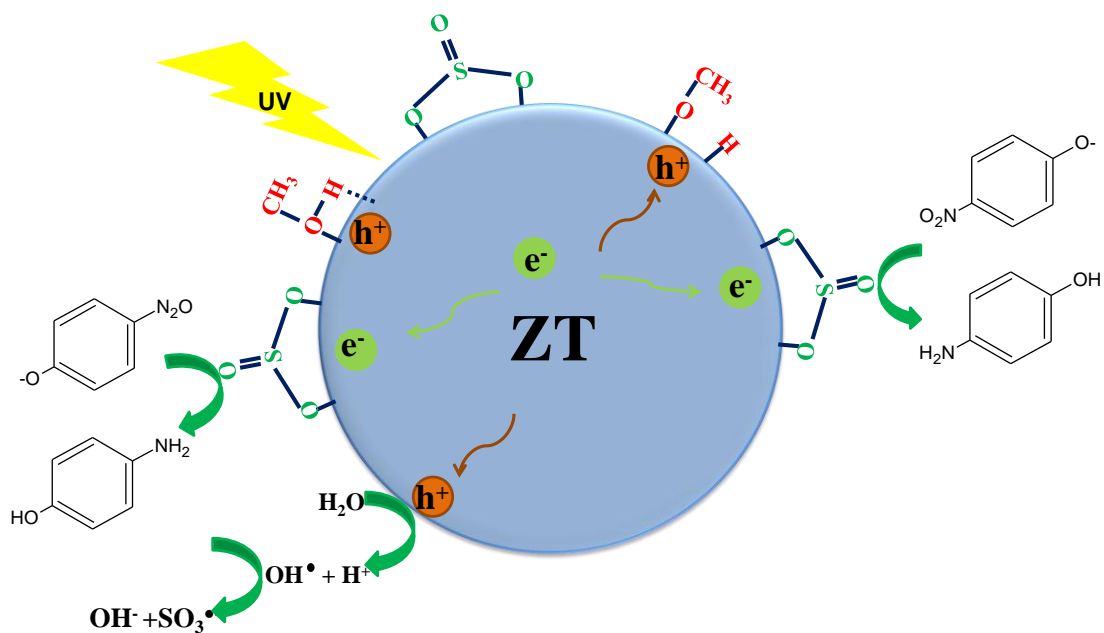


Figura 26. Representación gráfica de la reducción fotocatalítica del 4-nitrofenol empleando Metanol y sulfito de sodio y el óxido mixto ZT-5.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE HIDROGENO

La síntesis de óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 ha demostrado ser una estrategia eficaz para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . En producción de hidrógeno, el potencial de la banda de conducción de ZrO_2 puede generar electrones con un potencial más negativo que el TiO_2 [80, 103]. Los resultados de producción de hidrógeno de los materiales sintetizados: TiO_2 , ZrO_2 y los óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 son mostrados en el Anexo 1, donde puede observarse que el óxido ZT-5 exhibe el mejor comportamiento asociado a las heterouniones del material y a una mejor transferencia de los portadores de carga. Para mejorar la producción de hidrogeno se planteó la modificación del óxido mixto ZT-5 y así observar su actividad fotocatalítica correspondiente.

En este sentido, se ha reportado que el acoplamiento del TiO_2 con CuO aumenta la eficiencia de la producción de hidrógeno porque el CuO actúa como un co-catalizador para la reacción de reducción de agua, favoreciendo la separación del par $(e^- - h^+)$ [41-42,51-52,150]. Además, ha sido reportado que en mezclas de reacción de alcohol: agua, y un contenido bajo de CuO especialmente el de 1% en peso de CuO representa el máximo en actividad fotocatalítica. Este comportamiento ha sido asociado a características como área superficial, energía de banda prohibida, dispersión de CuO sobre la superficie del TiO_2 y el rol sinérgico de CuO en TiO_2 [3, 51].

Por ello, en este capítulo se pretende determinar el efecto del contenido en peso de CuO (0.5-5%) sobre ZT-5 en la producción fotocatalítica de hidrógeno y evaluar el impacto sobre los procesos de transferencia de carga involucrados.

6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y ESTRUCTURAL

6.1.1. Difracción de Rayos X

La Figura 27 muestra los patrones de difracción de rayos X del óxido mixto ZT-5, de los materiales que contienen CuO (x -CZT, donde x , representa el contenido de CuO) y del CuO . En ZT-5 y x -CZT se observaron los picos característicos de la fase anatasa correspondiente al TiO_2

(JCPDS 84-1286). La ausencia de picos de difracción de CuO en los materiales x -CZT puede estar asociado con los bajos contenidos utilizados en este trabajo (igual o inferior al 5% en peso) y su alta dispersión en ZT-5 [151]. Adicionalmente, se realizó el refinamiento Rietveld para el ZT-5 y los materiales x -CZT, los valores estimados para los parámetros de celda así como el tamaño de cristalito se reportan en la Tabla 7. Los resultados muestran que el proceso de impregnación no modifica considerablemente las características del ZT-5 [152]. Por otra parte, el CuO exhibe los picos de difracción característicos de la fase monoclinica (JCPDS 48-1548) [153].

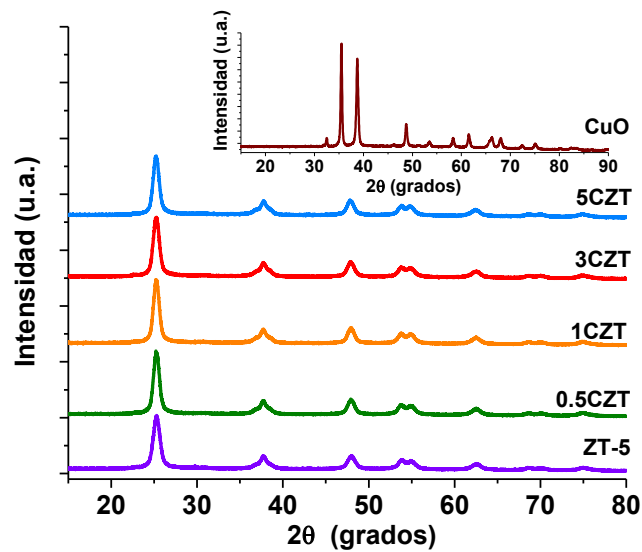


Figura 27. Patrones de difracción de rayos X de ZT-5, x -CZT (0.5, 1, 3 y 5% en peso de CuO) y CuO.

Tabla 7. Tamaño de cristal y parámetros de celda de los materiales sintetizados.

Material	D* nm	Parámetro de celda ** Å	
		<i>a</i>	<i>c</i>
ZT-5	9.4	3.7904	9.5303
0.5CZT	10.5	3.7912	9.53361
1CZT	10.5	3.7921	9.53261
3CZT	9.9	3.7937	9.52659
5CZT	10.4	3.7960	9.52610
CuO	55.5	--	--

6.1.2. Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de los materiales son reportados en la Tabla 8. Se puede observar que el proceso de impregnación de los materiales genera una disminución del área superficial y del volumen de poro de los materiales, sugiriendo que el CuO genera un bloqueo de los poros del óxido mixto ZT-5 [3,154-155].

6.1.3. Espectroscopía ultravioleta-visible: Reflectancia Difusa

El efecto del CuO en las propiedades ópticas se determinó mediante mediciones de reflectancia difusa. La Figura 28 muestra los espectros ultravioleta para los materiales ZT-5, x-CZT y CuO y los valores correspondientes a la energía de banda prohibida son relacionados en la Tabla 8. La absorción de material ZT-5 alrededor de 400 nm es característica del TiO₂. Los materiales x-CZT presentan un desplazamiento progresivo a longitudes de onda mayores a medida que incrementa el contenido del CuO, debido a la dispersión sobre el ZT-5 y a la creación de defectos adicionales, como centros de color, causados por la formación de aglomerados en la superficie [154]. Sin embargo, en los materiales 0.5CZT y 1CZT es posible observar que aún está presente la transición del TiO₂, lo que podría sugerir el recubrimiento progresivo del ZT-5 por CuO [157].

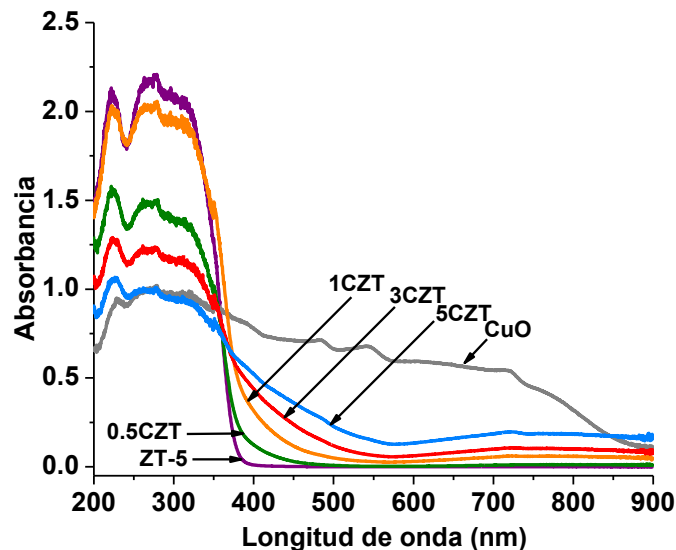


Figura 28. Espectro ultravioleta-visible de ZT-5, x-CZT (0.5, 1, 3 y 5% en peso de CuO) y CuO puro

Tabla 8. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los fotocatalizadores.

Material	Area Superficial m²/g	Diámetro de poro Nm	Volumen de poro cm³/g	Energía de banda prohibida eV
ZT-5	147	7.8	0.37	3.17
0.5CZT	93	7.4	0.22	3.05
1CZT	88	8.1	0.21	2.98
3CZT	87	8.4	0.18	--
5CZT	87	7.3	0.17	--
CuO	9	7.9	0.02	1.36

*TiO₂ (101), ^yCuO (-1,1,1).

6.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión TEM

La Figura 29 muestra la imagen correspondiente al sólido 1CZT (1% en peso de CuO). Mediante DigitalMicrograph, es posible identificar y diferenciar los tres óxidos presentes en el material basados en la diferencia de sus distancias interplanares. Las distancias interplanares de 0,367 nm, 0,266 nm y 0,251 nm corresponden al plano (101) del TiO₂, (002) del ZrO₂ y ($\bar{1}$,1,1) del CuO, respectivamente. La Figura 29 muestra que el CuO está disperso sobre el ZT-5 [158-160]. Adicionalmente, esta imagen confirma la presencia de CuO cristalino en los sólidos *x*-CZT, no observado en la caracterización por difracción de rayos X (Figura 27).

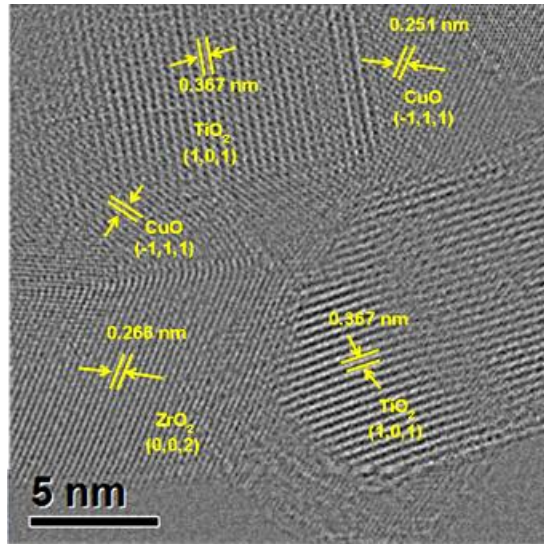


Figura 29. Microscopia Electrónica de Transmisión del fotocatalizador 1CZT (1% en peso de CuO).

6.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para obtener una mayor información de las propiedades semiconductoras y el efecto del CuO en los procesos de transferencia de carga se realizó la caracterización electroquímica. Las propiedades semiconductoras se estimaron a partir de curvas de Mott - Shottky. Los materiales ZT-5 y x -CZT exhiben un comportamiento característico de materiales tipo n , con una pendiente positiva en la región lineal de C_{SC}^{-2} vs la curva de potencial (Figura 30a), mientras que el CuO exhibe un comportamiento tipo p con una pendiente negativa. Los valores de potencial de banda plana (E_{fb}) de los materiales se muestran en la Tabla 9.

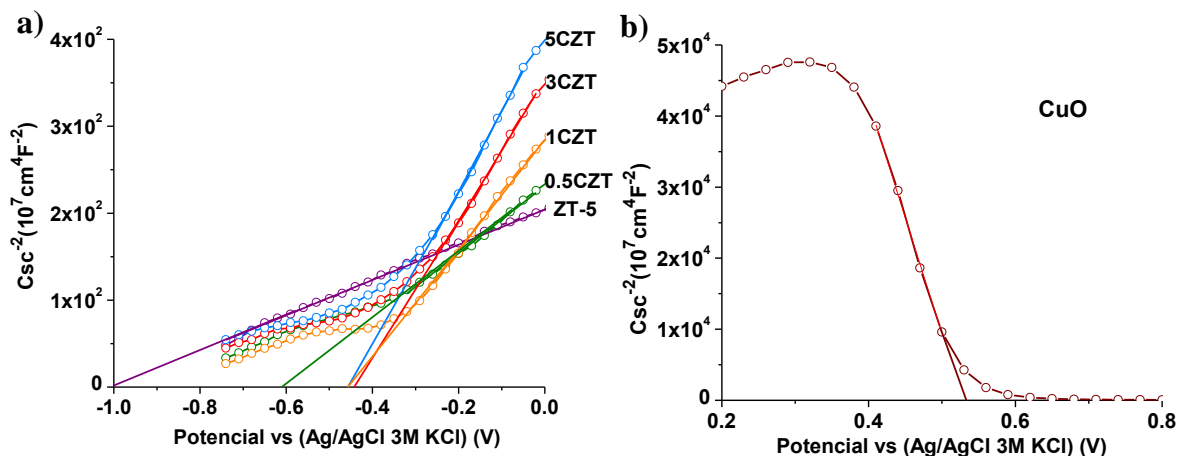


Figura 30. Curvas Mott-Shottky a) ZT-5 y materiales x -CZT, b) CuO. La C_{sc} fue obtenida a 400 Hz en 0.03 M KClO_4 en una mezcla agua-metanol (50%:50% vol).

De acuerdo a los valores de potencial de banda plana, el ZT-5 exhibió un valor más negativo que la materiales x -CZT. Vale la pena mencionar que el E_{fb} para el ZT-5 (-1.0 V) es mayor que el potencial necesario para producir hidrógeno (-0,623 V vs Ag / AgCl (3,0 M KCl) a pH neutro), mostrando que el óxido mixto ZT-5 cumple con los requisitos termodinámicos para realizar la reducción de agua. Por el contrario, el CuO exhibió el valor E_{fb} más positivo (0,52 V) debido al carácter p del semiconductor. Si se considera que el E_{fb} del ZT-5 y del CuO es el potencial de banda de conducción y el potencial de banda de valencia, respectivamente, el otro potencial de banda puede estimarse sumando (en caso de ZT-5) o restando (en caso de CuO) el valor de energía de banda prohibida de estos materiales (Tabla 8). De esta manera, se puede esbozar la posición de las bandas para el ZT-5 y el CuO como se muestra en la Figura 31. El E_{fb} de los sólidos cambia hacia valores menos negativos en los materiales x -CZT, en comparación con ZT-5, debido a la alineación del nivel de fermi a través del material, observándose un mínimo para el 1CZT (Tabla 9). Por tanto, se esperara que contenidos superiores al 1% en peso de CuO no inducirán cambios en el campo eléctrico creado en la unión p - n .

Tabla 9. Potencial de banda plana de los materiales sintetizados (E_{fb}).

Material	E_{fb} vs (Ag/AgCl/ 3M KCl) (V)
ZT-5	-1.00
0.5CZT	-0.59
1CZT	-0.44
3CZT	-0.44
5CZT	-0.45
CuO	0.52

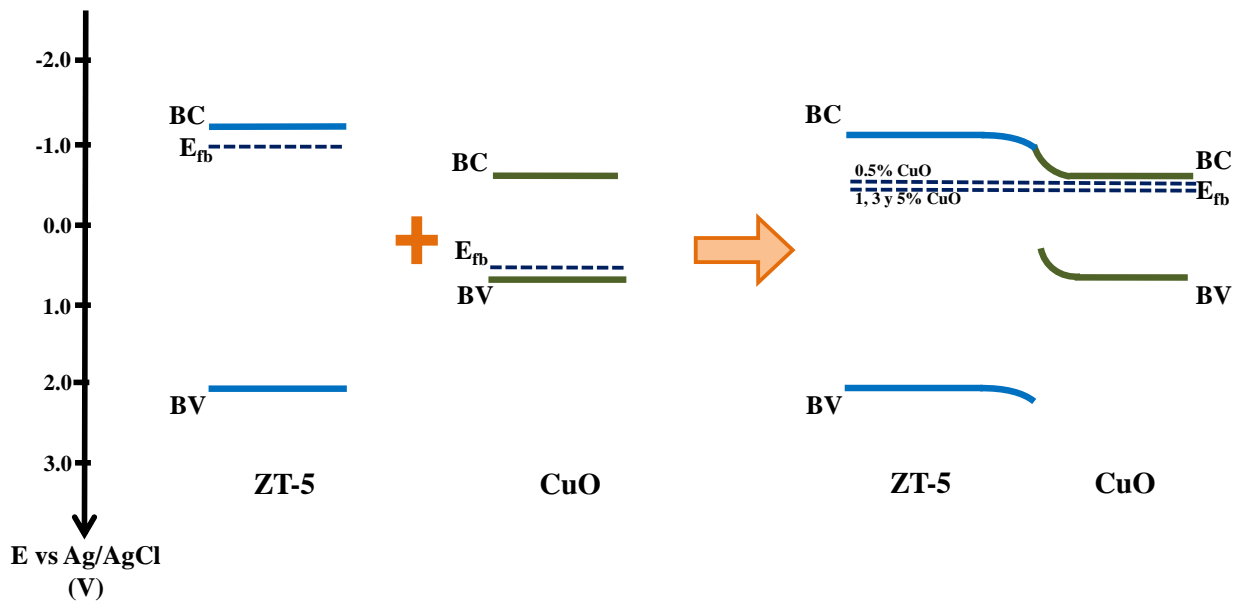


Figura 31. Esquema energético del ZT-5 y CuO y su interacción para la separación espacial de portadores de carga en los materiales x-CZT.

6.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

Los materiales ZT-5 y x-CZT fueron evaluados en la reacción de producción de hidrógeno bajo irradiación ultravioleta durante 7 horas. La producción fotocatalítica de hidrógeno se realizó usando 50 mg del fotocatalizador suspendido en 200 mL de una solución de metanol-agua

(50% vol: 50% vol) a temperatura ambiente. Las suspensiones se burbujearon con gas nitrógeno durante 5 minutos antes de la reacción. La Figura 32 muestra claramente que la presencia del CuO favorece la producción de hidrógeno hasta un contenido de 1% en peso de CuO. Este contenido óptimo se ha asociado con un aumento en el tiempo de vida de los portadores de carga disponibles para la transferencia [41, 150, 157, 161-162]. El material 1CZT produjo la mayor tasa de hidrógeno equivalente a $1877 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$, mientras que el ZT-5 produjo $697 \mu\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$, aumentando la producción de H_2 en un factor de 3. A mayores contenidos de CuO, se observa una disminución en la fotoactividad, posiblemente debido al recubrimiento progresivo del ZT-5 y a la formación de aglomerados de CuO en la superficie. Estos aglomerados (materiales 3CZT y 5CZT) pueden actuar como centros de recombinación disminuyendo la separación de los portadores de carga [162-165]. Por otro lado, el CuO tiene la menor actividad entre los materiales sintetizados, lo que indica que la mejora observada en la producción fotocatalítica de hidrógeno se debe a una interacción sinérgica entre ZT-5 y el CuO. Es importante mencionar que todos los materiales comparados en este estudio presentan un comportamiento superior que la referencia comercial P_{25} .

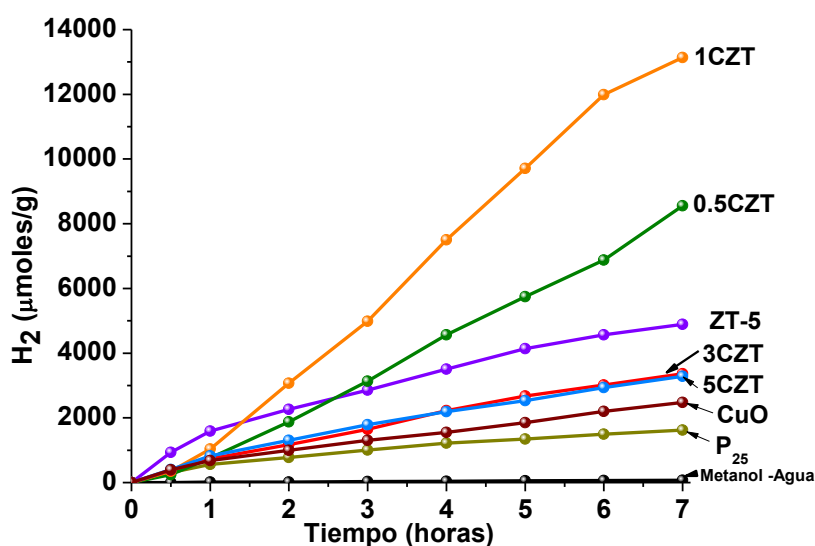


Figura 32. Producción de Hidrógeno utilizando los materiales ZT-5, x-CZT (0.5, 1, 3 y 5% en peso de CuO), CuO en una mezcla metanol – agua (50% vol-50% vol).

Adicionalmente, al comparar la actividad fotocatalítica del material 1CZT en 4 ciclos (Figura 33), se evidenció una ligera disminución en la producción de hidrógeno, indicando que el material 1CZT tiene una buena estabilidad.

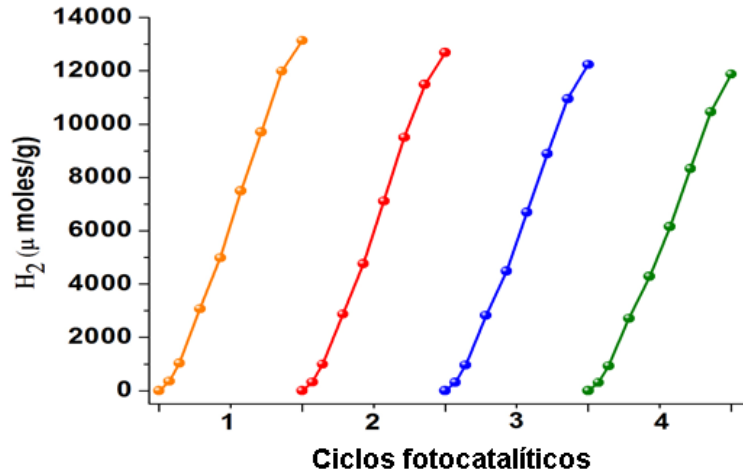


Figura 33. Reutilización del fotocatalizador de 1% en peso de CuO (1CZT).

Para obtener más información sobre los procesos de separación y transferencia de carga se estudió el impacto de la luz ultravioleta sobre el potencial de circuito abierto (OCP) de los materiales. Para este fin, las películas de ZT-5, de CuO y de los materiales x -CZT se pusieron en contacto con el electrolito de KClO_4 (0.03 M) en una mezcla agua: metanol (50% vol:50% vol). La mezcla fue burbujeadada con gas nitrógeno para desplazar el oxígeno disuelto. La perturbación de luz UV se realizó en 5 ciclos de encendido-apagado para evaluar la estabilidad del OCP medido bajo iluminación. Después de la perturbación con luz ultravioleta, el cambio en el OCP en la oscuridad fue monitoreado para evaluar la cinética de transferencia de electrones fotogenerados en el material. Las curvas OCP obtenidas en función del tiempo se muestran en la Figura 34. La Figura 34a muestra la variación del OCP para las películas ZT-5 y CuO. En ellas, se registró un impacto diferente de la iluminación debido al carácter disímil de los materiales, como se muestra en la Figura 30. Cuando se iluminó el material ZT-5 (material tipo n), el OCP se desplaza rápidamente a potenciales más negativos, sugiriendo que los electrones fotogenerados se acumulan en la banda de conducción o en niveles de energía situados debajo de ésta. Cuando se interrumpió la irradiación, el OCP cambió ligeramente hacia valores menos negativos, pero alcanzó el mismo valor cuando la película se iluminó de nuevo. Este comportamiento demuestra la estabilidad del proceso de acumulación de electrones en la

película. Cuando la luz se interrumpió definitivamente ($t = 540$ s), el OCP cambió ligeramente hacia valores menos negativos, mostrando que los electrones acumulados en la banda de conducción son transferidos lentamente a especies en la solución. Contrario a este comportamiento, el CuO mostró un cambio en el OCP hacia valores más positivos, relacionados con la acumulación de agujeros debido a su carácter de tipo p .

En los materiales x -CZT se observaron cambios importantes en la respuesta a luz ultravioleta en comparación con el ZT-5 y el CuO. Todos los materiales x -CZT mostraron un carácter de tipo n (acumulación de electrones), sin embargo, se evidenció un retraso en la respuesta a la iluminación con el aumento del contenido de CuO (Figura 34b). Este comportamiento está relacionado con el llenado de estados energéticos con menor energía [43], probablemente generados en la interfaz de CuO-ZT-5. En el material 5CZT, el OCP no alcanza un valor estable en el tiempo empleado para la caracterización, permaneciendo a valores positivos de OCP. Este fenómeno expone un proceso interfacial que tiene lugar durante la separación de los portadores de carga. Por otra parte, es importante mencionar, que la recuperación del OCP en la oscuridad de los materiales x -CZT es más rápida que en el material ZT-5, sugiriendo que las nanopartículas de CuO formadas en la superficie del ZT-5 no sólo ayudan en el proceso de separación de los portadores de carga, sino que también aceleran la transferencia de electrones a la solución. Esta observación coincide bien con el incremento de la producción de hidrógeno observado cuando el CuO fue soportados sobre el material ZT-5.

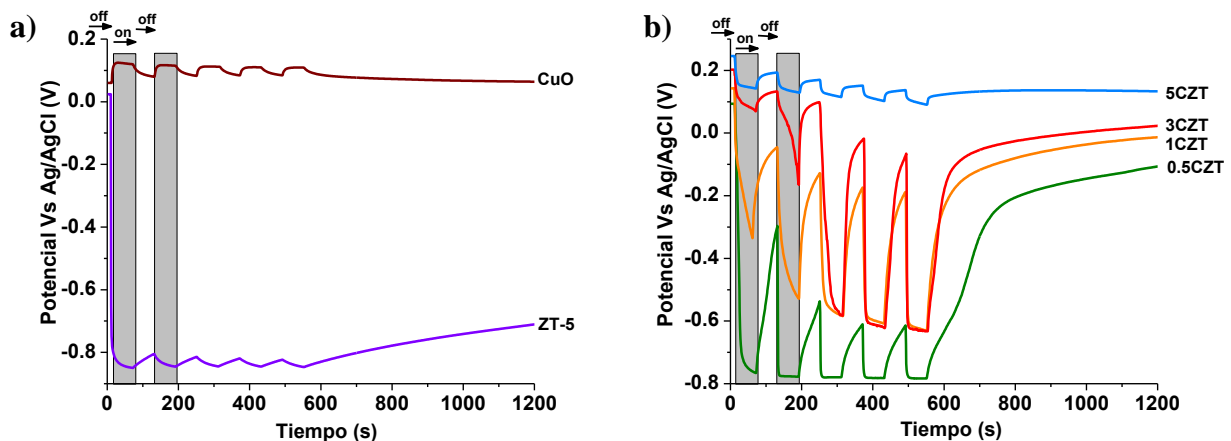


Figura 34. Potencial de circuito abierto (OCP) con respecto al tiempo en la oscuridad (off) y bajo irradiación (on) para: a) ZT-5 y CuO, y b) 0.5CZT, 1CZT, 3CZT y 5CZT.

Para obtener una comprensión más profunda del proceso de transferencia de carga que tiene lugar durante la producción fotocatalítica de hidrógeno y el proceso interfacial observado en los materiales a partir de las mediciones de OCP (Figura 34b), se realizaron mediciones mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en la oscuridad y bajo iluminación en el mismo electrolito empleado para la caracterización del OCP.

Los materiales ZT-5 y *x*-CZT presentaron grandes impedancias en la oscuridad, Figura 35a, ya que no tenían lugar procesos de transferencia de carga bajo esta condición. Cuando se iluminaron las películas, se detectó una drástica caída de los valores de impedancia, lo que demuestra que la luz ultravioleta es responsable del proceso de transferencia de carga. Acorde a los resultados de las pruebas fotocatalíticas (Figura 32), la presencia del CuO sobre el ZT-5 provocó una disminución de las impedancias medidas debido al aumento en el proceso de transferencia de carga, registrándose una impedancia mínima para el material 1CZT. Por el contrario, la impedancia medida para CuO es ligeramente disminuida bajo luz ultravioleta, lo que demuestra que la mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales *x*-CZT no se debe a la absorción de luz por parte del CuO sino a una interacción sinérgica entre el CuO y el ZT-5. Además, el recuadro de la Figura 35b muestra el zoom (en el dominio de frecuencias intermedias) de las impedancias medidas bajo iluminación para los materiales ZT-5 y *x*-CZT. En los materiales *x*-CZT, se observa un pequeño semicírculo que aumenta con el contenido de CuO sugiriendo que existe un proceso adicional. Este proceso, ausente en ZT-5, puede estar relacionado con el atrapamiento de carga en la interface CuO-ZT-5, como se observó en las mediciones de OCP en la Figura 34. El incremento continuo de impedancia interfacial entre CuO y ZT-5 afecta la resistencia a la transferencia de carga, y por tanto, la impedancia aumenta a contenidos de CuO mayores al 1% en peso.

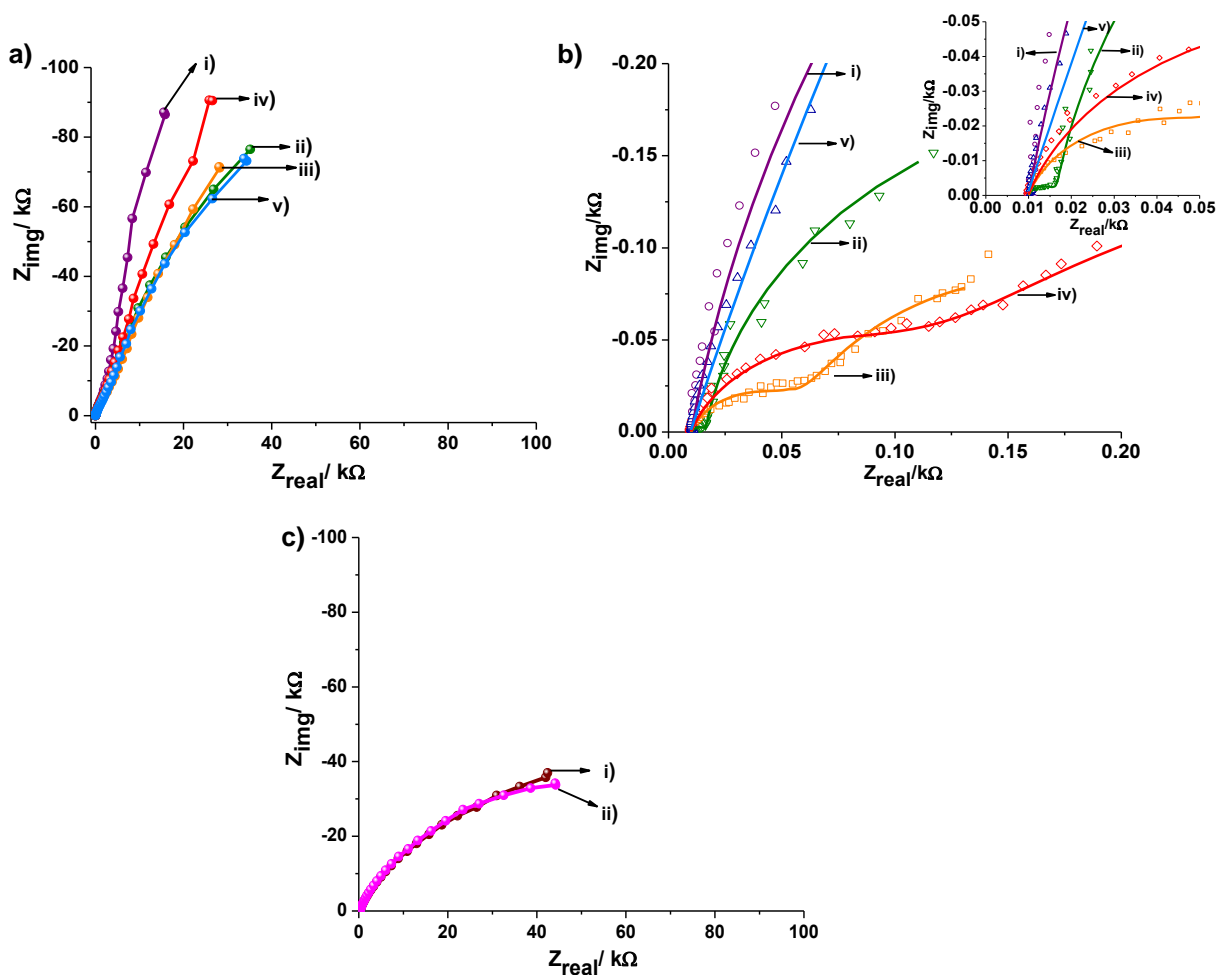


Figura 35. Espectros de impedancia electroquímica en: a) oscuridad i) ZT-5, ii) 0.5CZT, iii) 1CZT, iv) 3CZT y v) 5CZT y b) bajo irradiación ultravioleta de i) ZT-5, ii) 0.5CZT, iii) 1CZT, iv) 3CZT 1 v) 5CZT y c) CuO en : i) oscuridad y ii) bajo irradiación ultravioleta.

Los datos experimentales se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente $R_{sol} (R_{int} (C_{int})) (R_{ct} (C_{ct}))$; donde R_{sol} representa la resistencia a la solución, R_{int} es la resistencia interfacial, C_{int} es la capacitancia a la resistencia interfacial, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga y C_{ct} es la capacitancia a la transferencia de carga, respectivamente. Las líneas continuas en la Figura 35b muestran el mejor ajuste alcanzado. La Figura 36 muestra la R_{int} , la R_{ct} y la tasa de producción de hidrógeno, medida para los materiales empleados en este estudio (Figura 32). La R_{ct} y la tasa de producción de hidrógeno presentaron una tendencia inversa, resultando que un valor menor de R_{ct} , corresponde a una mayor producción de hidrógeno para el material 1CZT, lo que indica que este parámetro es un buen descriptor para la actividad fotocatalítica de los materiales. Por otra

parte, la R_{int} exhibe un aumento progresivo con el incremento de la cantidad de CuO sobre la superficie del ZT-5, que puede ser la responsable de la disminución de la actividad fotocatalítica de los materiales a contenidos de CuO superiores al 1% en peso [166].

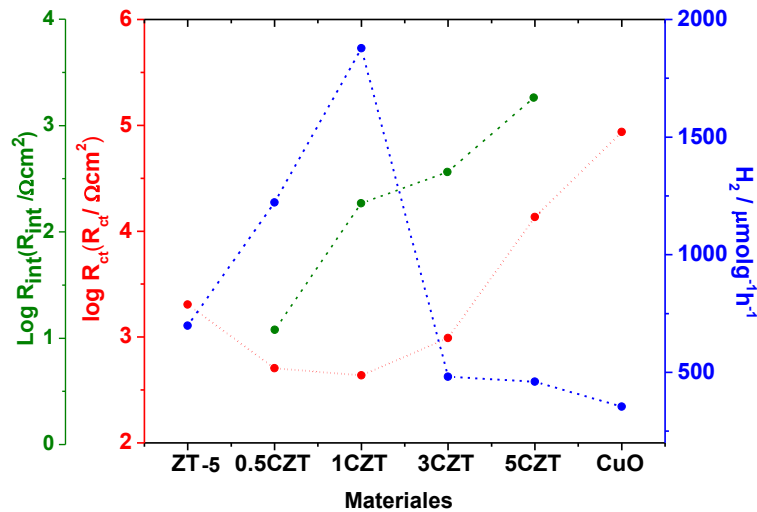


Figura 36. Relación entre el proceso de transferencia de carga y producción de hidrógeno.

La Figura 37 muestra la caracterización por voltamperometría cíclica (barrido en dirección catódica) de las películas del ZT-5, del CuO y de los materiales x -CZT, medidos en la oscuridad en el mismo electrolito empleado para la caracterización de OCP y EIS. El escaneo de potencial se realizó a partir del OCP medido en la oscuridad. El ZT-5 exhibió un proceso de reducción (a) comúnmente asociado con el llenado de estados de energía vacíos por debajo de la banda de conducción del TiO_2 [166], seguido por un incremento continuo de la corriente asociada con el llenado de los estados de energía vacíos en la banda de conducción del TiO_2 (Figura 37a). Durante el escaneo inverso, se observó un proceso de oxidación asociado con la desorción de protones o cationes desde el TiO_2 (b). La caracterización del CuO reveló un proceso de reducción (c) relacionado con una transformación parcial de CuO a Cu_2O , seguido por un incremento exponencial en la corriente asociada con la reacción de producción de hidrógeno; al invertir el escaneo de potencial, la reacción de evolución de hidrógeno se llevó a cabo hasta que se alcanzó el potencial para la oxidación del Cu_2O previamente formado (d). Los materiales x -CZT presentaron un comportamiento más parecido al del CuO que al del ZT-5 (Figura 37b). En

0.5CZT y en menor medida en 1CZT, se observó un proceso de oxidación relacionado con la desorción de protones o cationes desde el TiO_2 . Este comportamiento podría asociarse a que la reacción de producción de hidrógeno, más que por la acumulación de electrones en la banda de conducción del TiO_2 , es favorecida cuando el CuO está sobre el ZT-5.

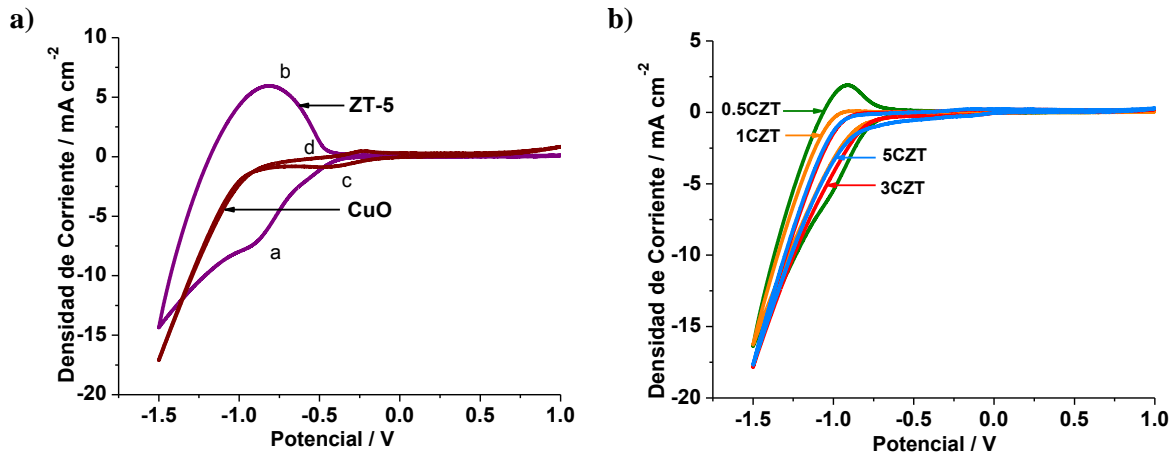


Figura 37. Curvas voltamperometría cíclica de a) ZT-5 y CuO y b) Materiales x-CZT, medidos en una mezcla metanol-agua (50% vol:50% vol) y 0.03 M de KClO_4

En conclusión, las pruebas experimentales proporcionadas en esta investigación dan una explicación del impacto del contenido del CuO sobre ZT-5 y su influencia sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo luz ultravioleta. La caracterización de rayos X mostró que no hay cambios estructurales considerables en ZT-5 asociados al tratamiento de impregnación húmeda incipiente. El TEM mostró que el CuO está distribuido uniformemente en ZT-5. Adicionalmente, los E_{fb} de los materiales x-CZT mostraron un valor mínimo para el compuesto 1CZT. No obstante, a pesar del hecho de que el ZT-5 evidenció que puede generar electrones de mayor potencial, la producción de hidrógeno mejoró cuando el CuO y ZT-5 están en contacto debido a que los electrones generados en ZT-5 son transferidos al CuO, y allí sucede la reducción del agua. Además el contenido del 1% en peso de CuO está asociado a que en este material existe una menor resistencia a la transferencia de carga derivada de la caracterización EIS. Por último, la disminución de la actividad de los materiales x-CZT a contenidos de CuO superiores al 1% en peso, se asoció con una resistencia asociada con la interface CuO-ZT-5 que implica una obstaculización para transferir electrones del material ZT-5 al CuO.

7. CONCLUSIONES

Los óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 son materiales eficientes en procesos de oxidación y reducción presentando un mejor comportamiento con respecto a los óxidos simples. El método de síntesis (sol-gel) empleado en este trabajo favorece la formación de heterouniones entre los óxidos constituyentes que mejoran la actividad fotocatalítica, debido a que se generan estados energéticos en la interfase que retardan la recombinación de los pares electrón- hueco.

El fotocatalizador con 5% en mol de ZrO_2 es el contenido que presenta la mejor actividad fotocatalítica independiente de la molécula prueba a degradar. Sin embargo, según las características del compuesto se oxidará vía transferencia directa (huecos) o por vía indirecta (mediante radicales hidroxilo).

La adición del metanol (colector de huecos) en la reducción del 4-nitrofenol en presencia de iones sulfito mostró ser una estrategia efectiva para acelerar la reacción, evidenciando un efecto sinérgico por parte de estos dos agentes. Mientras que el metanol actúa como colector de huecos acelerando la reacción de oxidación y disminuye la resistencia a la transferencia de carga, los iones sulfito reaccionan con los radicales hidroxilo y favorecen la transferencia de electrones al 4-NF.

Las reacciones de producción de hidrógeno muestran que a pesar que los electrones generados por la irradiación del ZT-5 poseen un potencial reductor mayor, la presencia de CuO favorece la actividad fotocatalítica ya que el CuO actúa como un co-catalizador específico en la reacción de reducción del agua. Adicionalmente, este trabajo demostró que el 1% en peso de CuO representa el contenido óptimo en las reacciones debido a que en éste existe una menor resistencia a la transferencia de carga y que a contenidos mayores, el CuO se vuelve un centro de recombinación que desfavorece la actividad fotocatalítica.

8. PERSPECTIVAS

- Emplear los materiales $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ en otros procesos fotocatalíticos como reducción de CO_2 .
- Evaluar el impacto en la actividad fotocatalítica de otros agentes de sacrificio.
- Realizar las modificaciones necesarias para evaluar los materiales $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con lámpara de Xenón.
- Sintetizar otros óxidos mixtos con base de TiO_2 , evaluar su actividad fotocatalítica en degradación de contaminantes, reducción del 4-nitrofenol y producción de hidrógeno y establecer los procesos de transferencia de carga involucrados.

9. REFERENCIAS

1. S.G. Kumar, L.G. Devi. *J. Phys. Chem. A*. 115 (2011) 13211-13241.
2. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
3. V.J. Babu, S. Vempati, T. Uyar, S. Ramakrishna. *Phys. Chem.* 17 (2015) 2960-2986.
4. H. Yan, X. Wang, M. Yaon, X. Yao. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 23 (2013) 402-407.
5. R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 3581-3599.
6. H. Xie, B. Liu, X. Zhao. *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1156-1164.
7. J. Wang, J. Yang, X. Li, B. Feng, B. Wei, D. Wang, H. Zhai, H. Song. *Powder Technol.* 286 (2015) 269-275.
8. M. Mishra, D-M. Chun. *Appl. Catal., A*. 498 (2015) 126-141.
9. A.G.S. Prado, L.B. Bolzon, C.P. Pedroso, A.O. Moura, L.L. Costa. *Appl. Catal., B*. 82 (2008) 219-224.
10. A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T.Sinha. *Spectrochim. Acta A*. 136 (2015) 751-760.
11. A. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar. *Spectrochim. Acta A*. 92 (2012) 201-220.
12. H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 43 (2015) 599-610.
13. D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam. *Nanotechnology* 19:145605 (2008) 1-10.
14. A. Fujishima, X. Zhangb, D.A. Tryk. *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515-582.
15. J. Li, D. Xu. *Chem. Commun.* 46 (2010) 2301-2303.
16. D. Wang, L. Xiao, Q. Luo, X. Li, J. An, Y.Duan. *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 150- 159.
17. M.V. Dozzi, S. Marzorati, M. Longhi, M. Coduri, L. Artiglia, E. Selli. *Appl. Catal., B*. 186 (2016) 157-165.
18. C-F. Lin, C-Hs. Wu, Z-N. Onn, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1033-1039.
19. N.A. Ramos-Delgado, M.A. Gracia-Pinilla, L. Maya-Trevino, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez, *J. Hazard. Mater.* 263P (2013) 36-44.
20. L. Kokporka, S. Onsuratoom, T. Puangpetch, S. Chavadej. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 16 (2013) 667-678.
21. S. Poliseti, P.A. Deshpande, G. Madras. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 12915-12924.

22. Z. Fan, F. Meng, J. Gong, H. Li, Y. Hu, D. Liu. *Mater. Lett.* 175 (2016) 36-39.
23. D. Wang, Y. Xu, F. Sun, Q. Zhang, P. Wang, X. Wang. *Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 221-227.
24. J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li. *Appl. Catal., B.* 152–153 (2014) 280-288.
25. H.A.J.L. Mourão, W.A. Junior, C. Ribeiro. *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 524-532.
26. G.S. Pozan, A. Kambur. *Chemosphere* 105 (2014) 152-159.
27. D.L. Liao, C.A. Badour, B.Q. Liao. *J. Photoch. Photobio. A* 194 (2008) 11-19.
28. X. Qu, D. Xie, L. Cao, F. Du. *Ceram. Int.* 40 (2014) 12647-12653.
29. S.N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao. *Nanoscale Res. Lett.* 10 (73) (2015) 1-13.
30. D. Zhang, F. Zeng. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 867-871.
31. A. Kambur, G.S. Pozan, I. Boz. *Appl. Catal. B: Environ.* 115-116 (2012) 149-158.
32. M. Fan, S. Hu, B. Ren, J. Wang, X. Jing. *Powder Technol.* 235 (2013) 27-32.
33. K.V.R. Chary, G.V. Sagar, D. Naresh, K.K. Seela, B. Sridhar. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9437-9444.
34. A. Burri, N. Jiang, S-E. Park. *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 514-520.
35. C. Sun, L. Liu, L. Qi, H. Li, H. Zhang, C. Li, F. Gao, L. Dong. *J. Colloid Interf. Sci.* 364 (2011) 288-297.
36. M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, M. Inagaki. *J. Solid State Chem.* 170 (2003) 39-47.
37. B.M. Pirzada, N.A. Mir, N. Qutub, O. Mehraj, S.Sabir, M. Muneer. *Mater. Sci. Eng. B.* 93 (2015) 137-145.
38. Y. Wang, T. Jiang, D. Meng, J. Kong, H. Jia, M. Yu. *RSC Adv.* 5 (2015) 16277-16283.
39. M. Umadevi, A.J.Christy. *Spectrochim. Acta A.* 109 (2013) 133-137.
40. R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen. *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 91–98.
41. J. Yu, Y. Hai, M. Jaroniec. *J. Colloid. Interf Sci.* 357 (2011) 223-228.
42. J. Bandara, C.P.K. Udawatta, C.S.K. Rajapakse, *J. Photoch. Photobio. A.* 4 (2005) 857-861.
43. D. Ramírez-Ortega, A.M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González, R. Arroyo, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 541-549.
44. D. Ramírez-Ortega, P. Acevedo-Peña, F. Tzompantzi, R. Arroyo, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 260-275.

45. Z. Shu, X. Jiao, D. Chen, *Cryst. Eng. Comm*, 15 (2013) 4288-4294.
46. T. Lopez, M. Alvarez, F. Tzompantzi, M. Picquart, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 37 (2006) 207-211.
47. I.M. Ibrahim, M. E. Moustafa, M.R. Abdelhamid, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 741-748.
48. J. Alloy. L. Renuka, K.S. Anantharaju, S.C. Sharma, H. Nagabhushana, Y.S. Vidya, H.P. Nagaswarupa, S.C. Prashantha, *Compd.* 695 (2017) 382-395.
49. V.R. Reddy, D.W. Hwang, J.S. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* 20(6) (2003) 1026-1029.
50. Z. Yu, J. Meng, Y.Li, Y. Li. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 16649-16655.
51. Y-H. Yu, Y-P. Chen, Z. Cheng. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 15994-16000.
52. P. Khemthong, P. Photai, N. Grisdanurak. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 15992-16001.
53. W-T. Chen, V. Jovic, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse. *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 15036-15048.
54. Q. Dai, L. Chen, W. Chen, J. Chen, *Sep. Purif. Technol.* 142 (2015) 287-292.
55. S.P. Kamble, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar, *Chem. Eng. Res. Des.* 84(A5) (2006) 355-362.
56. H.K. Singh, M. Saquib, M. M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 264 (2007) 66-72.
57. K Tanaka, K.S.N Reddy, *Appl. Catal. B* 39 (2002) 305-310.
58. N. Somasundaram, C. Srinivasan, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 99 (1996) 67-70.
59. R. Zona, S. Solar, K. Sehested. J. Holcman, S.P. Mezyk, *J. Phys. Chem. A* 106 (29) (2002) 6743-6749.
60. M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González, *App. Catal. B* 73 (2007) 34-41.
61. E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña. *Appl. Catal., B.* 125 (2012) 28-34
62. M. Alvarez Lemus, T. Lopez, S. Recillas, D.M. Frías, M. Montes, J.J. Delgado, M.A. Centeno, J.A. Odriozola. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 281 (2008) 107-112.
63. O.M. Alfano, R.J. Brandi, A.E. Cassano, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 209-218.
64. K. Djebbar, A. Zerta, T. Sehili. *Environ. Technol.* 27(11) (2006) 1191-7.
65. M. Trillas, J. Peral, X. Domènech, *Appl. Catal., B* 5 (1995) 377-387.
66. K. Del Ángel-Sanchez, O. Vázquez-Cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal, A. Cruz-López, A. Herrera-Gómez. *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 423-430.

67. G. López-Granada, J.D.O. Barceinas-Sánchez, R. López, R. Gómez, J. Hazard. Mater. 263 (2013) 84-92.
68. M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas. Appl. Catal. B47 (2004) 219-256.
69. M. Czaplicka, J. Hazard. Mater. B134 (2006) 45-59.
70. G.Jiang, M.Wei, S. Yuan, Q. Chang. Appl. Surf. Sci. 362 (2016) 418-426.
71. P. Apopei, C. Catrinescu, C. Teodosiua, S. Royer. Appl. Catal. B 160-161 (2014) 374-382.
72. D. S. García-Zaleta, A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, A. García-Murillo, R. Silva-Rodrigo, R. López González. J. Nanomater. 2016 (2016) 1805169.
73. M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Appl. Catal. B 82 (2008) 37-49
74. K. Urkude, S.R. Thakare, S. Gawande, J. Environ. Eng. 2 (2014) 759-764.
75. H. Gaffour, M. Mokhtari, Res. Chem. Intermed. 42 (2016) 6025-6038.
76. H-G. Lee, G. Sai-Anand, S. Komathi, A-I. Gopalan, S-W. Kang, K-P. Lee, J. Hazard. Mater. 283 (2015) 400-409
77. H-Q. Wang, J-P. Yan, Z-M. Zhang, W-F. Chang, React. Kinet. Catal. Lett. 97 (2009) 91-99.
78. S. Gazi, R. Ananthakrishnan, Appl. Catal. B 105 (2011) 317-325.
79. M. Bowker, Catal. Lett. 142 (2012) 923-929.
80. A. M. Hussein, R.V. Shende, Int. J. Hydrogen Energ. 39 (2014) 5557-5568.
81. M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, K. Sumathy, Renew. Sust. Energ. Rev. 11 (2007) 401-425.
82. S. Bajpai, S. Singh, V. Srivastava. RSC Adv. 5 (2015) 28163-28170.
83. P.E.R. Blanchard, S. Liu, B.J. Kennedy, C.D. Ling, Z. Zhang, M. Avdeev, L-Y. Jang, F. Lee, C-W. Pao, J-L. Chen, Dalton Trans. 43 (2014) 17358-17365.
84. S. Huang, Y. Yu, Y. Yan, J. Yuan, S. Yin, Y. Cao, RSC Adv. 6 (2016) 29950-29957.
85. H. Zou, Y.S. Lin, Appl. Catal. A. Gen. 265 (2004) 35-42.
86. Z. Ding, G.Q. Lu, P.F. Greenfield. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 4815-4820.
87. D.C. Leite Vasconcelos, V. Conceição Costa, E.H. Martins Nunes, A.C. Soares Sabioni, M. Gasparon, W. Luiz Vasconcelos, M. S. A. 2 (2011) 1375-1382.
88. A.N. Murashkevich, A.S. Lavitskaya, T.I. Barannikova, I.M. ZharskiiJ, Appl. Spectrosc. 75 (2008) 1-5.

89. H.R. Chauke, P. Murovhi, P.E. Ngoepe, N.H. de Leeuw, R. Grau-Crespo, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 15403-15409.
90. J.B.M. Goodall, S. Kellici, D. Illsley, R. Lines, J. C. Knowles, J.A. Darr, *RSC Adv.* 4 (2014) 31799-31809.
91. K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2002) 239-245.
92. Z. Wang, B. Yang, Z. Fu, W. Dong, Y. Yang, W. Liu, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 691-694.
93. Y.-J. Lin, J.-F. Yu, *J. Non. Cryst. Solids* 426 (2015) 132-136.
94. A. Emeline, G.V. Kataeva, A.S. Litke, A.V. Rudakova, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, *Langmuir* 14 (1998) 5011-5022.
95. F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, M. Yang, S.-M. Cai, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2511-2522.
96. S. Verma, P. Kar, A. Das, D.K. Palit, H.N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2918-2926.
97. P. Maity, T. Debnath, A. Akbar, S. Verma, H.N. Ghosh, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 17531-17539
98. K. Miyazawa, J. Yano, I. Honma, M. Akaishi, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2315-2317.
99. X. Wang, J.C. Yu, C. Ho, A.C. Mak, *Chem. Commun.* (2005) 2262-2264.
100. R. Beranek, *Adv. Phys. Chem.* 2011 (2011) 1-20.
101. B.S. Narwade, P.G. Gawali, R. Pande, G.M. Kalamse, *J. Chem. Sci.* 117 (2005) 673-676.
102. M. Morozova, P. Kluson, J. Krysa, M. Zlamal, O. Solcova, S. Kment, T. Steck, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52 (2009) 398-407.
103. Y. Xu, M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543-556.
104. V.D. Jović, B.M. Jović, *Corr. Sci.* 50 (2008) 3063-3069.
105. V.D. Jović, B.M. Jović, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C183-C188.
106. T. López, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1873-1885.
107. P. Goswami, J.N. Ganguli, *Trans.* 42 (2013) 14480-14490.
108. C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20543-20552.
109. R. Bondoni, E. Mercadelli, N. Sangiorgi, A. Strini, A. Sangiorgi, A. Sanson, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9899-9909.
110. N. Smirnova, Y. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobetz, I. Kolbasova, Olga Linyucheva, *Int. J. Photoenergy* 2006 (2006) 1-6.

111. J. Zhang, J.H. Bang, C. Tang, P.V. Kamat, *ACS Nano* 4 (2010) 387-395.
112. W. Smith, A. Wolcott, R.C. Fitzmorris, J.Z. Zhang, Y. Zhao, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10792-10800.
113. P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J.E. Pedraza-Rosasa, J. Manríquez, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) C377-C386.
114. G. Yang, Z. Yan, T. Xiao, *Appl. Surf. Sci.* 258 (202) 8704-8712.
115. S. Bai, H. Liu, J. Sun, Y. Tian, S. Chen, J. Song, R. Luo, D. Li, A. Chen, C.-C. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 338 (2015) 61-68.
116. M. Li, X. Li, G. Jiang, G. He, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5749-5757.
117. J.C. Tristao, F. Magalhaes, P. Corio, M.T.C. Sansiviero, *J. Photoch Photobio. A.* 181 (2006) 152-157.
118. L. Li, W. Zhu, P. Zhang, Z. Chen, W. Han. *Water Res.* 37 (2003) 3646-3651.
119. A. Piscopo, D. Robert, J.V. Weber, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2001) 117-124.
120. D. Robert, A. Piscopo, J.V. Weber, *Sol. Energy* 77 (2004) 553-558.
121. B. Gao, T.M. Lim, D.P. Subagio, T-T. Lim, *Appl. Catal. A. Gen.* 375 (2010) 107-115.
122. J. Lukác, M. Klementová, P. Bezdiccka, S. Bakardjieva, J. Subrt, L. Szatmary, Z. Bastl, J. Jirkovsky, *Appl. Catal. B Environ.* 74 (2007) 83-91.
123. L.C. Lei, Y. Zhang, X.W. Zhang, Y.X. Du, Q.Z. Dai, S. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5469-5477.
124. C. Anderson, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2611-2616.
125. G. Liu, C. Sun, H.G. Yang, S.C. Smith, L. Wang, G.Q.(Max) Lu, H-M. Cheng, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 755-757.
126. R. Vedarajan, S. Ikeda, N. Matsumi, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014)1-5
127. W. Ke, G. Fang, J. Wang, P. Qin, H. Tao, H. Lei, Q. Liu, X. Dai, X. Zhao, *Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 15959-15965.
128. T. Aditya, A.Pal, T. Pal, *Chem. Commun.* 51 (2015) 9410-9431.
129. A.Hernández-Gordillo, M. Arroyo, R. Zanella, V. Rodríguez-González, *J. Hazard. Mater.* 268 (2014) 84-91.
130. A. Hernández-Gordillo, S. Obregón, F. Paraguay-Delgado, V. Rodríguez-González, *RSC Adv.* 5 (2015) 15194-15197.
131. T.K. Ghorai, *J. Mater. Res. Technol.* 4(2) (2015) 133-143.

132. V.N.H. Nguyen, R. Amal, D. Beydoun, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4429-4439.
133. A. Hernández-Gordillo, A.G. Romero, F. Tzompantzi, R. Gómez, *Appl. Catal., B.* 144 (2014) 507- 513.
- 134.S.Naraginti, F.B. Stephen, A. Radhakrishnan, A. Sivakumar, *Spectrochim. Acta A* 135 (2015) 814-819.
- 135.C. Castañeda, F. Tzompantzi, R. Gómez, *Sol-Gel Sci. Technol.* 80 (2) (2016) 426-435.
- 136.C. Zhou, Z. Ren, S. Tan, Z. Ma, X. Mao, D. Dai, H. Fan, X. Yang, J. LaRue, R. Cooper, A.M. Wodtke, Z. Wang, Z. Li, B. Wang, J. Yang, J. Hou, *Chem. Sci.* 1 (2010) 575-580.
- 137.S. Liu, A-a. Liu, B. Wen, R. Zhang, C. Zhou, L-M. Liu, Z. Ren, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3327-3334.
- 138.H. Kusama, H. Orita, H. Sugihara, *Langmuir* 24 (2008) 4411-4419.
- 139.H.K. Dunn, J.M. Feckl, A. Müller, D. Fattakhova-Rohlfing, S.G. Morehead, J. Roos, L.M. Peter, C. Scheu, T. Bein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 24610-24620.
- 140.J.A. Byrne, B.R. Eggins, P.S. M. Dunlop, S. Linquette-Mailley, *Analyst* 123 (1998) 2007-2012.
- 141.L. Yu, H. Ruan, Y. Zheng, D. Li, *Nanotechnology* 24 (2013) 375601.
- 142.G. Tang, W. Wei, J. Zhang, Y. Li, X. Wang, G. Xu, C. Chan, Z. Wang, Y. Du, L-D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (41) (2016)13740-13749.
- 143.K-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207-210.
- 144.J. Zhang, Y.Nosaka, *Appl. Catal., B.* 166-167 (2015) 32-36.
- 145.S. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, *Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 695-700.
- 146.T. Tan, D. Beydoun, R. Amal, *J. Photoch. Photobio. A* 159 (2003) 273-280.
- 147.G. Kolesov, D. Vinichenko, G.A. Tritsarlis, C.M. Friend, E. Kaxiras, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 1624-1627
- 148.B.C. Faust, M.R. Hoffmann, D.W. Bahnemann, *J. Phys. Chem.* 91 (1989) 6371-6381.
- 149.S. Cipagauta, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 72 (2014) 428-434.
- 150.W. Bi, L. Zhang, Z. Sun, X. Li, T. Jin, X. Wu, Q. Zhang, Y. Luo, C. Wu, Y. Xie, *ACS Catal.* 6 (2016) 4253-4257.
- 151.N-L. Wu, M-S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004) 1601-1605.

- 152.V. Swamy, D. Menzies, B. C. Muddle, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, Q. Dai, V. Dmitriev, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 243103-3.
- 153.Q. Song, W. Liu, C. D. Bohn, R. N. Harper, E. Sivaniah, S. A. Scott, J. S. Dennis, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 288-298.
- 154.X. Dong, X. Ma, H. Xu, Q. Ge, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4151-4158.
- 155.A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 637-645.
- 156.L. Fu, X. Li, M. Liu, H. Yang, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 14592-14605.
- 157.C-H. Wang, W-B. Lu, J-S. Chang. *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2007) 3841-3848.
- 158.M.S.P. Francisco, V.R. Mastelaro. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10515-10522.
159. D.A. Svintsitskiy, T.Yu. Kardash, O.A. Stonkus, E.M. Slavinskaya, A.I. Stadnichenko, S.V. Koscheev, A.P. Chupakhin, A.I. Boronin. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14588-14599.
160. M. Kogler, E. -M. Köck, S. Vanicek, D. Schmidmair, T. Götsch, M. Stöger-Pollac, C. Hejny, B. Klötzer, S. Penner, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 13247-13257.
161. T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S. C. Verma, K. Sugihara. *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2011) 6554 -6560.
162. S. Xu, D.D. Sun, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 6096-6104.
163. I. Mondalab, U. Pal. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 4780- 4788.
164. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669-13679.
165. X-J. Lv, S-X. Zhou, C. Zhang, H-X. Chang, Y. Chen, W-F. Fu. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 18542-18549.
166. T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gómez, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9936-9942.

10. ANEXOS

ANEXO A. Resultados producción de hidrógeno TiO_2 , ZrO_2 y los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

Los resultados de producción de hidrógeno de los materiales TiO_2 , ZrO_2 y los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ muestran que el óxido mixto ZT-5 exhibe la mejor actividad fotocatalítica. Este comportamiento es atribuido a la formación de heterouniones que mejoran los procesos de transferencia de carga.

