

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA



Producción fotocatalítica de hidrógeno empleando un
óxido semiconductor modificado con metales de
transición.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

P R E S E N T A

M.C. ALEJANDRO PÉREZ LARIOS

Director de Tesis

Dr. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO

Mayo de 2012

La presente Tesis permitió la publicación del siguiente trabajo:

Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts

ABSTRACT

TiO₂-ZnO mixed oxides (1.0, 3.0, 5.0 and 10.0 wt.% Zn) photoconductors were prepared by the sol-gel method and used for the H₂ production from water splitting. The solids were characterized by nitrogen physisorption, XRD, RAMAN, EDS, UV-Vis and XPS spectroscopy. High specific surface areas (85–159 m²/g) were obtained in all the mixed oxides compared to the bare TiO₂ sample (64 m²/g). XRD and Raman spectra show that anatase is the predominant crystalline phase on the TiO₂-ZnO solids. The band gap energy of the solids is in the interval from 3.05 to 3.12 eV which are in the same order than TiO₂ (3.2 eV). These solids were proved in the photocatalytic water splitting and resulted six times more active (1300 μmol/h) than the reference TiO₂ (190 μmol/h) semiconductor.

PADRES, ESPOSA E HIJA:

Solo deseo expresarles, aunque sea en palabra escrita, lo que para la palabra hablada parecería complicado. Que han estado y están como siempre a mi lado.

Que en cada acción que he realizado en la vida siempre los he consultado, quizás sin que ustedes lo imaginen siquiera; pero finalmente, siempre han sido sus consejos los que han dado una solución al menos parcial a todos mis problemas académicos y/o personales.

Debo decirles además, que son mi mayor orgullo, que su honradez, rectitud, nobleza, serenidad, fortaleza e inteligencia sólo son una pequeña porción de atributos que podrían describirlos.

Padres, soy tan sólo una cuarta parte de los frutos que han cultivado, el más pequeño e insignificante; solo espero que a su criterio la cosecha haya sido productiva.

Alejandra, tu apoyo incondicional es invaluable y no hay forma de agradecerte toda tu paciencia y esfuerzo. Quiero que sepas que te admiro, te quiero y te amo profundamente.

Ximena, gracias por estar en mi vida, por estar tan llena de vitalidad, por todo lo que me has enseñado y por ser tan maravillosa, buena, dulce y tierna, solo te puedo decir que recuperaremos el tiempo perdido.

Todo lo que soy, y lo que pueda llegar a ser, es por ustedes. Agradezco infinitamente su apoyo y confianza.

Agradecimientos

Principalmente agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana y a todos los que la construyeron y construyen día a día, para que yo y los que quieran, tengan la posibilidad de aprender y de enseñar libremente.

A Ricardo Gómez por su grandeza no sólo como investigador sino como persona, ya que gracias a su apoyo académico y moral me permitió concluir satisfactoriamente mis estudios a pesar de situaciones personales muy adversas. Es un honor y privilegio trabajar contigo y más aún poder llamarte amigo.

A Tere Ramírez por su amistad fraternal y apoyo durante mi estancia en la UAM-Iztapalapa.

A Maximiliano Asomoza, Francisco Tzompantzi y Gloria del Ángel por sus valiosos consejos y enseñanzas durante mi estancia en la UAM-Iztapalapa y por su interés para futuras colaboraciones, siempre he pensado que trabajar con los mejores te hace ser mejor.

A Agileo Hernández por su experiencia e invaluable amistad, así como, sus conocimientos me ayudaron a llevar un buen desarrollo del trabajo de investigación.

A mis hermanos Jorge, Oscar y Uriel porque han sido un gran ejemplo de trabajo, esfuerzo y dedicación, así como, a mis tíos(as) y mis primos(as) y demás familiares que directa o indirectamente contribuyeron a que alcanzara esta meta.

A mis sobrinos(as) Diana, Cinthya, Tania, Omar, Ana, Keyla, Santi y Valentina, sin olvidar a José Eduardo y Betsadai que se han ganado un lugar en la familia, todo lo que logre también es parte de ustedes.

A mis amigos del área de Catálisis: Luis Ángel, Gaby, Cintia, Miroslava, Claudia, Adrian, Israel, María Antonia, Carlos, por haber sido mis hermanos durante casi dos años y medio de desvelos.

A profesores, compañeros y amigos de la UAM-Iztapalapa: Menandro, Ponciano, Ariadna, Maru, Omar, Salomón, Citlalli, Andrés, Alberto, Virineya, Ignacio, Gilberto, David, Manuel, y a quienes sin querer este omitiendo con quienes he compartido grandes momentos. Así como a Samuel Alejandro del IPN por su amistad y fructíferas colaboraciones.

A Mirella Gutiérrez, Rodolfo Zanella, Arturo Barrera, quienes me brindaron sus atenciones y comentarios asertivos para la evaluación de esta tesis.

Al CONACyT por la beca de doctorado número 290549.

CONTENIDO

Resumen	v
Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	viii
Capítulo I.	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	11
1.2.1 Objetivo General	11
1.2.2 Objetivos Particular.....	11
1.3 Justificación	12
Referencias.....	13
Capítulo II.	
2.1 Antecedentes	16
2.1.1 Metales de transición	19
2.1.2 Mecanismo de fotocatalisis con TiO ₂	20
2.1.3 Semiconductores mixtos o ternarios.....	22
2.1.4 Modificación de la superficie del semiconductor	26
2.1.5 Proceso fotocatalítico en la producción de H ₂	26
2.1.6 Reacciones fotocatalíticas en la producción de H ₂	27
2.1.7 Uso de agentes reductores (agentes sacrificantes).....	30
2.1.8 Fotoproducción de H ₂ por el método de reacción de water splitting.....	31
Referencias.....	33
Capítulo III.	
3. Experimentación.....	42
3.1 Síntesis de materiales.....	42
3.1.1. Materiales y reactivos	42
3.1.2. Síntesis de materiales.....	43
3.2 Caracterización de materiales.....	43
3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	43

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido con microscopía dispersiva de energía (SEM-EDS)	43
3.2.3. Fisisorción de N ₂	43
3.2.4. Difracción de rayos X (DRX)	43
3.2.5. Espectroscopía Raman.....	44
3.2.6. Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-vis)	44
3.2.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	44
3.2.8. Cuantificación de la producción de H ₂	44
Referencias.....	46

Capítulo IV.

4. Resultados y Discusión TiO₂-MnO₂.....	48
4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	48
4.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía (SEM-EDS).....	48
4.3 Fisisorción de N ₂	50
4.4 Difracción de rayos X (DRX)	50
4.5 Espectroscopía Raman.....	52
4.6 Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa	53
4.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	54
4.8 Cuantificación de la producción de H ₂	57
4.8 Conclusiones	59
Referencias.....	59

Capítulo V.

5. Resultados y Discusión TiO₂-ZnO.....	62
5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	62
5.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía (SEM-EDS).....	63
5.3 Fisisorción de N ₂	64
5.4 Difracción de rayos X (DRX)	66
5.5 Espectroscopía Raman.....	66

5.6 Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa	68
5.7 Cuantificación de la producción de H ₂	70
5.8 Conclusiones	72
Referencias.....	73
Capítulo VI.	
6. Resultados y Discusión TiO₂-ZrO₂.....	75
6. Análisis térmogravimétrico (TGA).....	75
6.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía (SEM-EDS).....	75
6.3 Fisisorción de N ₂	78
6.4 Difracción de rayos X (DRX)	79
6.5 Espectroscopía Raman.....	80
6.6 Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa	81
6.7 Cuantificación de la producción de H ₂	83
6.8 Conclusiones	84
Referencias.....	85
Conclusiones Generales.....	87
Perspectivas.....	89
Anexo I Estudio del TiO₂ para la producción de H₂.....	91
Anexo II Técnicas de Caracterización.....	99

RESUMEN

PRODUCCIÓN FOTOCATÁLITICA DE H₂ EMPLEANDO UN ÓXIDO SEMICONDUCTOR
MODIFICADO CON METALES DE TRANSICIÓN

Presentada por **Alejandro Pérez Larios** para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

MAYO 2012

Se presentan resultados sobre la producción fotocatalítica de H₂ empleando como fotocatalizador un óxido semiconductor (TiO₂) modificado con metales de transición (Mn²⁺, Zn²⁺, Zr⁴⁺); los materiales fueron sintetizados por el método sol-gel con diferentes contenidos (1.0 %, 3.0 %, 5.0 % y 10.0 % en peso) de los metales de transición en el TiO₂. Los análisis termogravimétricos de los catalizadores muestran que a los 100° C se tienen pérdidas de peso menores al 5 % las cuales se asocian a la pérdida de agua y solvente, de 100° C a 400° C se tienen pérdidas de materia orgánica con pérdidas de peso del 10 % al 20 % aproximadamente, después de los 400° C se presentan pérdidas de peso de aproximadamente 18 %. Los análisis de microscopia de barrido acoplado a la espectroscopía de dispersión de energía (EDS) muestra que los metales de transición se encuentran en forma de óxidos y en contenidos muy cercanos a los nominales. Por otra parte los estudios de fisisorción de N₂ mostraron que los materiales presentan áreas específicas entre 88-136 para el sistema TiO₂-MnO₂, entre 85-159 m²/g para los materiales TiO₂-ZnO y entre 91-157 m²/g, para los semiconductores TiO₂-ZrO₂, para los sistemas TiO₂-MnO₂ y TiO₂-ZrO₂ las áreas específicas aumentaron con el contenido de los metales de transición mientras que para los semiconductores TiO₂-ZnO se obtuvo un decremento en el área conforme se incrementaba el contenido de ZnO. Los estudios de difracción de rayos

X mostraron la fase anatasa para los tres sistemas sintetizados no encontrándose reflexiones relacionadas a los óxidos de MnO_2 , ZnO y ZrO_2 los que sugiere que al menos parte de ellos podría estar en la red cristalina de la fase anatasa o que se encuentran altamente dispersos, no detectables por DRX en la superficie del TiO_2 . Los estudios por espectroscopía Raman mostraron que conforme aumenta la concentración del óxido metálico disminuye la intensidad de los picos Raman, sugiriendo una disminución en la cristalinidad de la fase anatasa. La espectroscopía UV-vis (reflectancia difusa) mostró que la energía de banda prohibida se ubica cercana a los 400 nm para los óxidos mixtos ZnO y ZrO_2 (región del visible), mientras que los catalizadores con diferentes contenidos de MnO_2 , la banda de absorción óptica está ubicada alrededor de los 500 nm (región del visible). Los valores de las energías de banda prohibida (E_g) se encontraron entre 3.05-3.12 eV para los óxidos mixtos conteniendo ZnO y entre 3.0-3.2 eV para los óxidos conteniendo ZrO_2 . Con respecto al MnO_2 los valores de E_g fueron entre 2.09-2.60 eV. Por otro lado se estudiaron los espectros de UV-vis de los óxidos mixtos a las cuales se les substrajo el espectro del TiO_2 . Comparando muestras antes y después de la reacción se pudo observar un cambio en los estados de oxidación de los metales utilizados. Por último los resultados de la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno nos indican que en general ésta es función del contenido del metal de transición, superficie específica y tamaño de cristal.

Índice de Tablas

Índice	Pág
Tabla 1.1. Costo de los procesos de la producción de hidrógeno	10
Tabla 4.1 Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	48
Tabla 4.2. Análisis elemental SEM-EDS de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	49
Tabla 4.3. Propiedades texturales, energía de banda prohibida (E _g) y Producción de H ₂	51
Tabla 5.1 Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO ₂ -ZnO	62
Tabla 5.2. Análisis elemental por EDS de TiO ₂ -ZnO	63
Tabla 5.3. Propiedades texturales, energía de banda prohibida (E _g) y producción de H ₂	65
Tabla 6.1 Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO ₂ -ZrO ₂	75
Tabla 6.2. Análisis elemental SEM-EDS de los óxidos mixtos TiO ₂ -ZrO ₂	76
Tabla 6.3. Propiedades texturales, energía de banda prohibida (E _g) y producción de H ₂	78
Tabla A1.1. Energía de banda prohibida	91
Tabla A1.2. Propiedades texturales, energía de banda prohibida (E _g) y producción de H ₂	92

 Lista de Figuras

Índice	Pág
Figura 1.1. Rutas de producción de hidrógeno	9
Figura 2.1. Excitación fotoelectrónica en el semiconductor	16
Figura 2.2. Brechas de energías de varios semiconductores	17
Figura 2.3 Estructura cristalinas de materiales semiconductores (a) Broquita, (b) Anatasa y (c) Rutilo	20
Figura 2.4. Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador	21
Figura 2.5. Estructura de bandas para semiconductores mixtos	23
Figura 2.6. Estructura de bandas para aleación de un semiconductor	24
Figura 2.7. Esquema de la modificación de la superficie del semiconductor por el depósito de co-catalizador.	26
Figura 2.8. Diagrama de la energía potencial para el proceso fotocatalítico del agua	29
Figura 2.9. Diagrama de la descomposición fotocatalítica del H ₂ O en presencia de agentes redox (sacrificante), favoreciendo la: a) producción de H ₂ , b) producción de O ₂	30
Figura 3.1. Sistema de reacción fotocatalítico para la producción de hidrógeno	45
Figura 4.1. Análisis EDS de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	49
Figura 4.2. Isotermas de fisisorción de N ₂ de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	50
Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	52
Figura 4.4. Espectros Raman de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	53
Figura 4.5. Espectro UV-Vis de los óxidos mixtos TiO ₂ -MnO ₂	54
Figura 4.6. Espectro de alta resolución para el Mn2p en la muestra TiO ₂ -MnO ₂	55

(Fresca).	
Figura 4.7. Espectro de alta resolución para el Mn2p en la muestra TiO ₂ -MnO ₂ (Calcinada).	56
Figura 4.8. Espectro de alta resolución para el Mn2p en la muestra TiO ₂ -MnO ₂ (Reacción).	56
Figura 4.9. Perfiles de la Producción de hidrógeno del catalizador TiO ₂ -MnO ₂	58
Figura 4.10. Ilustración esquemática del diagrama del nivel de energía de TiO ₂ - MnO ₂	58
Figura 5.1. Micrografías de las muestras TiO ₂ -ZnO	64
Figura 5.2. Isotermas de fisisorción de N ₂ de los óxidos mixtos de TiO ₂ -ZnO	65
Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos de TiO ₂ -ZnO	67
Figura 5.4. Espectros RAMAN de los óxidos mixtos de TiO ₂ -ZnO	67
Figura 5.5. Espectros de UV-Vis de los óxidos mixtos de TiO ₂ -ZnO	69
Figura 5.6. Espectros de UV-Vis de TiO ₂ -ZnO antes de reacción	69
Figura 5.7. . Perfil de la producción de H ₂ , muestras de TiO ₂ -ZnO	71
Figura 5.8. Espectros XPS para las muestras TiO ₂ -ZnO antes y después de reacción de Zn 2p	71
Figura 5.9. Activación de la luz UV-Vis de los óxidos mixtos TiO ₂ -ZnO de banda prohibida para la separación del agua	72
Figura 6.1. Micrografías de las muestras TiO ₂ -ZrO ₂ al 1%	76
Figura 6.2. Micrografías de las muestras TiO ₂ -ZrO ₂ al 3%	77
Figura 6.3. Micrografías de las muestras TiO ₂ -ZrO ₂ al 5%	77

Figura 6.4. Micrografías de las muestras $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ al 10%	77
Figura 6.5. Isotermas de fisisorción de N_2 de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	79
Figura 6.6. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	80
Figura 6.7. Espectros de RAMAN, de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	81
Figura 6.8. Espectros de UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	82
Figura 6.9 Perfiles de producción de H_2 , de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	84
Figura 6.10. Activación de la luz UV-Vis de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ de banda prohibida para la separación del agua	84
Figura. A1.1. Isoterma de fisisorción de N_2 del TiO_2	92
Figura. A1.2. Difractogramas de rayos X del TiO_2	93
Figura A1.3. Espectro Raman del TiO_2	94
Figura. A1.4. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa para el TiO_2	95
Figura. A1.5. Perfiles de producción de H_2 , con Etanol	96
Figura. A1.6. Perfiles de producción de H_2 , con Metanol	97
Figura A2.1. Tipos de isotermas de fisisorción de nitrógeno	102
Figura A2.2. Tipos de histéresis en las isotermas de adsorción	104
Figura A2.3. Las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), la dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y la dispersión anti-Stokes (molécula pierde energía)	108

CAPÍTULO I

1.1 INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que el uso de combustibles fósiles para generar energía es una fuente altamente contaminante ya que el uso de los llamados combustible “limpios” es una inaplazable tarea a llevar a cabo. En esta línea varios estudios han mostrado que el hidrógeno puede sustituir al petróleo como fuente de energía “limpia”, teniéndose la ventaja de que se puede producir y utilizar al igual que cualquier otra forma de energía renovable natural (energía eólica, solar, geotérmica o hidráulica), sin producir, por lo tanto, ningún residuo contaminante. Por ello, el hidrógeno es el combustible ideal del futuro [1,2].

El uso de la energía del hidrógeno a nivel mundial solucionaría la actual crisis energética y los problemas medioambientales, contribuyendo así a crear un mundo más limpio y libre de contaminantes generados por la producción de energía [1,3].

El hidrógeno se encuentra combinado con otros elementos. Por ejemplo, en agua el hidrógeno esta combinado con el oxígeno, en combustibles fósiles y muchos compuestos orgánicos, esta combinado con carbono, como en el petróleo, gas natural, o biomasa. Un reto tecnológico sin lugar a dudas al cual los investigadores se enfrentan es el de separar el hidrógeno de los compuestos en que forma parte a través de procesos eficientes y económicos.

La producción hidrógeno requiere utilizar uno de los recursos de energía primaria (solar). Una vez que el hidrógeno es producido, este puede reaccionar con oxígeno de manera similar a la combustión de la gasolina en una maquina o puede ser usado en una celda de combustible. Un importante beneficio es que, usando hidrógeno no se produce monóxido de carbón o dióxido de carbón. Esto se hace atractivo porque los gases de efecto invernadero no se producen [4,5].

Desde la década de los 1970s, la NASA ha utilizado celdas de combustible para alimentar los sistemas eléctricos del transbordador espacial y para proveer de agua para los astronautas [6,7].

Otro de los retos es el almacenamiento de hidrógeno, después de ser producido. Con el fin de almacenar el hidrógeno en un espacio compacto, éste puede ser almacenado como gas, como un líquido a muy alta presión o bien combinado con otros compuestos en forma solida. Cada uno de estos métodos de almacenamiento tiene sus limitaciones y no cumple con los requerimientos de manufactura de los fabricantes de automóviles, uno de los potenciales consumidores más aventajados para el uso del hidrógeno como fuente de energía, hasta el momento. Como un resultado, muchas investigaciones han sido llevadas a cabo en una gran variedad de opciones de almacenamiento. El departamento de energía de U.S.A. ha declarado el almacenamiento como el más crítico cambio tecnológico para adoptar una economía alrededor del hidrógeno a gran escala [8].

La producción y almacenamiento de hidrógeno es por lo tanto una de las líneas de estudio a las cuales se les han dedicado grandes esfuerzos en centros de investigación, universidades, industrias y algunos laboratorios del gobierno alrededor del mundo.

La economía del hidrógeno ha sido respaldada por los que toman las decisiones en los mercados mundiales como la clave para una energía limpia en el futuro. El elemento clave de esta visión es la transformación de las fuentes de energía basadas en el petróleo a una basada en el consumo de hidrógeno como combustible alternativo [9].

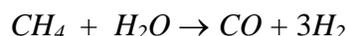
La justificación de este cambio es evidente: la era de los combustibles fósiles esta cerca de su fin debido al incremento de la demanda de petróleo en el mundo con lo cual se amplía la brecha entre los nuevos descubrimientos de petróleo y su consumo [10]. El hidrógeno es

uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y puede contribuir a satisfacer las necesidades de energía [11].

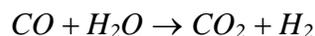
El hidrógeno puede ser producido a partir de diversos insumos y procesos. A continuación se describen los más utilizados y que conforman las distintas alternativas de diseño y/o producción.

- ✓ A partir de combustibles fósiles, mediante el proceso denominado reformación de metano con vapor.
- ✓ A partir de electricidad, mediante electrólisis. Hay que considerar si la electricidad se ha obtenido utilizando energías renovables (eólica, solar etc.) o combustibles fósiles, para determinar si es o no renovable.
- ✓ A partir de biomasa, mediante los procesos correspondientes a:
 - a) Gasificación
 - b) Fermentación anaeróbica
- ✓ A partir de radiación solar, mediante el proceso denominado en forma genérica como fotoproducción de hidrógeno, dentro del cual se encuentran los procesos:
 - a) Fotoquímico
 - b) Foelectroquímico
 - c) Fotobiológico

El reformado con vapor comprende 2 etapas. En la primera, una mezcla estequiométrica de hidrocarburos/agua es sometida a altas temperaturas en un reactor multitubular, obteniéndose en el caso que se utilice CH_4 los productos H_2 y CO , de acuerdo a la siguiente reacción:



La segunda etapa comprende la transformación del CO en CO₂ e H₂,



El reformado de vapor es el preferido para la producción de hidrógeno en las industrias [12-15,5].

La fabricación de hidrógeno electrolítico normalmente está limitada a pequeñas plantas, o bien es realizada en aquellos lugares donde el costo de energía eléctrica es muy bajo.

El proceso consiste en alimentar agua como materia prima a una celda electrolítica por la que se hace circular una corriente eléctrica. En el interior de la celda, se produce la disociación de agua generándose hidrógeno y oxígeno en forma separada, de acuerdo a la siguiente reacción:



A la salida de las celdas electrolíticas, el flujo gaseoso de hidrógeno sale a la presión de 1 psi y su composición es 99.7% H₂ y 0.3% O₂ [16].

El flujo gaseoso pasa a la etapa de remoción del O₂ mediante un calentamiento previo en un intercambiador de calor y luego en un horno, pasando posteriormente a través de un lecho catalítico en donde se retira el oxígeno totalmente.

Parte del calor con que sale el flujo de hidrógeno, es utilizado en el intercambiador de calor mencionado anteriormente.

Mediante la utilización de este proceso, se obtiene H₂ con una pureza del 100%.

El voltaje requerido para separar el hidrógeno del oxígeno a 25° C y 1 atm es de 1.24 V, el que puede ser reducido al manipular las condiciones de operación. De acuerdo a esto, la mínima cantidad de energía eléctrica necesaria para hidrolizar 1mol de agua es 65.3 kWh, por lo que producir 1 m³ de hidrógeno requerirá 4.8 kWh.

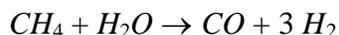
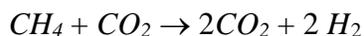
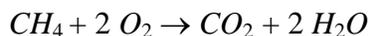
El principal cuidado que debe tenerse en este proceso dado el gasto energético, es de carácter económico y guarda relación con la elección de un adecuado tipo de celda, de modo de evitar grandes costos de producción [17-19].

Según la cantidad de agua que posea la biomasa, ésta puede ser destinada a gasificación (humedad < 20%) o fermentación (humedad > 30%).

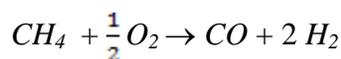
La gasificación de biomasa (proceso análogo a la gasificación de carbón), corresponde a un proceso que en términos generales se denomina oxidación parcial, que consiste en hacer reaccionar en un horno de oxidación, hidrocarburos y oxígeno en presencia de vapor de agua. La descripción del proceso se hará tomando como base hidrocarburos [20].

Los mecanismos químicos que intervienen en la oxidación parcial son bastante complejos, por lo que los estudios termodinámicos han sido realizados considerando metano como insumo.

Existen tres versiones comerciales del proceso, las desarrolladas por Texaco, Shell y Montecatini. Todos se caracterizan por emplear la combustión parcial no catalítica de los hidrocarburos alimentados con oxígeno y en presencia de vapor en una cámara de combustión, con temperaturas de llama entre 1300-1500°C. Cuando el metano es el principal componente de la alimentación, las reacciones que se llevan a cabo son:



La primera reacción es muy exotérmica y produce calor suficiente para mantener las otras dos reacciones, que son endotérmicas. La reacción neta es la siguiente:



El gas producido tiene una composición que depende de la relación hidrógeno/carbono del hidrocarburo utilizado, como de la relación hidrocarburo/agua alimentada. La presión no tiene un efecto significativo sobre la composición y por lo general el proceso se realiza entre 2-4 MPa, lo que permite el empleo de equipo más compacto y reduce los costos de compresión.

El producto gaseoso producido debe ser luego sometido a un proceso de conversión del CO a H₂, similar al proceso de *shift reaction* descrito para la reformación con vapor [21,22].

El biogás generado por bacterias anaeróbicas que digieren materia orgánica (biomasa) en ausencia de oxígeno, está constituido principalmente por metano, el que antes de ser metabolizado por dichas bacterias se encuentra en equilibrio con el gas H₂.

De acuerdo a lo anterior, el hidrógeno puede ser producido utilizando metano proveniente de la fermentación anaeróbica de la biomasa mediante alguno de los procesos descritos anteriormente (reformación con vapor u oxidación parcial) o bien, interrumpiendo alguna de las vías metabólicas que las bacterias utilizan para generar el metano, de modo que el biogás sea una mezcla gaseosa rica en H₂ [23,24].

La fotoproducción de hidrógeno mediante el uso de energía solar ha sido objeto de mucha investigación y desarrollo desde la década del 70 cuando Fujishima y Honda (1972) reportaron la generación de hidrógeno y oxígeno en una celda fotoelectroquímica usando un electrodo de dióxido de titanio iluminado con luz cercana al UV. Los fotones provenientes de la luz solar son absorbidos en un absorbedor, el que puede convertir parte de la energía a electricidad (como en el caso de una celda fotovoltaica) o bien almacenarla como energía química mediante alguna reacción endergónica, siendo esta energía posteriormente utilizada en la producción de hidrógeno [25].

Dentro de la categoría de procesos de fotoproducción de hidrógeno se encuentran los procesos fotoelectroquímicos, fotoquímicos y fotobiológicos que son descritos a continuación.

Los procesos fotoquímicos para producir hidrógeno están basados en la reacción de hidrólisis.

El agua pura absorbe en el rango del IR (razón por la cual es considerada un gas invernadero), donde la energía de los fotones es insuficiente para producir la hidrólisis, siendo necesario adicionar alguna molécula o semiconductor capaz de absorber en otra región y permitir que se lleve a cabo la reacción.

Dado que la absorción de un fotón permite la transferencia de un electrón en el proceso redox, será necesario utilizar además, un catalizador que permita el almacenamiento de los mismos, debido a que la reacción requiere de dos electrones [26].

La electrolisis se usa como un método de separación de los elementos que forman un compuesto aplicando electricidad: se produce en primer lugar la descomposición en iones, seguido de diversos efectos o reacciones secundarios según los casos concretos. Las celdas de electrólisis, también conocidas como celdas electroquímicas, generalmente constan de dos electrodos conectados a una fuente externa de electricidad (un suministro de fuerza o batería) que mantiene la diferencia de potencial en los electrodos y sumergidos en un líquido que puede conducir electricidad a través del movimiento de iones.

El proceso electrolítico consiste en lo siguiente. Se disuelve una sustancia en un determinado disolvente, con el fin de que los iones que constituyen dicha sustancia estén presentes en la disolución. Posteriormente se aplica una corriente eléctrica a un par de

electrodos conductores colocados en la disolución. El electrodo cargado negativamente se conoce como cátodo, y el cargado positivamente como ánodo. Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones positivos, o cationes, son atraídos al cátodo, mientras que los iones negativos, o aniones, se desplazan hacia el ánodo. Las reacciones ocurren en ambas interfaces de solución-electrodo por el flujo de electrones. Las reacciones de reducción, donde las sustancias añaden electrones, ocurren en el electrodo designado como el cátodo; Las reacciones de oxidación, donde los especies pierden electrones, ocurren en el otro electrodo designado como el ánodo.

En los electrodos, los electrones son absorbidos o emitidos por los iones, formando concentraciones de los elementos o compuestos deseados. Por ejemplo, en la electrólisis del agua, se forma hidrógeno en el cátodo, y oxígeno en el ánodo. Esto fue descubierto en 1820 por el físico y químico inglés Michael Faraday.

Los electrodos se construyen típicamente de metales (como platino o acero) o carbón. Los electrolitos usualmente constan de sales disueltas en ya sea agua o un solvente no acuoso, o son sales derretidas [27].

En la figura 1.1 se pueden ver algunos de los procesos por los cuales se puede producir hidrógeno.

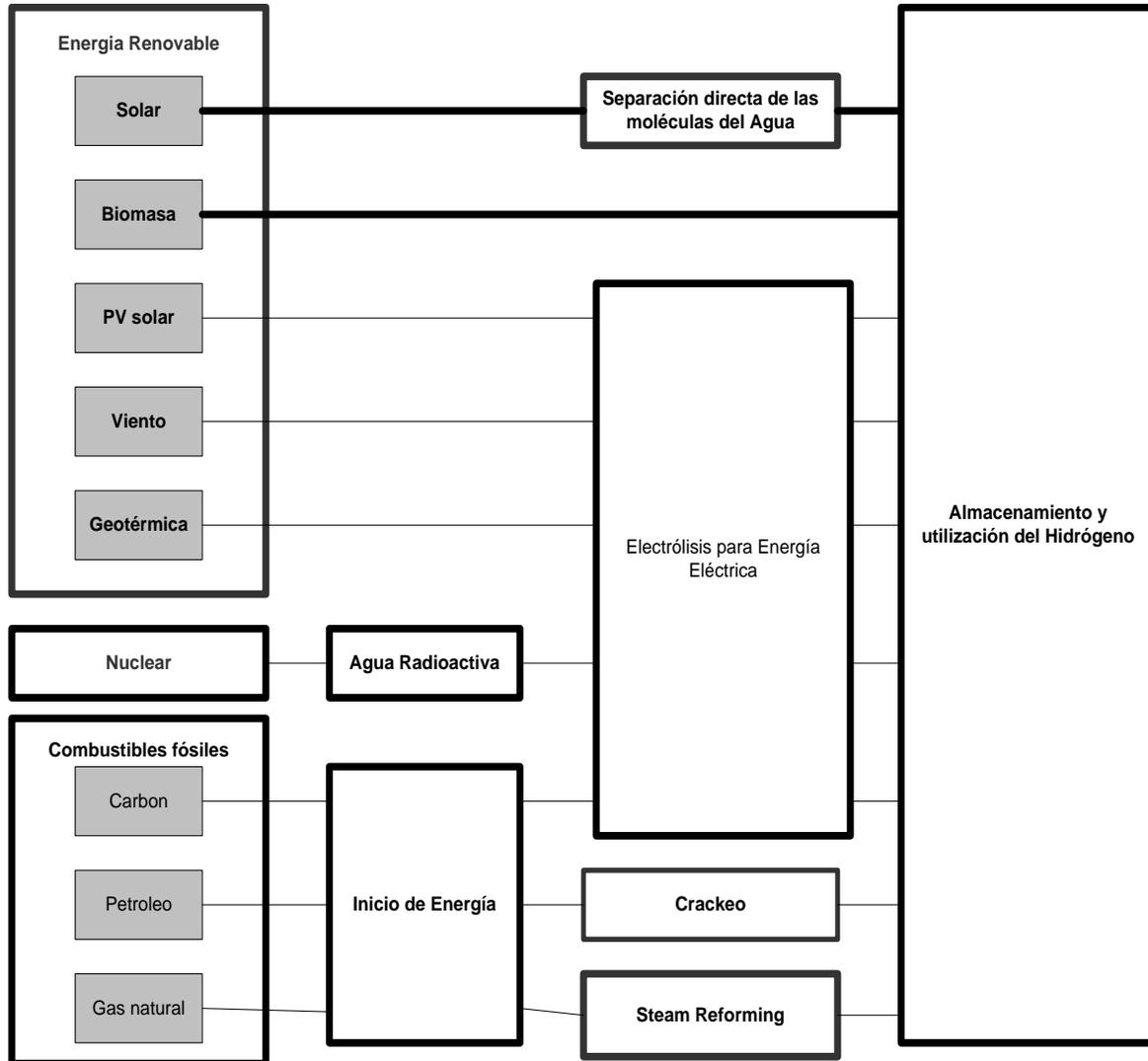


Fig. 1.1. Rutas de producción de hidrógeno.

Hacemos notar que la producción de hidrógeno es una función lineal de los costos de la electricidad, esto quiere decir que a 10 centavos /kW·h significa que el hidrógeno costaría \$56 millones BTU [29]. Una lista de los costos y rendimientos característicos de varios procesos para la producción de hidrógeno es como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Costo de los procesos de la producción de hidrógeno [29].

Proceso	Energía Requerida (kWh/Nm ³)		Status Tecno.	Eficiencia [%]	Costos Relativos a SMR
	Ideal	Practico			
Reformado de metano	0.78	2-2.5	madurado	70-80	1
Metano/ NG pirolisis			I y D a maduro	72-54	0.9
Reformado Metano H₂S	1.5	-	I y D	50	<1
Reformado de gas de relleno sanitario			I y D	47-58	~1
Oxidación parcial de aceite pesado	0.94	4.9	madurado	70	1.8
Reformado de nafta			madurado		
Reformado de vapor con aceite usado			I y D	75	<1
Gasificación del Carbono (TEXACO)	1.01	8.6	madurado	60	1.4-2.6
Oxidación parcial de Carbón			madurado	55	
Procesos Vapor-Hierro			I y D	46	1.9
Electrólisis alcanina			madurado		Por producto
Electrólisis de H₂O	3.54	4.9	I y D	27	3-10
PV electrólisis H₂O			I y D a maduro	10	>3
Electrólisis de H₂O			I y D	48	2.2
Termoquímica del H₂O			Iniciando I y D	35-45	6
Gasificación de Biomasa			R&D	45-50	2.0-2.4
Fotobiológico			Iniciando I y D	<1	
Fotólisis del Agua			Iniciando I y D	<10	
Fotoelectroquímica H₂O			Iniciando I y D		
Descomposición H₂O por Fotocatálisis			Iniciando I y D		

I: Investigación y D: Desarrollo

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar nanomateriales a base de TiO_2 , modificados con metales de transición que actúen como fotocatalizadores acoplados, que sean capaces de producir H_2 a partir de la descomposición fotocatalítica del H_2O en presencia de radiación ultravioleta y visible.

Objetivos Particulares

Sintetizar materiales semiconductores TiO_2 , modificados con cationes metálicos por el método sol-gel.

Estudiar la concentración (1.0, 3.0, 5.0, 10.0 %) del catión en el semiconductor para ver el efecto que tiene en la producción de H_2 .

Caracterizar las propiedades de los materiales sintetizados por medio de las técnicas de:

Análisis Térmico Diferencial

Análisis elemental por SEM-EDS

Fisorción de N_2

Difracción de rayos X

Espectroscopía Raman

Espectroscopía UV-Vis

Evaluar la actividad de los materiales en la reacción fotocatalítica de la descomposición del agua para generar H_2 .

Justificación

El hidrógeno es un energético que se presenta como una alternativa a las fuentes de energía actuales y su producción se puede llevar a cabo a través del reformado con vapor de etanol o metanol o mediante un proceso fotocatalítico de la descomposición del agua.

Por su parte el etanol se ha establecido como la mejor alternativa actual y de futuro para reemplazar los combustibles fósiles, y puede ser usado como una fuente de hidrógeno mediante el proceso de reformado con vapor de agua y de este modo representar un puente hacia la denominada “economía del hidrógeno”. La extensión del uso del hidrógeno, y por ende el desarrollo de la “economía del hidrógeno”, ha de realizarse de forma sostenible. Se han de reducir los costos asociados a su producción y utilización de forma que económicamente sea viable. Además las fuentes de producción deben ser renovables para que se aprovechen todas las ventajas ambientales que justifican el empleo del hidrógeno.

El hidrógeno presenta problemas logísticos debido a su inflamabilidad y baja densidad, así como, al elevado consumo energético que se requiere para su licuado, por lo que su distribución directa obligaría a elevadas inversiones que dificultan su sostenibilidad económica. Por lo tanto para la producción de hidrógeno a partir de etanol y/o metanol es recomendable la presencia de la planta generadora en lugares cercanos a los sitios de consumo.

La utilización de hidrógeno se justifica fundamentalmente por razones ambientales, por lo que es necesario priorizar su generación a partir de fuentes renovables con todos sus beneficios asociados. En este sentido el etanol y/o metanol es la opción que presenta menores costos y más versatilidad entre todas las alternativas renovables.

Referencias

- [1] U.S. Department of Energy Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Hydrogen Posture Plan, U.S. Department of Energy, 2006. U.S.
- [2] Department of Energy EIA, <http://www.eia.doe.gov/neic/brochure/gas06/gasoline.htm>, U.S. Government, 2007.
- [3] U.S. Department of Energy Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, U.S. Department of Energy, 2007.
- [4] Roberts B. Q., King D. L., Holladay J. D., Davis J.D., Brooks J.M., Dagle K.P., R.A., Tegrotenhuis W.E, Novel reactor design for balancing heat and mass transfer, *AICHE* (2005) 2951.
- [5] Brooks K.P., Davis J.M., Fischer C.M., King D.L., Pederson L.R., Rawlings G.C., Stemkamp V.S., Tegrotenhuis W., Wegeng R.S., Whyatt G.A. Microreactor Technology and Process Intensification, *ACS*, (2005) pp. 238–257.
- [6] TeGrotenhuis V.M., Arakelyan V.M., Shahnazaryan G.E. *Solar Energy* 78 (2005) 581–592.
- [7] Piel W.J., Transportation Fuel of the future. *Fuel Processing Technology* 71 (2001) 167–179.
- [8] Dillion A. and Simpson L.. Presented at the 2009 U.S. Department of Energy, Hydrogen Program and Vehicle Technologies Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting. (May 2009)
- [9] Presented at the 2009 U.S. Department of Energy Hydrogen Program and Vehicle Technologies Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting. (May 2009)
- [10] Zhao Y., Kim Y.-H., Dillon A.C., Heben M.J., and Zhang S.B.. Hydrogen Storage in novel organometallic Buckyballs, *Physical Review Letters*. Vol. 94 (15), (2005) 15550.
- [11] Davis S.C., Diegel S.W., Transportation Energy Data Book, 29th ed., Oak Ridge National Laboratory, 2006.
- [12] Farrauto R., Hwang S., Shore L., Ruettinger W., Lampert J., Giroux T., Liu Y., Ilinich O, New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for PEM Fuel Cell, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 1–27.
- [13] Rostrup-Nielsen J., *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley Interscience, (2003) 4.
- [14] Song C.S., Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today* 77 (2002) 17–49.
-

-
- [15] Twigg M.W., Catalyst Handbook, Wolfe Publishing Ltd., London, 1989.
- [16] Turner J., Sverdrup G., Mann M.K., Maness P.-C., Kroposki B., Ghirardi M., Evans R.J., Blake D., Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes, *Int. J. of Hydrogen Energy* 32 (2007) 379–407.
- [17] Norbeck J.M., Heffel J.W., Durbin T.D., Tabbara B., Bowden J.M., Montani M.C., Hydrogen Fuel for Surface Transportation, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA, 1996, p. 548.
- [18] Pettersson J., Ramsey B., Harrison D., A review of the latest developments in electrodes for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 28–34.
- [19] Grigoriev S. A., Porembsky V.I., Fateev V.N., Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 171–175.
- [20] Chum H.L., Overend R.P. Biomass and renewable fuels, *Fuel Processing Technology* 71 (2001) 187–195.
- [21] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 30 (2004) 219–230.
- [22] Demirbas M.F., Hydrogen from various biomass species via pyrolysis and steam gasification processes, *Energy Sources* 28 (2006) 245–252.
- [23] Levin D.B., Pitt L., Love M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 173–185.
- [24] Kovacs K.L., Maroti G., Rakhely G. A novel approach for biohydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1460–1468.
- [25] Fujishima, A., Honda K. *Nature* 238 (1972) 37.
- [26] Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen—a review, *Solar Energy* 78 (2005) 603–615.
- [27] Funk J.E. Thermochemical hydrogen production: past and present. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 185–190.
- [28] Norbeck J.M., Heffel J.W., Durbin T.D., Tabbara B., Bowden J.M., Montani M.C., Hydrogen Fuel for Surface Transportation, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA, 1996, p. 548.
- [29] **IEEE Power & Energy, Vol. 2, No. 6, Nov-Dec, 2004**, pag. 43, "Hydrogen: Automotive Fuel of the Future," por FSEC's Ali T-Raissi y David Block.
-

CAPÍTULO II

2.1 Antecedentes

En la producción de H_2 [1-3] el fotocatalizador juega un papel importante y es difícil encontrar un fotocatalizador ideal que cumpla con las características deseables, como; *estabilidad química, resistencia a la corrosión, absorción a la luz visible y banda de energías apropiadas* [2].

Hasta ahora, se han reportado algunos estudios sobre materiales nanoestructurados que cumplen las condiciones anteriores, especialmente, nanomateriales a base de óxidos semiconductores que son utilizados como fotocatalizadores. Entre ellos se pueden citar los semiconductores de TiO_2 , o combinaciones con óxidos metálicos (ZrO_2 , Cr_2O_3 , WO_3 , RuO_2 , etc.), las cuales presentan mayor actividad fotocatalítica [5-10].

De acuerdo a las propiedades electrónicas de los semiconductores, el dióxido de titanio presenta una banda de valencia y una banda de conducción, la cual se encuentran separados por una brecha de energía llamada *bandgap* (E_g). Cuando existe la presencia de una radiación por fotones, con energía igual o mayor al *bandgap*, algunos electrones que se encuentran en estado basal son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando estados vacíos en la banda de valencia, llamados “huecos”. Tanto los electrones como los huecos viajan a la superficie del semiconductor dando lugar a reacciones de reducción (formación de H_2) y oxidación (formación de O_2), respectivamente, figura 2.1.

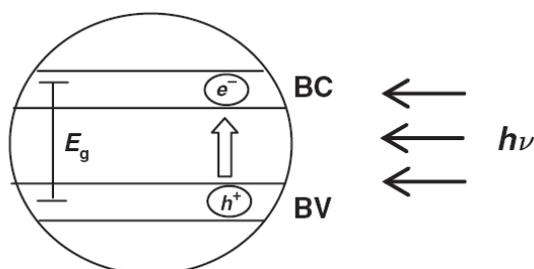


Figura 2.1. Excitación fotoelectrónica en el semiconductor [1].

Para que se efectúe la producción de hidrógeno a partir del H_2O , el nivel de la banda de conducción debe de ser más negativo que el potencial de reducción del H^+ para formar H_2 , mientras que la banda de valencia debe de ser más positivo que el potencial de oxidación de H_2O para formar O_2 . Además, la energía necesaria para llevar a cabo la ruptura del H_2O es de 1.23 eV, con lo cual el tamaño del *bandgap* del semiconductor debe ser cercano a ese valor [2].

La figura 2.2 ilustra la energía del *bandgap* y las posiciones relativas de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) de varios semiconductores considerando el potencial del electrodo normal de hidrógeno (NHE), la mayoría de los semiconductores poseen un *bandgap* entre 2 y 3.6 eV.

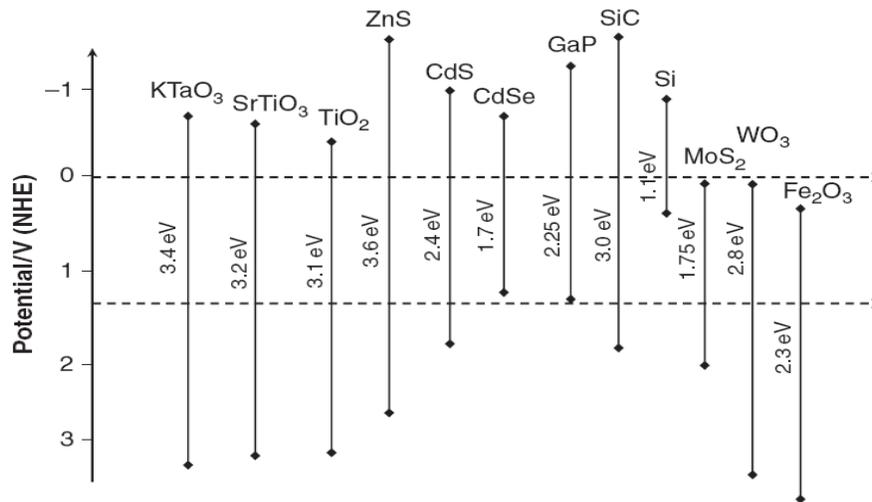


Figura 2.2. Brechas de energías de varios semiconductores[1].

Para que un semiconductor sea utilizado como fotocatalizador tiene que cumplir ciertos requerimientos, como:

- Capacidad de absorción de la luz solar en la región visible o ultravioleta.

- b) Capacidad de separar los huecos y los electrones fotoexcitados.
- c) Estabilidad química contra la corrosión y fotocorrosión en soluciones acuosas.
- d) Transferencia de los electrones desde la superficie del fotocatalizador a la molécula adsorbida.
- e) Fácil de sintetizar y bajos costos.

El transporte de las cargas fotoexcitadas depende fuertemente de las propiedades microestructurales y superficiales del fotocatalizador. En general, un alto grado de cristalinidad del material tiene efectos positivos sobre la fotoactividad, como la densidad de defectos causadas por los límites de grano, el cual actúa como centro de recombinación de los pares electrón-hueco, disminuyendo este efecto cuando la cristalinidad de la partícula se incrementa. Otras propiedades, tales como el área específica y porosidad, son también parámetros importantes para mejorar la actividad del fotocatalizador.

Para mejorar las propiedades del dióxido de titanio utilizado como fotocatalizador en la producción de hidrógeno a partir del H_2O , se pueden emplear diferentes alternativas:

- 1) Obtención de nanomateriales porosos,
- 2) Adición de promotores o co-catalizador,
- 3) El uso de soportes adecuados,
- 4) Dopar con metales nobles o metales de transición.

La síntesis de materiales con algunos metales de transición empleando, en algunos casos, un agente templante, puede llevar a la obtención de nanomateriales con morfología del tipo nanoalambres, nanoláminas, etc., que presenten alta actividad fotocatalítica. Estos nanomateriales pueden ser mesoporosos, con diámetro de poros alrededor de 5-10 nm. También se pueden sintetizar materiales combinados como óxidos mixtos, modificando las

relaciones molares, de tal manera que se obtengan materiales con mayor actividad para la producción de hidrógeno [11-12].

2.1.1 Metales de Transición

Aunque es difícil lograr materiales que cumplan las condiciones para obtener fotocatalizadores más eficientes, es importante controlar las propiedades electrónicas, micro-estructurales y superficiales del fotocatalizador. Por lo que se sugieren ciertas estrategias para mejorar la actividad del semiconductor como:

- a) Encontrar un nuevo material con una sola fase.
- b) Ajustar el tamaño del *bandgap* del fotocatalizador, que absorba luz UV y visible.
- c) Modificar la superficie del fotocatalizador depositando otros metales (co-catalizador).

Estas estrategias deben de ser combinadas con el control de la síntesis del material, modificando su cristalinidad, su estructura electrónica y su morfología a escala nanométrica. Tomando en cuenta las propiedades cristalinas del material, los semiconductores a base de dióxido de titanio presentan tres estructuras cristalinas; broquita, anatasa y rutilo, Figura 2.3a, 2.3b y 2.3c respectivamente. La estructura cristalina de este semiconductor origina cambios considerables en la generación efectiva de los e^- y h^+ en las bandas electrónicas.

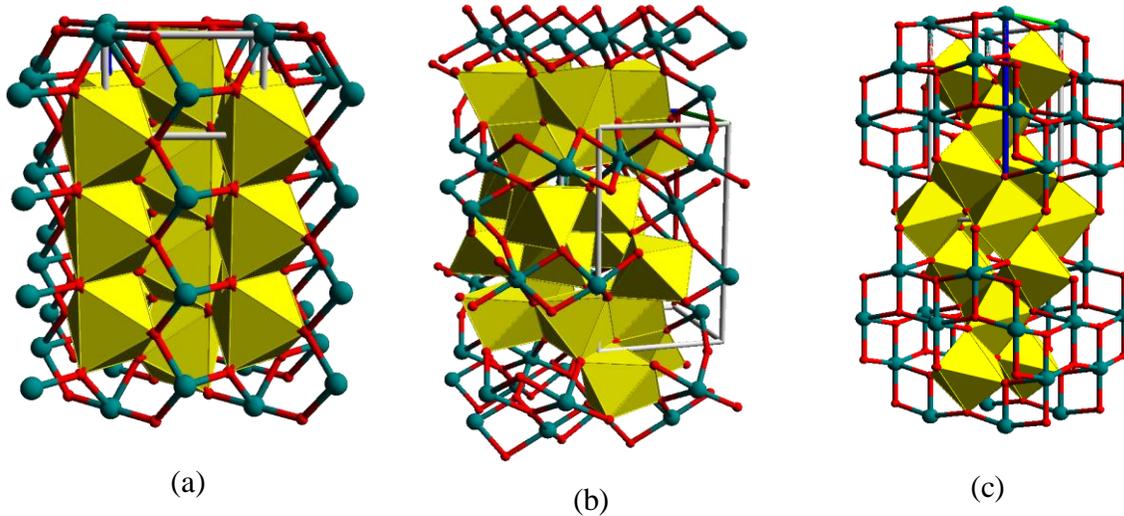


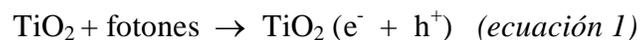
Figura 2.3 Estructura cristalina del material semiconductor (a) Broquita, (b) Anatasa y (c) Rutilo 1.

El band gap de la fase anatasa es de 3.2 eV, mientras que para el rutilo su valor disminuye a 3.02 eV, unidos a la posición de la banda de valencia permite que se generen huecos muy energéticos en el semiconductor [13]. En ambas estructuras cada átomo de titanio esta en el centro de un octaedro de átomos de oxígeno. Cada oxígeno tiene tres átomos de titanio coplanares envolvente.

En la fase rutilo, los átomos de oxígeno forman una red hexagonal compacta ligeramente distorsionada. Los tres ángulos de Ti-O-Ti son prácticamente iguales con un valor de 120°. En la fase anatasa. Un ángulo de Ti-O-Ti es de 180° y los otros dos de 90°. Los oxígenos forman una red FCC.

2.1.2 Mecanismo de fotocatalisis con TiO_2

El dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 400$ nm) generando pares electrón/hueco, tal y como se indica en la ecuación 1.



En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción.

Los electrones que han sido promovidos a la banda de conducción y los huecos formados en la banda de valencia migran hacia la superficie del catalizador (Figura 2.4)

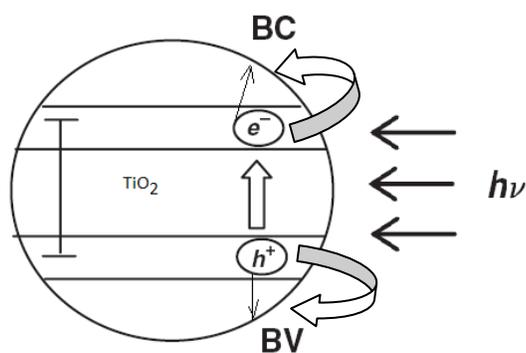
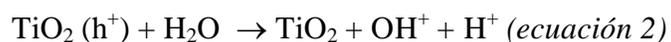


Figura 2.4. Migración de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador.

La captura de los huecos y electrones por especies adsorbidas genera radicales muy reactivos capaces de producir la oxidación de compuestos contaminantes (Figura 2.4)

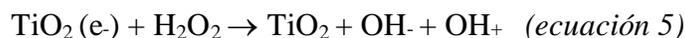
Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (ecuación 2) o con iones OH^- (ecuación 3), generando radicales OH^+



En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (ecuación 4).



La adición de peróxido de hidrógeno aumenta considerablemente la velocidad de la fotodegradación, posiblemente debido a la generación de radicales OH^- extra (ecuación 5).



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso.

2.1.3 Semiconductores mixtos o ternarios

En el desarrollo de fotocatalizadores que sean capaces de absorber luz solar en la región visible, es esencial controlar las propiedades electrónicas del semiconductor. Debido a que la actividad fotocatalítica de los semiconductores en la producción de H_2 está relacionada con el tamaño del *bandgap*, existen algunas estrategias para modificar el tamaño del *bandgap*, el cual se puede clasificar en tres categorías:

- a) Dopado con un catión o un anión.
- b) Semiconductores mixtos.
- c) Aleación de semiconductores.

La preparación de semiconductores mixtos se basa en el acoplamiento de un semiconductor de *bandgap* amplio con otro de *bandgap* estrecho, en donde este último debe tener un nivel de banda de conducción más negativo. De esta forma, los electrones de la banda de conducción pueden ser insertados desde el semiconductor 1 de *bandgap* estrecho hasta el

semiconductor 2 de *bandgap* amplio, por lo tanto se extiende la capacidad de absorción del fotocatalizador mixto hacia la región visible (Figura 2.5).

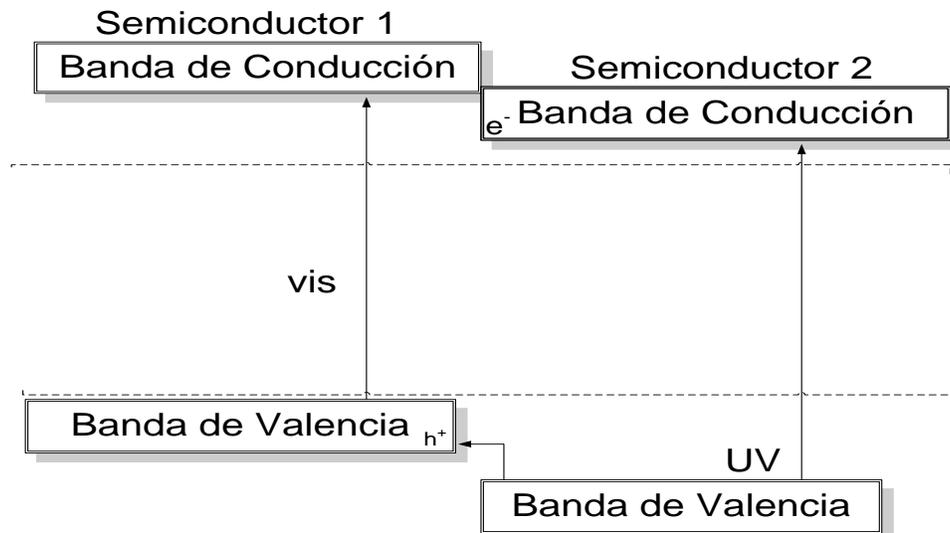


Figura 2.5. Estructura de bandas para semiconductores mixtos [1].

En la última categoría, aleación de semiconductores, para extender la absorción en la región visible de un semiconductor de *bandgap* amplio (semiconductor 1, Figura 2.6), es necesario combinar el sólido con un semiconductor de *bandgap* estrecho (semiconductor 2, Figura 2.6), para ello ambos semiconductores deben tener un radio metálico o estructuras cristalinas muy similares [1]. En este sistema, el *bandgap* puede ser adaptado cambiando la composición, es decir, modificando la relación molar de los metales ($x = \text{mol del Metal-1/Metal-2}$).

De acuerdo a lo anterior, existen trabajos relacionados a extensas aplicaciones de los métodos fotocatalíticos en los que se emplea dióxido de titanio como catalizador para el tratamiento y purificación de aguas residuales, los cuales han promovido el estudio de la utilización de catalizadores de TiO_2 dopado con metales de transición, puesto que se ha

Antecedentes comprobado que la presencia de muchos de ellos incrementa la actividad en la fotodegradación de algunos contaminantes orgánicos.

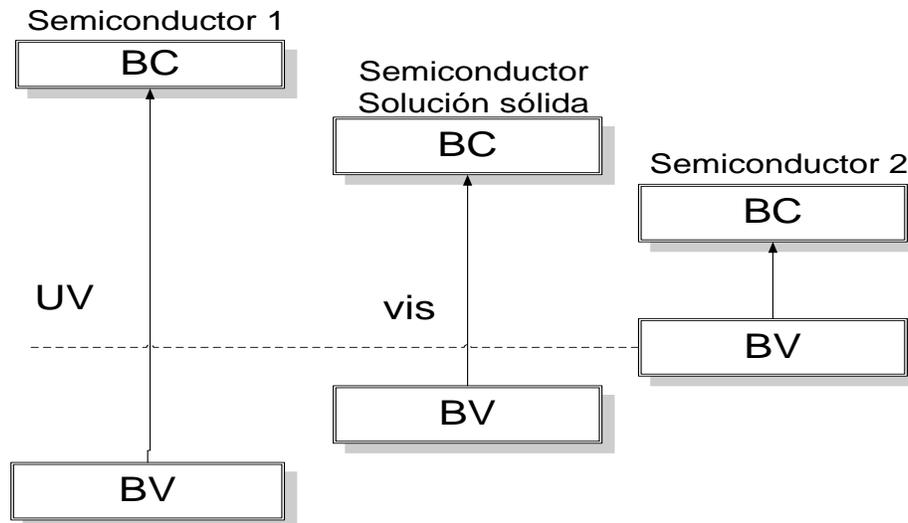


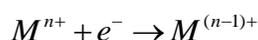
Figura 2.6. Estructura de bandas para aleación de un semiconductor [1].

La velocidad de oxidación fotocatalítica se incrementa cuando se dopa el TiO_2 puro con Fe(III) , Cu(II) y Sr(II) , mientras que cuando se dopa con Ir , Co y Pt se intensifica la actividad fotocatalítica para la oxidación de CHCl_3 . Por otra parte, se demuestra que si se co-dopa el dióxido de titanio con Zn(II) y Fe(II) se puede aumentar la actividad fotocatalítica para la degradación de cualquier compuesto orgánico respecto al TiO_2 puro [14-21].

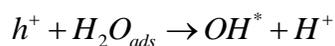
Los efectos inducidos que tiene el ion metálico que se usa como dopante en la fotoactividad del catalizador dependen de muchos factores, tales como: la concentración del mismo, el tamaño de las partículas de TiO_2 , la distribución del metal en la partícula de catalizador, el método de preparación y tratamiento térmico y el potencial de reducción del metal de transición.

La presencia de iones metálicos forma un espacio de carga permanente cuyas fuerzas eléctricas mejoran la eficiencia de la separación de los pares electrón-hueco y la inhibición de su recombinación durante la migración de éstos hacia la superficie de la partícula, lo que intensifica la actividad fotocatalítica. Desde un punto de vista químico, se puede decir que el efecto de dopar el TiO_2 es equivalente a la introducción de defectos en la red.

La presencia de iones metálicos disueltos es común en aguas residuales industriales, y puede afectar positivamente a la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas.



donde M^{n+} representa los iones metálicos. De este modo se evita la recombinación del par electrón-hueco, lo que deriva en un incremento de formación de radicales OH^* mediante las siguientes reacciones:



El efecto depende fuertemente del tipo y concentración del ion metálico. Uno de los parámetros más importantes que afectan a la eficiencia del proceso es el potencial redox del par metálico, ya que sólo las especies con un potencial de reducción más positivo que el nivel inferior de energía de la banda de conducción pueden fotoreducirse (Figura 2.2).

2.1.4 Modificación de la superficie del semiconductor.

Otras de las alternativas para mejorar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, es mediante el depósito de óxidos metálicos [22], sulfuros metálicos [23] o metales nobles [24,25], como el paladio, sobre la superficie del material. En este caso, el co-catalizador mejora la eficiencia del fotocatalizador, como es ilustrado en la Figura 2.7.

- 1) La captura de los electrones de BC o los huecos de la BV desde el fotocatalizador, reduciendo la probabilidad de recombinación.
- 2) Transferencia de los pares electrón-hueco a la molécula adsorbida, llevándose a cabo la descomposición de la molécula (reduciendo la energía de activación).

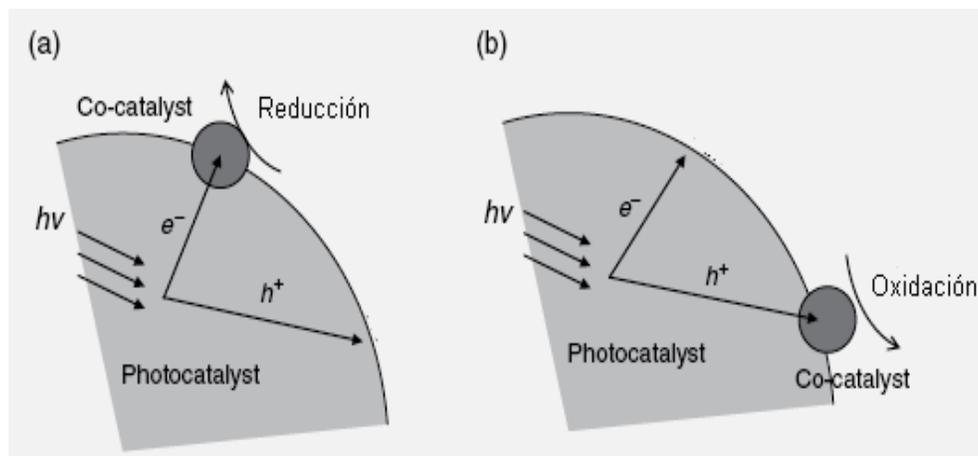


Figura 2.7. Esquema de la modificación de la superficie del semiconductor por el depósito de co-catalizador: a) favorece la reducción, b) favorece la oxidación [1].

2.1.5 Proceso fotocatalítico en la producción de H₂

El hidrógeno ha sido producido, principalmente, a partir del metano (CH₄), conocido comúnmente como gas natural, mediante el proceso de reformación de vapor (*steam reforming*). Sin embargo, en este procesos resulta la emisión de CO₂, unos de los mayores contaminantes del medio ambiente. También, el hidrógeno es obtenido a partir de electrólisis del agua (H₂O) usando energía eléctrica, la cual a su vez es obtenida a partir de la combustión de materias fósiles, proceso por lo cual no podría ser considerado como una buena alternativa ya que también se liberan grandes cantidades de CO₂ [26,27].

La energía solar puede ser usada para la producción de H₂ en varios procesos; en forma de calor (proceso termoquímico), en forma de electricidad (electrólisis) o en forma de luz

Antecedentes (fotoelectroquímico, o fotocatalítico). En este sentido, la energía solar en forma de luz es uno de los caminos más eficientes para la producción de H₂ a partir de H₂O, ya que el proceso fotoelectroquímico o fotocatalítico se basa en la conversión de la energía solar en energía química.

La luz solar en la región infrarroja (IR), visible y ultravioleta (UV) libera grandes cantidades de energía que podrían contribuir, significativamente, a la producción de H₂. Así, la aplicación de la energía solar en la fotocatalisis es de vital importancia, ya que la eficiencia para convertir la energía solar en energía química, por medio de un semiconductor, es el factor determinante para ser usado en fotocatalisis.

2.1.6 Reacciones fotocatalíticas

Las reacciones fotocatalíticas se clasifican en dos grandes grupos; reacciones bajas y altas. En una reacción baja, la energía del fotón o la energía de la luz solar absorbida por un fotocatalizador, induce reacciones termodinámicamente muy favorables, tal como la oxidación completa de compuestos orgánicos, formando CO₂ y H₂O, acompañado por un cambio negativo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$). Tales reacciones son aplicadas en la degradación de compuestos tóxicos que se encuentran en el aire o en el agua [27].

La eficiencia de la conversión fotocatalítica del H₂O para producir H₂ usando energía solar (*water splitting*), está determinada, por las propiedades electrónicas y ópticas del material usado como fotocatalizador [26].

El proceso fotocatalítico del H₂O involucran diversos pasos, el primero es la absorción de luz que involucra una ionización intrínseca del semiconductor tipo-*n* sobre el *bandgap*, lográndose la formación de los electrones en la banda de conducción, y huecos en la banda de valencia, de acuerdo a la siguiente ecuación [26]:



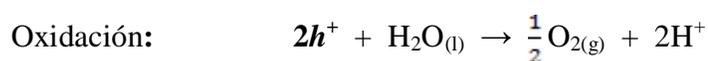
Donde: h = es la constante de Planck,

ν = es la frecuencia,

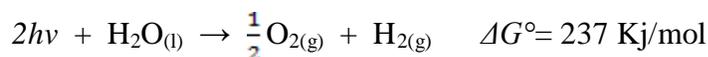
e^- = es el electrón

h^+ = es el hueco.

Esta reacción sólo se efectúa cuando la energía del fotón ($h\nu$) es igual o superior al *bandgap* del material. Luego, en la superficie del semiconductor, los huecos fotogenerados dan lugar a la oxidación del H_2O , creando oxígeno gaseoso (O_2) e iones de hidrógeno (H^+). Simultáneamente, los electrones dan lugar a la reducción de los iones H^+ para formar hidrógeno (H_2):



De acuerdo a la reacción global del proceso fotocatalítico, puede ser expresado de la siguiente manera [26,27]:



Por lo que la diferencia de potencial requerida es equivalente a la energía de un fotón con longitud de onda (λ) de ~ 1010 nm (1.23eV), indicando que la luz visible es energéticamente suficiente para la descomposición del H_2O . Por otro lado, para que se efectúe la reducción del H_2O , el nivel de banda de conducción del semiconductor debe ser más negativo que el potencial de reducción (E°) del ion H^+ para formar H_2 ($E^\circ = H^+/H_2 = 0$ V, contra el electrodo normal de hidrógeno, NHE, a pH=0), mientras que el nivel de la banda de valencia debe de ser más positivo que el potencial de oxidación de H_2O para formar O_2 ($E^\circ = O_2/H_2O = +1.23$ V), Figura 2.8.

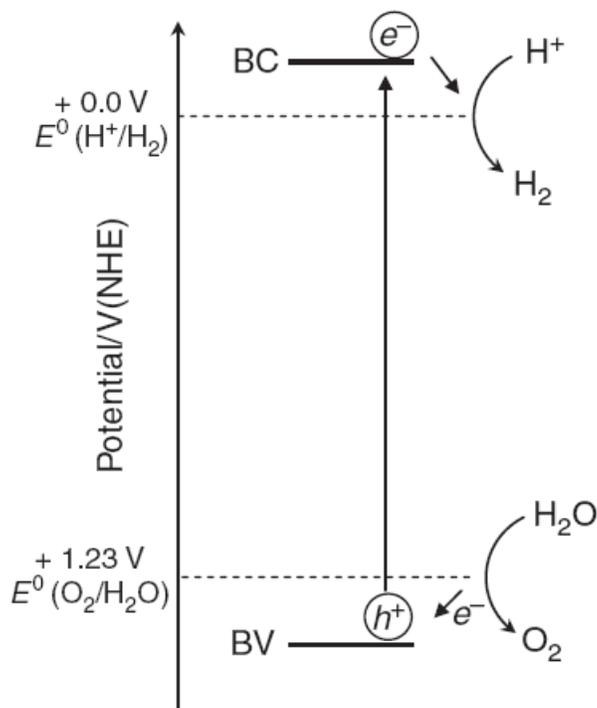


Figura 2.8. Diagrama de la energía potencial para el proceso fotocatalítico del agua.

Hay que notar que el gap de 1.23 V entre el potencial de reducción y oxidación del agua es relativamente fija, aunque estos potenciales cambian simultáneamente con el pH de la solución (-59 mV por unidad de pH). Sin embargo, un sobrepotencial es necesario en varios pasos durante el proceso fotocatalítico para dar lugar a una velocidad de reacción razonable.

2.1.7 Uso de agentes reductores (agentes sacrificantes)

Un método común para la producción de hidrógeno, es el uso de especies donadoras de electrones o de agentes sacrificantes (alcoholes, EDTA, etc.), o agentes oxidantes (persulfato, Ag^+ , Fe^{3+} , etc.). Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en solución acuosa en presencia de un agente reductor, los huecos (h^+) oxidan al agente reductor en lugar del agua, de esta manera facilita la reducción de los iones H^+ por los electrones,

dando lugar a la formación del H_2 (2.9-a). En cambio, cuando se utilizan agentes oxidantes, aceptan los electrones favoreciendo la formación del O_2 (2.9-b).

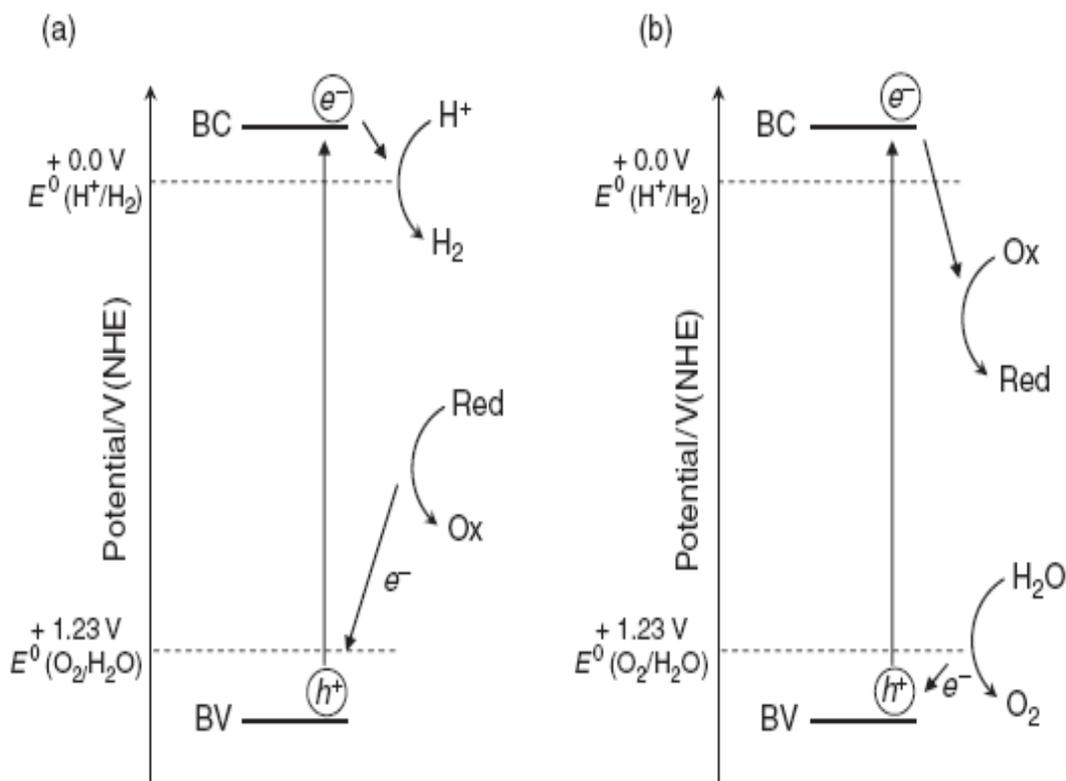


Figura 2.9. Diagrama de la descomposición fotocatalítica del H_2O en presencia de agentes redox (sacrificante), favoreciendo la: a) producción de H_2 , b) producción de O_2 .

2.1.8 Fotoproducción de H_2 por el método de reacción water splitting

La fabricación y diseño de películas delgadas de TiO_2 como fotocatalizadores juegan un rol importante en la producción de H_2 [28,29]. El TiO_2 como películas delgadas se ha preparado también con varios sustratos metálicos, como lo son, Al, Fe, Pd, Ti y Zr [30], el cual incrementa la producción fotocatalítica de H_2 .

Además del TiO_2 , se encuentran algunos otros óxidos metálicos tradicionales que presentan algunas ventajas, entre ellos están Cr_2O_3 , MnO , FeO , CoO , CuO , ZnO , MgO , ZrO_2 , PdO ,

Ag₂O, In₂O₃, α-Fe₂O₃, WO₃, Ta₂O₅, NiO, VO₂, los cuales muestran excelentes características para la producción fotocatalítica de H₂ [31-35].

También se encuentran algunos sistemas fotocatalíticos como el TaO y el NbO aplicados a la producción de H₂ [36-42].

Por otra parte se han obtenido algunos titanatos eficientes para la producción fotocatalítica de H₂ [43-47].

Los sulfuros metálicos son muy buenos candidatos para trabajar en la región de luz visible, recientes desarrollos de fotocatalizadores CdS y ZnS pueden tener 4 aplicaciones, la síntesis en una dimensión [48-50], el dopaje [51-55] y formación de soluciones solidas [57,58], adición de un cocatalizador y el desarrollo de soportes en CdS [58-63].

El óxido de titanio fue el primer semiconductor usado en la reacción fotocatalítica de water splitting, aunque los primeros estudios se realizaron utilizando electrodos. Una de las estrategias para inducir una respuesta a luz visible fue el dopado de algunos iones metálicos en el TiO₂, con orbitales d parcialmente llenados, por mencionar algunos V⁵⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ y Sb⁵⁺ [64-66] o utilizando N, S o C como sustitutos para el oxígeno en la red del TiO₂ [67-68].

Otras de las variaciones con las que se ha utilizado la reacción de water splitting son el uso de algunos óxidos mixtos como lo son NiO, Co₃O₄ [68] o el dopado del TiO₂ con óxidos mixtos como son Cu₂O, ZrO₂, InVO₄, CuO/Al₂O₃, Bi₂O₃ [69,74] también se han reportado trabajos con partículas de Pt soportadas en TiO₂ [75] o los dopados con B [76], Pt [77-87] y N [88,89] Cu [90], Au [91,92] o los codopados de N/Ce, Cu/Pd, Pt/Rh, Sr con Pt, Ag, Ni y Ce [93-95].

Antecedentes

El dióxido de titanio también ha sido investigado con materiales tipo sulfuros aplicados a la producción de hidrógeno por ejemplo CdS-TiO₂ [96,97], WS₂-TiO₂ [98], Pt-CdS-TiO₂ [98], CdS-ZrO-TiO₂-P [99] por mencionar algunos o los utilizados con nanocables [100], nanotubos [102], hidróxidos de doble capa mejor conocidos como LDH [103].

REFERENCIAS

1. R. Navarro, F. del Valle, *et al.*, “Photocatalytic water splitting under visible light: Concept and catalysts development”, *Advances in Chemical Engineering* 36 (2009) 111.
2. J. Zhu, M. Zach, “Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production”, *current opinion in colloid interface science*, [2009].
3. S. Won, S. Min, *et al.*, “photocatalytic overall water splitting with dual-bed system under visible light radiation”, *Intern. J of hydrogen energy* 34 [2009].
4. C. Tagusagawa, A. Takagaki, S. Hayashi, K. Domen, Characterization of HNbWO₆ and HTaWO₆ Metal Oxide Nanosheet Aggregates As Solid Acid Catalysts, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 7831–7837.
5. K. Maeda, H. Terashima, K. Kase, K. Domen, Nanoparticulate precursor route to fine particles of TaON and ZrO₂-TaON solid solution and their photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light. *Applied Catalysis A: General* 357 (2009) 206-212.
6. M. Yoshida, K. Takanabe, K. Maeda, A. Ishikawa, J. Kubota, Y. Sakata, Y. Ikezawa, K. Domen. Role and function of noble metal/Cr layer Core/Shell structure Cocatalyst for photocatalytic overall water splitting studied by model electrodes. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 10151-10157.
7. K. Maeda, D. Ju, K. Teramura, K. Domen, Simultaneous photodeposition of rhodium-chromium nanoparticles on a semiconductor power: structural characterization and application to photocatalytic overall water splitting. *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 381-496.
8. K. Maeda, M. Higashi, D. Lu, R. Abe, K. Domen. Efficient nonsacrificial water splitting through two step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst. *JACS*, 2010 132, 5858-5868.
9. J.S. Jang, S.H. Choi, D.H. Kim, J.W. Jang, K. S. Lee, J.S. Lee. Photocatalytic Hydrogen Production from water-methanol solution by Nickel into titanate nanotube. *J Phys. Chem. C*, 113 (2009) 8990-8996.
10. N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, K. Domen, H. Kobayashi, K. Sato, Y. Inoue, Effect of divalent metal ion (Mg²⁺, Zn²⁺, and Be²⁺) doping on photocatalytic activity of ruthenium oxide-loaded gallium nitride for water splitting. *Catalysis Today* 129 (2009) 407-413.
11. J. Thangala, Z. Chen, A. Chin, C. Z. Ning, M. K. Sunkara, Phase Transformation Studies of Metal Oxide Nanowires, *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 3177-3182.
12. V. Chakrapani, J. Thangala, M. Sunkara, WO₃ and W₂N nanowires arrays for photoelectrochemical hydrogen production, *Int. J. of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9050-9059.
13. Master Universitario en ingeniería del agua. Anexo I, pag 4.
14. L.S. Yoong, F.K. Chong, B. K. Dutta, Development of copper-doped TiO₂ photocatalysts for hydrogen production under visible light. *Energy* 34 (2009) 1652-1661.

15. R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, Hydrogen production by photocatalytic water splitting using Cr or Fe doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *Int. J. of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5337-5346.
16. T. Puangpetch, T. Sreethawong, S. Chavadej, hydrogen production over metal-loaded mesoporous assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalysts: Effects of metal type and loading. *Int. J. Of Hydrogen Energy* 31 (2010) 1-10.
17. P. Supphasrirongjaroen, P. Praserttham, O. Mekasuwandumrong, J. Panpranot. Impact of Si and Zr addition on the surface defect and photocatalytic activity of the nanocrystalline TiO₂ synthesized by the solvothermal method. *Ceramics International* 36 (2010) 1439-1446.
18. M. A. Khan, O-B Yang, Photocatalytic water splitting for hydrogen production under visible light on Ir and Co ionized titania nanotube. *Catalysis Today* 146 (2009) 177-182
19. O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K-Le Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of catalysis* 269 (2010) 179-190.
20. O. Vázquez-Cuchillo, A. Cruz-López, L.M. Bautista-Carrillo, A. Bautista-Hernández, L.M. Torres, S. Wahn Lee. Synthesis of TiO₂ using different hydrolysis catalysts and doped with Zn for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV light. *Res Chem. Intermed.* (2010) 36:103-113.
21. R. López, R. Gómez, S. Oros-Ruiz. Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors. *Catal. Today* 166 (2011) 159-165.
22. P. Kumar, P. Sharma, R. Shrivastav, S. Dass, V. R. Satsangi. Electrodeposited zirconium-doped α-Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 2777-2784.
23. I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo. Photocatalytic hydrogen evolution on ZnS-CInS₂-AgInS₂ solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands. *Chem. Mater.* 18 (2006) 1969-1975.
24. M. Yamauchi, R. Abe, T. Tsukuda, K. Kato, M. Takata. Highly selective ammonia synthesis from nitrate with photocatalytically generated hydrogen on CuPd/TiO₂. *JACS* 133 (2011) 1150-1152.
25. C.G. Silva, R. Juarez, T. Marino, R. Molinari, H. García. Influence of excitation wavelength (UV or Visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *JACS* 133 (2011) 595-602.
26. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas y C. Sorrell. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. *Materials-related aspects*, *Intern. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 991.
27. M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, et al., Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catalysis today* 122 (2007) 51.
28. M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo. Hydrogen production using highly active titanium oxide-based photocatalysts. *Top. Catal.* 49 (2008) 4-17.

29. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J Mol Catal A: Chem* 2000;161:205–12.
30. M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo. Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction. *Appl Catal A* 314 (2006) 179–83.
31. T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. Nanocrystalline mesoporous Ta₂O₅-based photocatalysts prepared by surfactant-assisted templating sol–gel process for photocatalytic H₂ evolution. *J Mol Catal A-Chem* 235 (2005) 1–11
32. D.W. Jing, L.J. Guo. Hydrogen production over Fe-doped tantalum oxide from an aqueous methanol solution under the light irradiation. *J Phys Chem Solids* 68(2007) 2363–9.
33. Y.Q. Wang, Z.J. Zhang, Y. Zhu, Z.C. Li, R. Vajtai, L.J. Ci. Nanostructured VO₂ photocatalysts for hydrogen production. *ACS Nano* 2008;2:1492–6.
34. K. Domen, S. Ikeda, T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo. Mechano catalytic overall water-splitting into hydrogen and oxygen on some metal oxides. *Applied Energy* 67 (2000) 159-179.
35. K. Maeda, M. Eguchi, W.J. Youngblood, T.E. Mallouk. Niobium oxide nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation. *Chem Mater* 20 (2008) 6770–8.
36. O.C. Compton, E.C. Carroll, J.Y. Kim, D.S. Larsen, F.E. Osterloh. Calcium niobate semiconductor nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution from water. *J Phys Chem C* 111 (2007) 14589–92.
37. E.C. Carroll, O.C. Compton, D. Madsen, F.E. Osterloh, D.S. Larsen. Ultrafast carrier dynamics in exfoliated and functionalized calcium niobate nanosheets in water and methanol. *J Phys Chem C* 112 (2008) 2394–403.
38. O.C. Compton, C. H. Mullet, S. Chiang, F.E. Osterloh. A building block approach to photochemical water-splitting catalysts based on layered niobate nanosheets. *J Phys Chem C* 112 (2008) 6202–8.
39. H. Hata, Y. Kobayashi, V. Bojan, W.J. Youngblood, T.E. Mallouk. Direct deposition of trivalent rhodium hydroxide nanoparticles onto a semiconducting layered calcium niobate for photocatalytic hydrogen evolution. *Nano Lett* 8(2008) 794–9.
40. W.F. Shangguan. Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalysts. *Sci Tech Adv Mater* 8(2007) 76–81.
41. M.K. Tian, W.F. Shangguan, J. Yuan, S.J. Wang, Z.Y. Ouyang. Promotion effect of nanosized Pt, RuO₂ and NiO_x loading on visible light-driven photocatalysts K₄Ce₂M₁₀O₃₀ (M=Ta, Nb) for hydrogen evolution from water decomposition. *Sci Tech Adv Mater* 8 (2007) 82–8.
42. Y. Liu, L. Xie, Y. Li, R. Yang, J.L. Qu, Y.Q. Li. Synthesis and high photocatalytic hydrogen production of SrTiO₃ nanoparticles from water splitting under UV irradiation. *J Power Sources* 183 (2008) 701–7.

43. H. Jeong, T. Kim, D. Kim, K. Kim. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr₃Ti₂O₇: effect of preparation method. *Int J Hydrogen Energy* 31 (2006) 1142–6.
44. D. Arney, B. Porter, B. Greve, P.A. Maggard. New molten-salt synthesis and photocatalytic properties of La₂Ti₂O₇ particles. *J Photochem Photobio A-Chem* 199(2008) 230–5.
45. Q.Y. Li, G.X. Lu. Visible-light driven photocatalytic hydrogen generation on eosin Y sensitized Pt-loaded nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂. *J Mol Catal A-Chem* 266 (2007) 75–9.
46. Y.W. Tai, J.S. Chen, C.C. Yang, B.Z. Wan. Preparation of nano-gold on K₂La₂Ti₃O₁₀ for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting. *Catal Today* 97 (2004) 95–101.
47. C.M. Janet, R.P. Viswanath. Large scale synthesis of CdS nanorods and its utilization in photocatalytic H₂ production. *Nanotech* 17 (2006) 5271–7.
48. J.S. Jang, U.A. Joshi, J.S. Lee. Solvothermal synthesis of CdS nanowires for photocatalytic hydrogen and electricity production. *J Phys Chem C* 111 (2007) 13280–7.
49. A. Sathish, R.P. Viswanath. Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: effect of particle size, noble metal and support. *Catal Today* 129 (2007) 421–7.
50. N.Z. Bao, L.M. Shen, T. Takata, K. Domen. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light. *Chem Mater* 2008;20:110–7.
51. I. Tsuji, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo. Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures. *J Am Chem Soc* 2004;126:13406–13.
52. K. Zhang, D.W. Jing, C.J. Xing, L.J. Guo. Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over Cd_{1-x}Zn_xS photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method. *Inter J Hydrogen Energy* 2007;32:4685–91.
53. G.J. Liu, L. Zhao, L.J. Ma, L.J. Guo. Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on a novel Cd_xCu_yZn_{1-x-y}S catalyst. *Catal Commun* 2008;9:126–30.
54. X.H. Zhang, D.W. Jing, M.C. Liu, L. J. Guo. Efficient photocatalytic H₂ production under visible light irradiation over Ni doped Cd_{1-x}Zn_xS microsphere photocatalysts. *Catal Commun* 2008;9:1720–4.
55. W. Zhang, Z.Y. Zhong, Y.S. Wang, R. Xu. Doped solid solution: (Zn_{0.95}Cu_{0.05})_{1-x}Cd_xS nanocrystals with high activity for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light. *J Phys Chem C* 2008;112:17635–42.
56. X. Zong, H.J. Yan, G.P. Wu, G.J. Ma, F.Y. Wen, L. Wang. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc* 2008;130:7176–7.
57. J.S. Jang, D.J. Ham, N. Lakshminarasimhan, W.Y. Choi, J.S. Lee. Role of platinum-like tungsten carbide as cocatalyst of CdS photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation. *Appl Catal A-Gen* 2008;346:149–54.

58. Y.J. Zhang, L. Zhang. Synthesis of composite material CdS/Al-HMS and hydrogen production by photocatalytic pollutant degradation under visible light irradiation. *J Inorg Mater* 2008;23:66–70.
59. S.Y. Ryu, W. Balcerski, T.K. Lee, M.R. Hoffmann. Photocatalytic production of hydrogen from water with visible light using hybrid catalysts of CdS attached to microporous and mesoporous silicas. *J Phys Chem C*, 2007;111:18195–203.
60. P.S. Lunawat, S. Senapati, R. Kumar, N.M. Gupta. Visible light-induced splitting of water using CdS nanocrystallites immobilized over water-repellant polymeric surface. *Inter J Hydro Ener* 2007;32:2784–90.
61. B.B. Kale, J.O. Baeg, S.K. Apte, R.S. Sonawane, S.D. Naik, K.R. Patil. Confinement of nano CdS in designated glass: a novel functionality of quantum dot-glass nanosystems in solar hydrogen production. *J Mater Chem* 2007;17:4297–303.
62. K.G. Kanade, J.O. Baeg, U. P. Mulik, D.P. Amalnerkar, B.B. Kale. Nano-CdS by polymerinorganic solid-state reaction: visible light pristine photocatalyst for hydrogen generation. *Mater Res Bull* 2006;41:2219–25.
63. G.Q. Guan, T. Kida, K. Kusakabe, K. Kimura, X.M. Fang, T.L. Ma. Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on CdS/ETS-4 composite. *Chem Phys Lett* 2004;385:319–22.
64. D. Jing, Y. Zhang, L. Guo. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chem Phys Lett* 415 (2005) 74-78-.
65. A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. Photocatalytic activities of TiO₂ loaded with NiO. *Chem Phys. Lett.* 133 (1987) 517.
66. K. Domen, S. Ikeda, T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo. Mechano catalytic overall water-splitting on some oxides. *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 255-262.
67. K. Lalitha, G. Sadanandam, V. Kumari, M. Subrahmanyam, B. Sreedhar, N. Y. Hebalkar. Highly stabilized and finely dispersed Cu₂O/TiO₂: A promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol: water mixtures. *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22181-22189.
68. S. Onsuratoom, S. Chavadej, T. Sreethawong. Hydrogen production from water splitting under UV light irradiation over Ag-loaded mesoporous assembled TiO₂-ZrO₂ mixed oxide nanocrystals photocatalysts. *Int. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5246-5261.
69. L. Sang, H. Dai, J. Sun, L. Xu, F. Wang, C. Ma. Fabrication of the hydrogen evolving photocatalyst with mesoporous structure. *Int. J. of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7098-7103.
70. T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S. C. Verma, K. Sugihara. Photocatalytic hydrogen production from aqueous metanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. *Int. J. of Hydrogen Energy* 35 (2010) 6554-6560.
71. Alex Le Gal, Stéphane Abanades. Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production. *Int. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 4739-4748.

-
72. B. Naik, S. Martha, K.M. Parida. Facile fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution. *Int. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2794-2802.
 73. T. Abe, E. Suzuki, K. Nagoshi, K. Miyashita, M. Kaneko. Electron source in photoinduced hydrogen production on Pt supported TiO_2 particles. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1119-1123.
 74. S. C. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuki. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO_2 and B/ TiO_2 . *Catalysis Today* 58 (2000) 125-132.
 75. R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa. Significant influence of solvent on hydrogen production from aqueous I^{3-/I-} redox solution using dye sensitized Pt/ TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation. *Chem Phys. Lett.* 379 (2003)230-235.
 76. Y. Li, G. Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinumized TiO_2 . *Applied Catalysis A: General* 214 (2001) 179-185.
 77. R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa. Significant effect of iodide addition on water splitting into H_2 and O_2 over Pt loaded TiO_2 photocatalyst: suppression of backward reaction. *Chem. Phys. Lett* 371 (2003) 360-364.
 78. A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/ TiO_2 suspensions with simultaneous degradations of azo-dyes. *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 171-179.
 79. K. Sayama, R. Abe, H. Arakawa, H. Sugihara. Decomposition of water into H_2 and O_2 by a two-step photoexcitation reaction over Pt- TiO_2 photocatalyst in NaNO_2 and Na_2CO_3 aqueous solution. *Catalysis Communication* 7 (2006) 96-99.
 80. M. Ikeda, Y. Kusumoto, Y. Yakushijin, S. Somekawa, P. Ngweniform, B. Ahmmad. Hybridized synergy effect among TiO_2 , Pt and graphite silica on photocatalytic hydrogen production from water-methanol solution. *Catalysis communication* 8 (2007) 1943-1946.
 81. K. Mogyorosi, A. Kmetykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi. Comparison of the substrate dependent performance of Pt, Au and Ag doped TiO_2 photocatalysts in H_2 production and in decomposition of various organics. *React. Kinet Catal Lett* 98 (2009) 215-225.
 82. T. Kandiel, R. Dillert, L. Robben, D.W. Bahnemann. Photocatalytic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinumized titanium dioxide from aqueous methanol solutions. *Catalysis Today* 161 (2011) 196-201.
 83. A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today* 124 (2007) 94-102.
 84. M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo. Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light responsive TiO_2 thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction. *Applied Catalysis A: General* 314 (2006) 179-183.

85. T. Sreethawong, S. Laehsatee, S. Chavadej. Use of Pt/N doped mesoporous nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic H₂ production under visible light irradiation. *Catalysis Communication* 10 (2009) 538-543.
86. T. Chen, Z. Feng, G. Wu, J. Shi, G. Ma, P. Ying, C. Li. Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ Fourier Transform IR and Time resolved IR Spectroscopy. *J. Phys. Chem C* 111 (2007) 8005-8014.
87. T. Sreethawong, S. Laehsatee, S. Chavadej. Comparative investigation of mesoporous and non mesoporous assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N doped TiO₂ under visible light irradiation. *Int. J. Of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5947-5957.
88. H. J. Choi, M. Kang, Hydrogen production from methanol water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂. *Int. J. Of Hydrogen Energy* 32 (2008)
89. C. Liu, X. Tang, C. Mo, Z. Qiang. Characterization and activity of visible light driven TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cerium. *J. Solid State Chem* 181 (2008) 913-919.
90. C. G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García. Influence of excitation wavelength (UV or Visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *JACS* 133 (2011) 595-602.
91. J. J. Chen, J. C.S. Wu, P. C. Wu, D.P. Tsai. Plasmonic Photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting. *J. Phys Chem C* 115 (2011) 210-216.
92. M. Yamauchi, R. Abe, T. Tsukuda, K. Kato, M. Takata. Highly selective ammonia synthesis from nitrate with photocatalytically generated hydrogen on CuPd/TiO₂. *JACS* 133 (2011) 1150-1152.
93. C.C. Lo, C.W. Huang, C. H. Liao, J. C.S. Wu. Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen photocatalytic water splitting. *Int. J. of Hydrogen Energy* xxx (2010) 1-7.
94. T. Puangpetch, T. Sreethawong, S. Chavadej. Hydrogen production over metal loaded mesoporous assembled SrTiO₃ nanocrystal photocatalysts: Effects of metal type and loading. *Int. J. of Hydrogen Energy* xxx (2010) 1-10.
95. W. W. So, K. J. Kim, S. J. Moon. Photoproduction of hydrogen over the CdS-TiO₂ nano-composite particulate films treated with TiCl₄. *Int. J. of Hydrogen Energy* 29 (2009) 229-234.
96. Y. Liu, H. Zhou, B. Zhou, J. Li, H. Chen, J. Wang, J. Bai, W. Shanguan, W. Cai. Highly stable CdS modified short TiO₂ nanotube array electrode for efficient visible light hydrogen generation. *Int. J. of Hydrogen Energy* 36 (2011) 167-174.
97. D. Jing, L. Gu. WS₂ sensitized mesoporous TiO₂ for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation. *Catalysis Communication* 8 (2007) 795-799.
98. N. Strataki, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, P. Lianos. Visible light photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures using a Pt-CdS-TiO₂ photocatalysts. *Catal. Today* 151 (2010) 53-57.

Antecedentes

99. K.M. Parida, N. Biswal, D.P. Das, S. Martha. Visible light response photocatalytic water splitting over CdS-pillared zirconium-titanium phosphate (ZTP). *Int. J. of hydrogen Energy* 35 (2010) 5262-5269.
100. J. Jitputti, Y. Suzuki, S. Yoshikawa. Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catalysis Communications* 9 (2008) 1265-1271.
101. Q.Q. Meng, J.g. Wang, Q. Xie, H.q. Dong, X.n. Li. Water splitting on TiO₂ nanotube arrays. *Catalysis Today* 165 (2011) 145-149.
102. C. G. Silva, Y. Bouiizi, V. Fomés, H. García. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *JACS* 131 (2009) 13833-13839.
103. Bernhard Wunderlich, *Thermal Analysis*, Acad. Press, Inc. 1990.

CAPÍTULO III

III. EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de Materiales

3.1.1 Materiales y Reactivos

Nitrato de Zinc (Reasol 99%), Acetil acetato de Zirconia (Strem Chemicals 99%), Nitrato de Manganeso (II) (Aldrich 98%), Butóxido de titanio (IV) (Aldrich 97%).

3.1.2 Síntesis de Materiales

Las nanoestructuras de $\text{TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, fueron preparadas por el método sol-gel, usando butóxido de titanio (IV) (Aldrich 97%) y sus respectivas sales como precursores: Se mezclaron en un matraz de 3 bocas, 44 mL de butóxido de titanio (IV) y 44 mL de 1-butanol (Aldrich 99.4 %), la solución fue calentada a 80°C bajo reflujo y en un embudo de separación se agregan 18 mL de agua destilada conteniendo el apropiado promedio de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$ en la preparación de cada una de las series para la obtención de los materiales con 1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso, a la solución de la respectiva sal metálica, se le adicionaron unas gotas de HNO_3 para obtener un $\text{pH}=3$ en la solución, finalmente ésta se agregó gota a gota a la solución butóxido-butanol (con una relación molar de 8 butanol/agua), la solución fue mezclada bajo agitación magnética para formar el gel. Después el gel fue secado a 100°C durante 24 h y el sólido fue molido a un polvo fino en un mortero de agata. El xerogel obtenido fue calcinado a 500°C durante 5 h en una atmosfera de aire, con una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$; finalmente el producto fue molido otra vez. Como referencia la muestra de TiO_2 puro fue preparada en la misma manera descrita pero no se le agregó ninguna de las sales (Fig. 3.1).

3.2 Caracterización de Materiales

3.2.1 Análisis Térmico (TGA)

Los datos correspondientes a los análisis termogravimétricos (TGA, por sus siglas en inglés) se determinaron en un instrumento Perkin Elmer Analyse, modelo Diamond TG/DTA. Se operó bajo atmósfera estática de aire, cubriendo el intervalo desde temperatura ambiente hasta 800° C, con una velocidad de calentamiento de 10° C/min. Se analizaron muestras de 50 mg aproximadamente de gel seco [1].

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

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

3.2.3 Fisisorción de Nitrógeno

Los isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron obtenidos a -196° C (77 K) en un instrumento de la marca Quantachrome Autosorb 3B. Todas las muestras fueron desgasificadas a 200° C durante 12 h, luego de las cuales se aplicó el método convencional de adsorción de N₂ (método BET). Las áreas superficiales de las muestras fueron calculadas a partir de los isothermas de adsorción-desorción usando el método BET (Brunnauer, Emmett y Teller) y para el promedio del tamaño de poro se usó el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [2,3].

3.2.4 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de las muestras fueron analizados en un equipo de la marca STOE. La intensidad de difracción como una función del ángulo de difracción (2θ) fue

Experimental
obtenidos entre 10° y 80° , usando un paso de 0.03° y un tiempo de conteo de 0.3 s por paso [5].

3.2.5 Espectroscopía RAMAN

Los espectros Raman fueron obtenidos en un espectrómetro marca Renishaw, modelo MicroRaman Invia, utilizando un objetivo de 100X y como fuente de radiación monocromática un láser de Argón, con longitud de onda de emisión de 514.5 nm correspondiente a la luz verde, y una potencia de salida de 25 mW. En el equipo de análisis fueron colocados 10 mg de muestra en polvo de los sólidos. El intervalo de desplazamiento Raman para el análisis fue de 0 a 1200 cm^{-1} [4,6].

3.2.6 Espectroscopía UV-Visible por reflectancia difusa.

Los espectros de absorción fueron obtenidos en un equipo de la marca Varian modelo Cary 100 acoplado con una esfera de integración por reflectancia difusa. Una muestra de MgO con un 100 % de reflectancia fue usada como referencia [7].

3.2.7 Espectroscopía XPS

Los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se llevaron a cabo usando un equipo Thermo Scientific K-Alpha X-ray con un monocromador $K\alpha$ X-ray (1487 eV). La posición de los picos O 1s a 531.0 eV fue monitoreado en cada muestra para asegurar que los cambios de energía de enlace no se debieran a las cargas. Los análisis fueron llevados a cabo con una energía de 60 eV por paso y un tamaño de punto de 400 μm . Las muestras fueron depositadas sobre una película de In (en papel aluminio) con el fin de minimizar los efectos de carga.

3.2.8 Producción fotocatalítica de Hidrógeno

La reacción fotocatalítica se lleva a cabo en un reactor de vidrio, en el cual el fotocatalizador (0.1 g) fue dispersado en una solución acuosa de 200 ml etanol-agua (con una relación 1:1). El sistema se mantuvo bajo agitación vigorosa y fue irradiado con una lámpara de mercurio a alta presión (emitiendo una radiación de 254 nm, 2.16 W, 18mA) protegida con un tubo de cuarzo. La lámpara (tipo pluma) fue inmersa en la solución en el centro del reactor (figura 3.1). Los promedios de H_2 producidos fueron determinados usando un cromatógrafo de gases Varian 3800, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna capilar molecular Sieve 5A, (30m, 0.35mm, y 50 mm de espesor) usando N_2 como gas de arrastre.

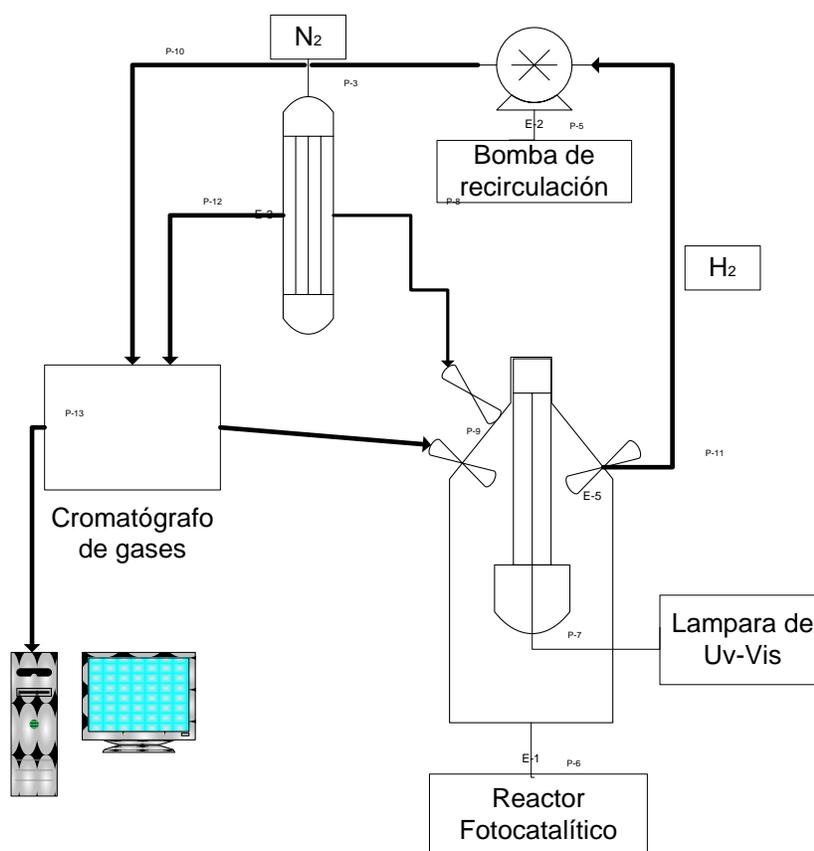


Figura 3.1. Sistema de reacción fotocatalítico para la producción de hidrógeno.

Referencias

- [1] Bernhard Wunderlich, Thermal Analysis, Acad. Press, Inc. 1990.
- [2] Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
- [3] S.J. Gregg, K.J. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, 2nd Ed. 1991.
- [4] Israel E. Wachs and Lee E. Fitzpatrick. Characterization of catalytic materials. Manning Publications Co. 1992.
- [5] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company Inc (1967).
- [6] E. Le Ru, P. Etchegoin: Principles of surface enhanced Raman spectroscopy, Ed. Elsevier 2009.
- [7] J.M. Hollas, Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, 2nd ed. Chichester, England (1992).

CAPÍTULO IV

4. Análisis y Discusión de Resultados TiO₂-MnO₂

El óxido de manganeso (IV) o dióxido de manganeso (fórmula química MnO₂) es un óxido covalente del manganeso. Este sólido negrozco o café conocido como pirolusita, es el más importante. Se usará como nomenclatura TM-X (X=1, 3, 5, 10) para los fotocatalizadores TiO₂-MnO₂ (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso).

4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras de TiO₂-MnO₂ (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso) fueron realizados con una rampa de 10° C/min.

La tabla 4.1, muestra los datos del análisis termogravimétrico y térmico diferencial de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂ sin ningún tratamiento térmico. Los fotocatalizadores exhiben una pérdida de peso a 100° C, que van asociadas a la pérdida de agua y solvente residual en el material. Los eventos observados en los intervalos 120° C a 190° C, 190° C a 240° C y 240° C a 430° C, se asocian a la descomposición de compuestos orgánicos [1,2].

Tabla 4.1. Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂.

Temperatura, °C	100	100 a 190	190 a 240	240 a 430	450 a 550
Catalizador	Pérdida de Peso, %				
TM-1	5.45	6.45	9.45	15.45	16.00
TM-3	4.68	6.50	7.50	17.19	16.90
TM-5	8.50	9.80	12.70	21.77	32.00
TM-10	5.18	7.40	14.07	14.81	22.10

4.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía (SEM-EDS)

El análisis elemental obtenido por SEM-EDS (por sus siglas en inglés), se presentan en la tabla 4.2, con el fin de comparar el contenido de MnO₂ nominal y real. En el proceso

TiO₂-MnO₂ de gelificación por el método sol-gel del alcóxido de titanio puede ser alterada por la presencia de un segundo precursor en este caso por nitrato de manganeso, perturbando el rendimiento en TiO₂ y por lo tanto, dando pequeñas variaciones en las composiciones finales de los sólidos.

Tabla 4.2. Análisis Elemental SEM-EDS de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂

Elemento	% en peso del compuesto				Fórmula
	1	3	5	10	
Ti	71.65	46.77	43.34	40.84	TiO ₂
Mn	1.34	3.11	4.43	9.39	MnO ₂
O	27.01	50.12	52.23	49.77	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

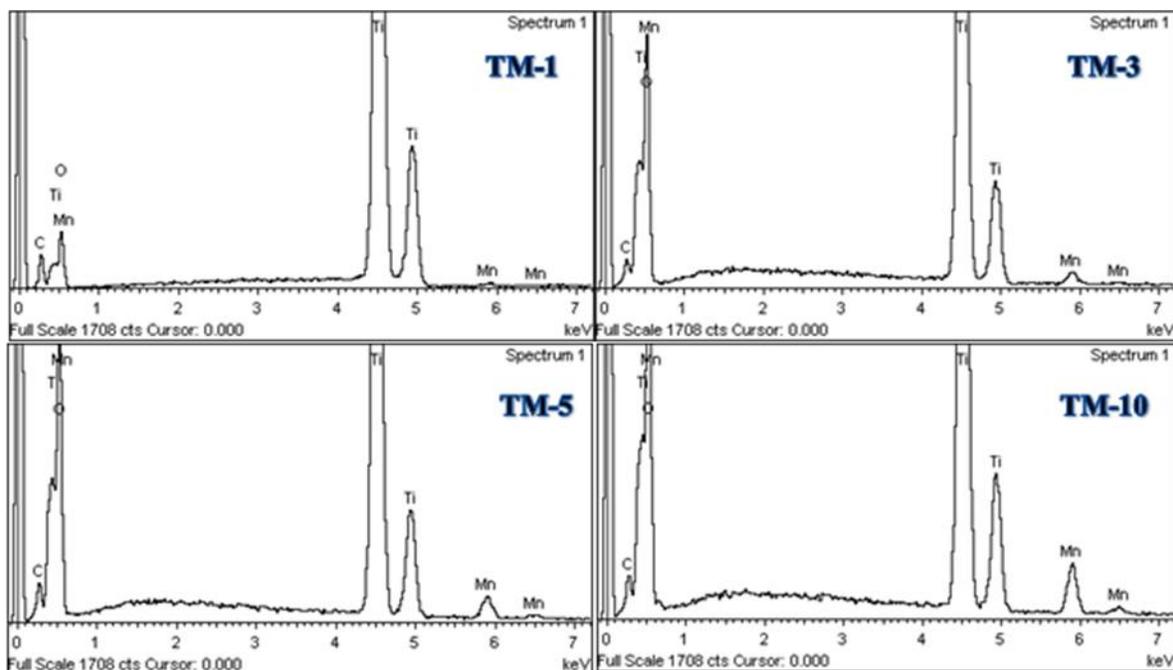


Figura 4.1. Análisis EDS de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂

4.3 Fisisorción de N₂

Los datos de las superficies específicas de las muestras calcinadas a 500° C se reportan en la tabla 4.3. Los resultados muestran que al incrementar el % en peso de Mn²⁺ la superficie específica aumenta, con respecto a la superficie específica de TiO₂ (64 m²/g). Las isothermas de fisisorción y las distribuciones de tamaño de poro promedio, se muestran en la figura 4.2, los cuales nos indican que son isothermas del tipo IV con histéresis del tipo 2, que tienen condensación capilar, las cuales presentan estructuras mesoporosas con poros cilíndricos uniformes y se atribuye a la adsorción de la monocapa-multicapa.

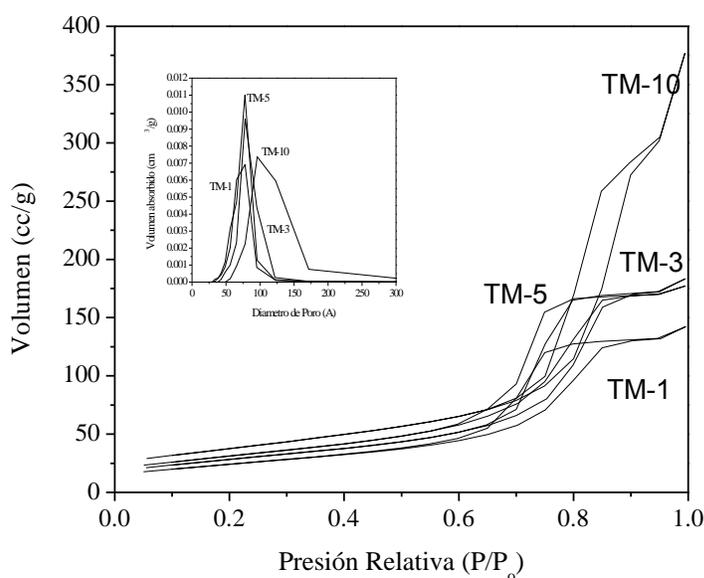


Figura 4.2. Isothermas de fisisorción de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂.

4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Para obtener la información estructural del óxido mixto (MnO₂) incluido en el catalizador TiO₂ preparado por sol-gel, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X, los cuales se muestran en la figura 4.3. Los estudios revelan que la cristalinidad del TiO₂-MnO₂

TiO₂-MnO₂

disminuye conforme aumenta la concentración de Mn²⁺. Se observa que a altos contenidos de Mn²⁺ (10 % en peso) no se presentan los picos de difracción correspondientes al MnO₂ [1], lo que nos podría sugerir que el óxido de manganeso está incorporado dentro de la red del TiO₂ y/o se encuentra como una fase amorfa del material [2,3]. Además cuando se incrementa la concentración del MnO₂ los picos de difracción son más anchos y mucho más pequeño, lo cual revela que la estructura de la red de la titania ha sido alterada por el Mn durante la preparación del catalizador [4].

Para discriminar los estados de Mn incluidos en el catalizador TiO₂-MnO, se tiene un desplazamiento de uno de los picos del patrón de DRX en el rango de 2 Θ de 35° a 40° para TiO₂ los cuales han sido examinados específicamente como se muestra en la figura 4.3, este análisis revela un pico a los 37.85° asignados al plano (004) de la fase anatasa. Estos resultados pueden indicar simplemente que el Mn ha sido bien incorporado dentro de la red estructural del TiO₂ durante el proceso de preparación por el método sol-gel.

Dado que el ion Mn²⁺ suponemos que se encuentra incorporado dentro de la red del TiO₂, éste puede reemplazar los iones Ti⁴⁺ durante el proceso sol-gel, los espacios de la red del plano (004) disminuyen con el aumento del contenido de Mn. Principalmente debido a la diferencia entre los radios atómicos del Mn²⁺ (0.60 Å), y Ti (0.68 Å) [1,5-6].

Tabla 4.3 Propiedades texturales, Energía de banda prohibida y Producción de H₂

Mn ²⁺ (% en peso)	Superficie específica(BET) m ² /g	Diámetro de poro promedio (nm)	Eg (eV)	Tamaño de Cristalito D (nm)	Parámetro de celda a (nm)	Producción de H ₂ (µmoles/h)
1.0	88	7.7	2.09	3.48	0.697	1030
3.0	103	7.7	2.35	3.62	0.725	1100
5.0	114	7.7	2.44	3.66	0.733	1405
10.0	136	12.4	2.60	3.82	0.765	1800
TiO ₂	64	6.5	3.2	2.67	0.377	190

El tamaño de cristal D, de las muestras fue estimado por la formula de Scherrer. El tamaño de cristal esta en el rango de los nanómetros (3.48 a 3.82 nm) el cual se obtuvo en todas las muestras, los valores son reportados en la tabla 4.1.

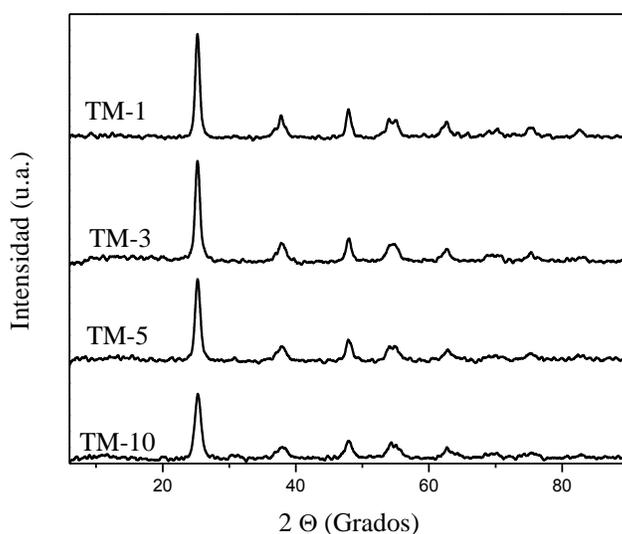


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂.

4.5 Espectroscopía Raman

La figura 4.4 muestra los espectros Raman de las muestras de TiO₂-MnO₂, con concentraciones de Mn²⁺ (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 %). Todos son señales características de la fase anatasa los cuales tiene un desplazamiento +/- 5 cm⁻¹ en las longitudes de onda de los 145 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 513 cm⁻¹ y 640 cm⁻¹, los que nos sugiere que el MnO₂ se encuentre incrustado en la red de la titania. Por otro lado estos picos disminuyen conforme se incrementa el contenido de Mn²⁺ [8], indicando una importante disminución en la cristalinidad de los óxidos mixtos. Las muestras con alto contenido de Mn. Las señales Raman para el óxido de manganeso consisten en 2 bandas generalmente asimétricas cerca

TiO₂-MnO₂
de los 530 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹, el cual solamente el primero ha sido atribuido en trabajos anteriores [9,10] al modo 2TO, los cuales no se presentan en la figura 4.4.

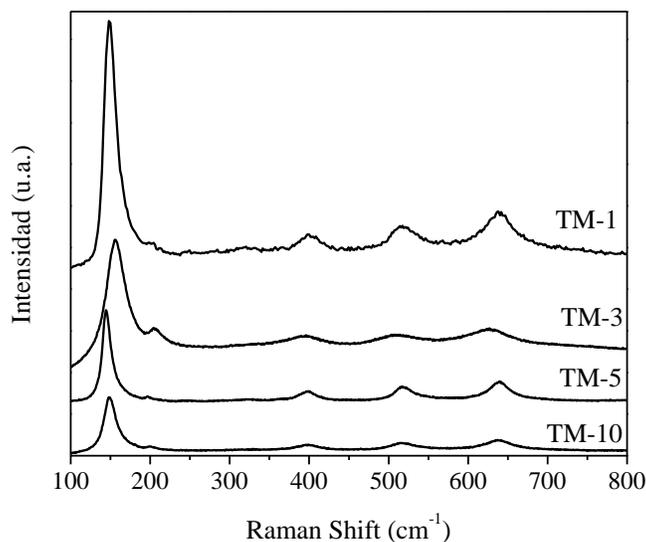


Figura 4.4. Espectros Raman de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂.

4.6 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa.

Los estudios de UV-Vis fueron realizados con la finalidad de investigar el efecto del MnO₂ en las propiedades fotofísicas de los semiconductores de TiO₂-MnO. En la figura 4.5 se muestran los espectros de los materiales de UV-Vis por reflectancia difusa. El catalizador de TiO₂ exhibe una absorción óptica a los 400 nm, cuando este se combina con el MnO la absorción se presenta a los 500 nm los cuales pueden ser atribuidos a las transiciones de los electrones Ti-O de los nanocristales de TiO₂. Los resultados muestran pequeñas bandas en la región roja (2.09-2.60 eV) para los catalizadores TiO₂-MnO en comparación con la referencia TiO₂ en fase anatasa (3.2 eV), [11]. Este cambio en la banda prohibida de energía es muy conveniente ya que se ha reportado que valores de E_g 2.3 eV o cercanos a éste valor, son buenos para la reducción del H₂O [15]. En el óxido de manganeso, se sabe

que las transiciones electrónicas d-d se producen bajo iluminación debido al orbital d parcialmente lleno, de modo de que el óxido de manganeso puede utilizarse eficazmente como fotocatalizador con otros cationes [16]

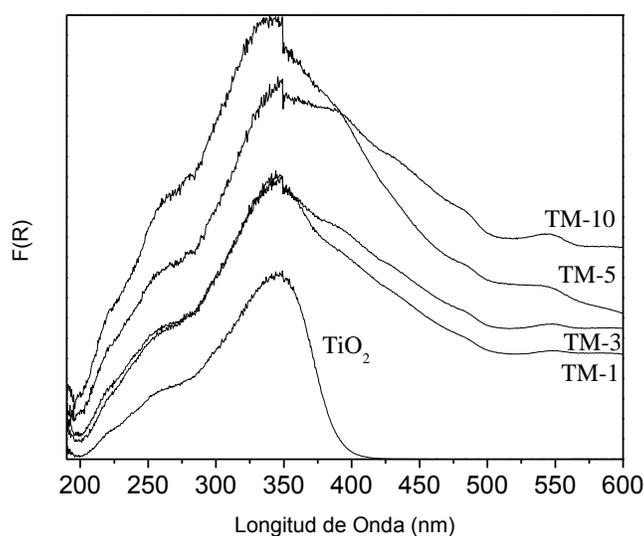


Figura 4.5. Espectro UV-Vis de los óxidos mixtos TiO₂-MnO₂.

4.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la figura 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran los espectros de alta resolución en la región del Mn 2p para el grupo de tres muestras. En todos los casos la presencia de los estados de oxidación correspondientes al Mn⁴⁺, Mn³⁺ y Mn²⁺ pudieron ser constatados.

Para las muestras fresca, calcinada y después de reacción se presenta los espectros Mn 2p_{3/2}, de acuerdo con los informes reportados en literatura, los valores de energías de enlaces se presentan en 640.6 - 641 y 641.9 - 642.25 eV y son generalmente asignados a especies de Mn³⁺ y Mn⁴⁺, respectivamente [17-19].

En todos los casos, el contenido de Mn⁴⁺ fue superior al Mn³⁺ siendo la muestra calcinada la que presenta el mayor contenido. De igual manera, y en todas la muestras, se pudo identificar una contribución asociada al MnOOH (641.04 ±0.4eV) [17] y esta contribución presenta la mayor intensidad o concentración en la muestra que fue sometida al proceso de reacción catalítica. Finalmente en la región situada a 644 eV se aprecia una contribución asociada a la formación o presencia de especies residuales y que pudieran ser asociadas con el MnO₂.

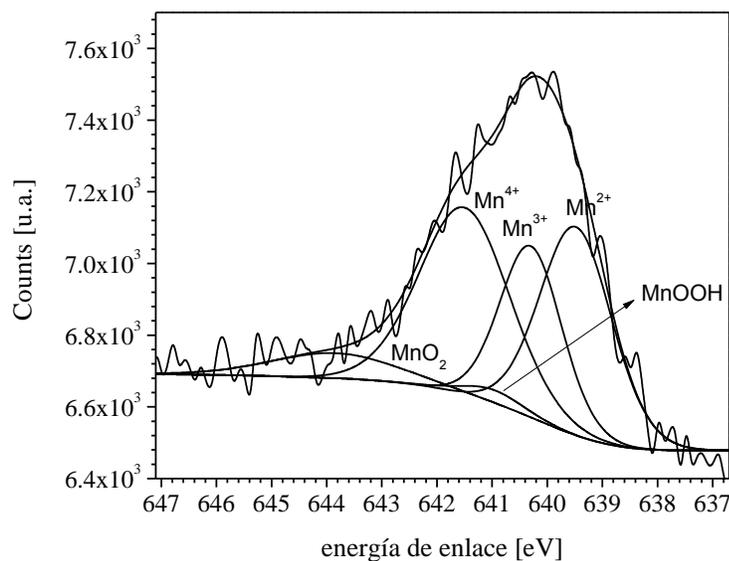


Figura 4.6. Espectro de alta resolución para el Mn2p en la muestra TiO₂-MnO₂ (Fresca).

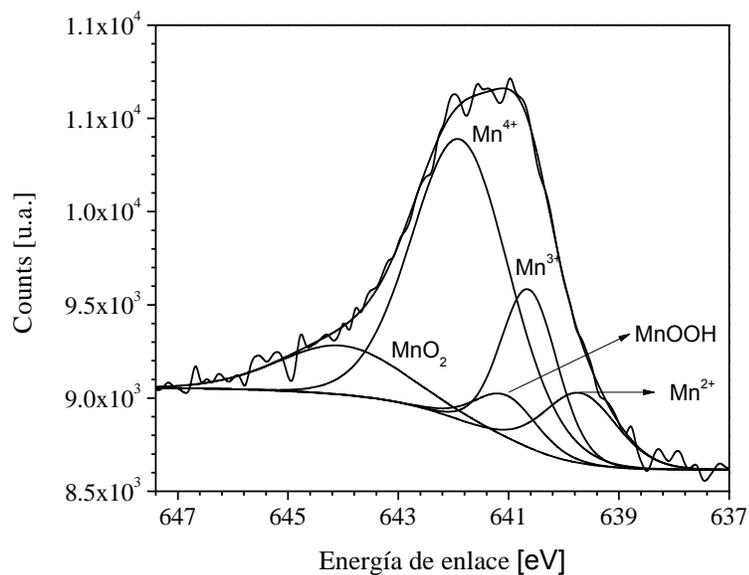


Figura 4.7. Espectro de alta resolución para el Mn2p en la muestra TiO₂-MnO₂ (Calcinada).

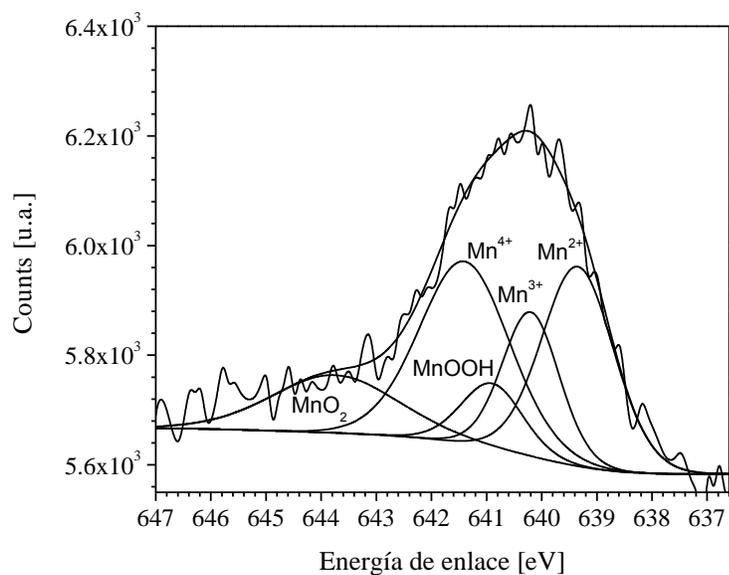


Figura 4.8. Espectro de alta resolución para el Mn2p en la muestra TiO₂-MnO₂ (después de reacción).

4.8 Cuantificación de la Producción de H₂

En la Fig. 4.6 se muestra la producción de hidrógeno como una función del tiempo de irradiación para las muestras TiO₂ and TiO₂-MnO₂. Se puede ver que la formación de hidrógeno se incrementa con respecto al porcentaje en peso de Mn²⁺. Para la formación o producción de hidrógeno con TiO₂ fue de 190 μmol/h. Se observa un importante efecto del óxido de manganeso, la producción de H₂ cuando se utilizan los fotocatalizadores de TiO₂-MnO₂ de 1 a 10 % en peso, fue de 1030 a 1800 μmol/h, estos resultados están de acuerdo con algunos autores que comentan que en general los materiales deben de tener buena cristalinidad con una mayor superficie específica [12-14], a mayor superficie específica se tiene mayor producción de hidrógeno, con un incremento del 500 por ciento aproximadamente. Estos se pueden apreciar en la figura 4.8. Para mejorar notablemente este sistema se requiere concentraciones > 5 % en peso de Mn, para comparar los resultados obtenidos con la cantidad de hidrógeno producido se muestran las siguientes investigaciones, Bi₂O₃/TiO_{2-x}N_x [15], Cr- or Fe-doped TiO₂ [16], Pt-loaded TiO₂ [20], Pt/N-doped TiO₂ [21], Pt/SrTiO₃:Rh and WO₃ [22], los resultados fueron de 198 μmol/h, 60-80 μmol/h, 300 μmol/h, 5 μL/h, 1.59 μmol/h-g respectivamente. Estos resultados muestran que los fotocatalizadores TiO₂-MnO₂ son muy activos en comparación con los materiales representativos. Cabe mencionar que los autores mencionados utilizan como fuente de luz lámparas UV de alta intensidad (125-500 W), mientras que en el presente trabajo nuestra fuente de luz es de 2.2 mW/cm². Así, en los fotocatalizadores TiO₂-MnO₂ preparados por el método sol-gel se presenta un incremento en la actividad de 5 to ~ 10 veces (10 % en peso) en comparación con la referencia TiO₂. La mejor actividad de los semiconductores de

TiO₂-MnO₂ para la producción de hidrógeno puede ser considerado como una separación de carga efectiva como se ilustra en la figura 6.7.

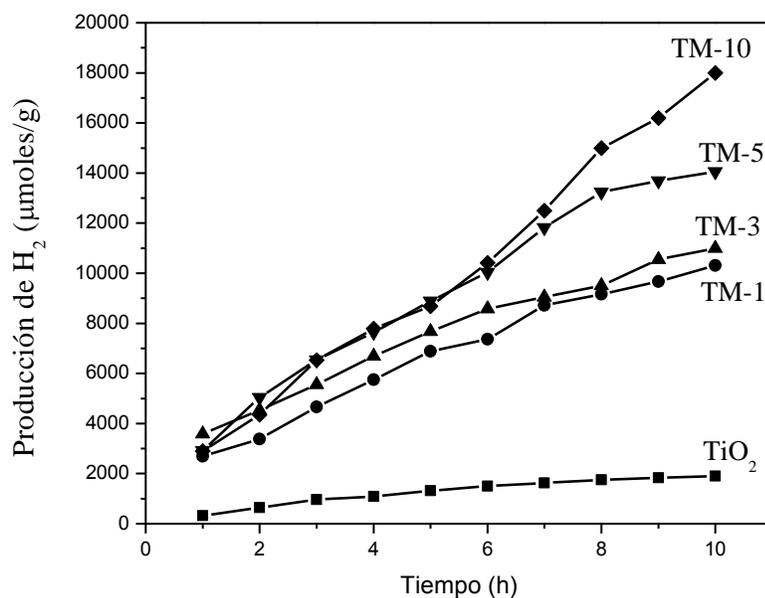


Figura 4.9. Perfiles de la Producción de H₂ del catalizador TiO₂-MnO₂.

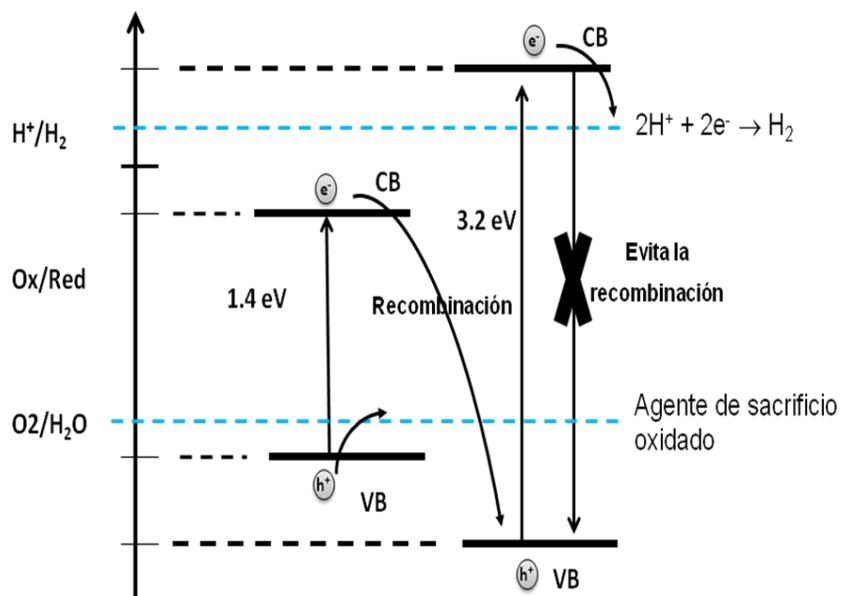


Figura 4.10. Ilustración esquemática del diagrama del nivel de energía de TiO₂ y MnO₂.

4.9 Conclusiones

Se sintetizaron una serie de catalizadores conformados por óxidos mixtos de TiO₂-MnO₂, de donde surgen resultados importantes:

- i) Los sólidos mostraron superficies específicas altas.
- ii) La ausencia de los picos en DRX denotan la presencia de MnO₂ incluso en la muestra TM-10 (10 % en peso de Mn) la cual nos sugiere que parte de MnO₂ podría insertarse en la red o estar muy disperso sobre la superficie del dióxido de titanio.
- iii) Los valores de E_g, muestran que la brecha de la banda de energía es menor comparado con la referencia.

Las muestras muestran una mejora excepcional en la producción fotocatalítica de hidrógeno. Se aumenta en 10 veces más (190 a 1800 mmoles/h) con la muestra que contiene 10% en peso de Mn.

Referencias

- [1] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3721
- [2] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 34719
- [3] D.A. Pena, B.S. Uphade, P.G. Smirniotis, *J. Catal.* 221 (2004) 421
- [4] M.M. Mohamed, I. Othman, R.M. Mohamed, *J. Photochem. Photobiol. A* 191 (2007) 153
- [5] Z. Liu, S.I. Woo, *Catal. Rev.* 48 (2006) 43
- [6] J. Villaseñor, P. Reyes, G. Pecchi, *Catal. Today* 76 (2002) 121
- [7] Y. Jiang, Y. Liu, Z. Wu, J. Harzard. *Mater.* 162 (2009) 1249
- [8] L.B. Yang, X. Jiang, W. D. Ruan, B. Zhao, W. Q. Xu, J.R. Lombardi. *J. Raman Spectrosc.* 41 (2009) 721
- [9] H-h. Chou, H.Y. Fan, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 3924
- [10] Y. Mita, Y. Sakai, D. Izaki, M. Kobayashi, S. Endo, S. Mochizuki. *Phys. Stat. Sol. (b)* 223 (2001) 247
- [11] S. Wemple, J.A. Seman, *Appl. Optics* 12 (1973) 2947

- [12] C. Aprile, A. Corma, H. Garcia. *Phys Chem Chem Phys* 10 (2008) 769
- [13] H. Kominami, Y. Ishi, M. Kohno, S. Konishi, Y. Kera, B. Ohtani. *Catal Lett* 91 (2003) 41
- [14] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji. *Chem Lett* 33 (2004) 1534
- [15] N. Brundaba, M. Satyabadi, K.M. Parida. Facile fabrication of Bi₂O₃/TiO_{2-x}N_x nanocomposites for excellent visible light driven photocatalytic hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36:2794.
- [16] B. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34:5337.
- [17] H.W. Nesbitt and D. Banerjee. "Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation", *American Mineralogist*, Volume 83, pages 305–315, 1998.
- [18] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717
- [19] A.A. El-Moneim. "Mn-Mo-W-oxide anodes for oxygen evolution during seawater electrolysis for hydrogen production: Effect of repeated anodic deposition", *Int. J. Hydrogen energy* 36 (2011) 13398 - 13406
- [20] T.A. Kandiel, R. Dillert, L. Robben, D.W. Bahnemann. Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinumized titanium from aqueous methanol solutions. *Catal. Today*. 2011;161:196.
- [21] S. Thammanoon, L. Siriporn, C. Sumaeth. Use of Pt/N-doped mesoporous-assembled nanocrystalline TiO₂ for photocatalytic. H₂ production under visible light irradiation. *Catal. Comm.* 2009;10:538.
- [22] C-C. Lo, C-W Huang, C-H Liao, J. C.S. Wu. Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010;35:1523.

CAPÍTULO V

5. Análisis y Discusión de Resultados de TiO₂-ZnO

El óxido de zinc es un compuesto semiconductor de la familia II-VI que tiene una energía de brecha prohibida (E_g) directa de aproximadamente 3,37 eV a temperatura ambiente [1]. Es ampliamente utilizado en aplicaciones optoelectrónicas como diodos emisores de luz o diodos láser [2], así como en celdas solares [3], sensores de gas o de humedad [4], electrodos transparentes [5], entre otras. Se usará como nomenclatura TZn-X (X=1, 3, 5, 10) para los fotocatalizadores TiO₂-ZnO (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso).

5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras de TZn-1 a TZn-10 fueron realizados en flujo de aire estático, con una rampa de temperatura de 10° C/min.

La tabla 5.1, muestra la pérdida de peso de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO sin ningún tratamiento térmico. Los fotocatalizadores exhiben una pérdida de peso a 100° C, que van asociadas a la pérdida de agua residual y solvente atrapado en las partículas. De 120° C a 190° C, 190° C a 240° C y 240° C a 430° C, se asocian a la pérdida de materia orgánica [6.7].

Tabla 5.1. Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO.

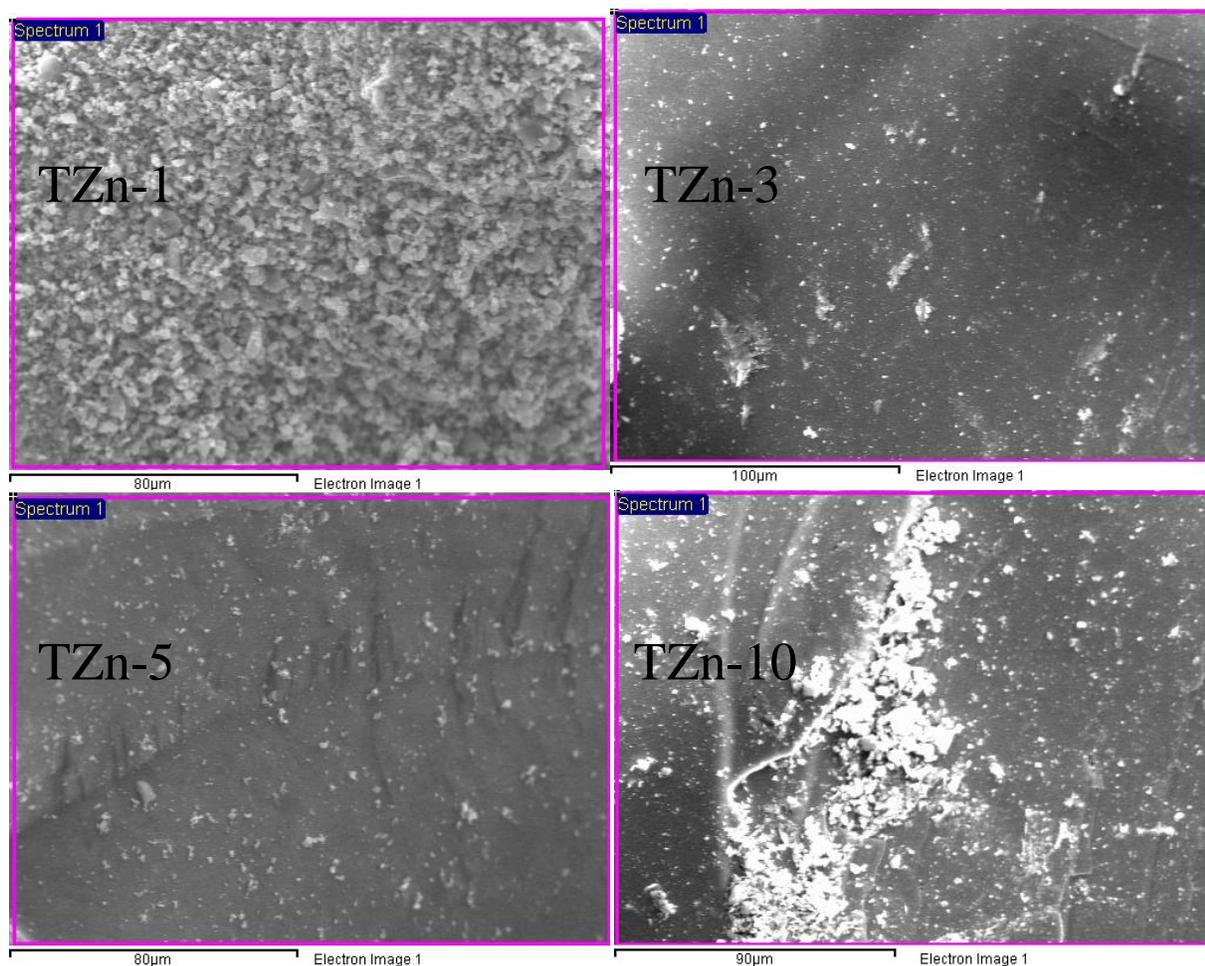
Temperatura, ° C	100	100 a 190	190 a 240	240 a 430
Catalizador	Pérdida de Peso, %			
TZn-1	5.45	6.45	9.45	15.45
TZn-3	1.13	6.81	9.31	14.77
TZn-5	2.00	9.65	12.41	17.93
TZn-10	10.00	8.40	12.07	14.21

5.2 Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

El valor del contenido de los elementos a partir de los espectros de EDS se reportan en la Tabla 5.2. Los resultados muestran que el contenido de ZnO no están lejos de los valores calculados. Los resultados fueron bajas en las muestras con 3, 5 y 10 % en peso ZnO y mayores al valor nominal para la muestra con 1.0% en peso. Los valores pueden ser considerados aceptables para los catalizadores preparados por el método sol-gel utilizando alcóxido metálico como precursor. En la figura 5.1 se muestran las morfologías para todas las muestras. Se puede apreciar que la superficie del material tiene alta uniformidad. También se muestran en las micrografías algunos aglomerados de apariencia granular.

Tabla 5.2. Análisis elemental SEM-EDS de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO

Elemento	% en peso del compuesto				Formula
	1 %	3 %	5%	10%	
Ti	59.06	41.40	59.01	40.68	TiO ₂
Zn	1.90	2.87	4.46	8.82	ZnO
O	39.04	55.73	36.53	50.50	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

Figura 5.1. Micrográficas de las muestras TiO₂-ZnO

5.3 Fisorción de N₂

Las superficies específicas de las muestras calcinadas a 500° C, se reportan en la tabla 5.2. Los resultados mostraron que la superficie específica calculada por el método BET de los semiconductores TiO₂-ZnO es mayor que el área del TiO₂. Se observa una disminución de las áreas conforme se incrementa el contenido de Zn²⁺, de 159 a 85 m²/g para los sólidos de TZn-1 a TZn-10, esto se puede observar en las isothermas de fisorción (figura 5.3), ya que las que presentan mayor volumen es el material TZn-1, también se puede observar la tendencia que tienen los materiales conforme se incrementa el contenido de Zn. El

TiO₂-ZnO diámetro de poro promedio usando el método BJH presenta un aumento conforme se incrementa el contenido de Zn, pero solo hasta el 5 %, cuando se realiza el análisis al 10 % en peso de Zn este disminuye posiblemente debido a la cantidad de zinc en el TiO₂.

Tabla 5.3. Propiedades Texturales, Energía de banda prohibida (Eg) y producción de H₂

Zn ²⁺ (% en peso)	Superficie específica(BET) (m ² /g)	Diámetro de Poro promedio (nm)	Eg (eV)	Tamaño de cristalito D (nm)	Parámetros de Celda a (nm)	Producción de H ₂ (μmol/h)
1.0	159	7.8	3.05	7.2	0.385	915
3.0	104	9.4	3.08	6.6	0.393	1,152
5.0	102	9.6	3.12	6.1	0.428	1,223
10.0	85	7.6	3.06	5.9	0.430	1,297
TiO ₂	64	6.5	3.2	5.7	0.377	190

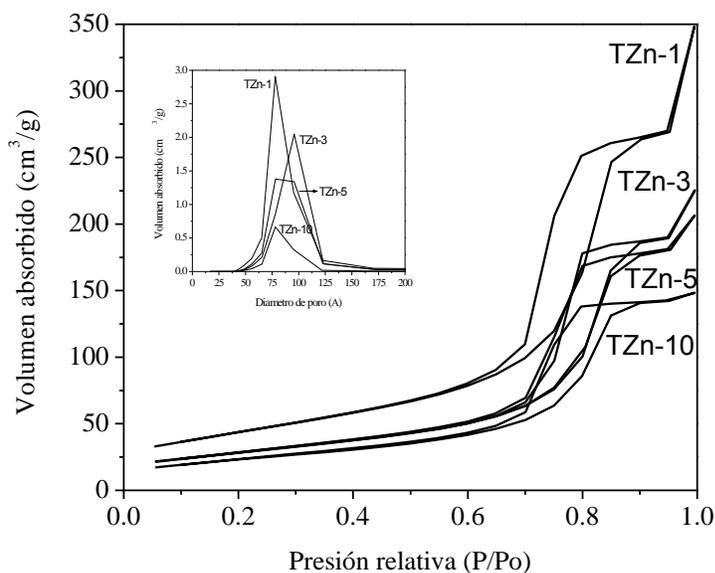


Figura 5.2. Isothermas de fisiorción de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO

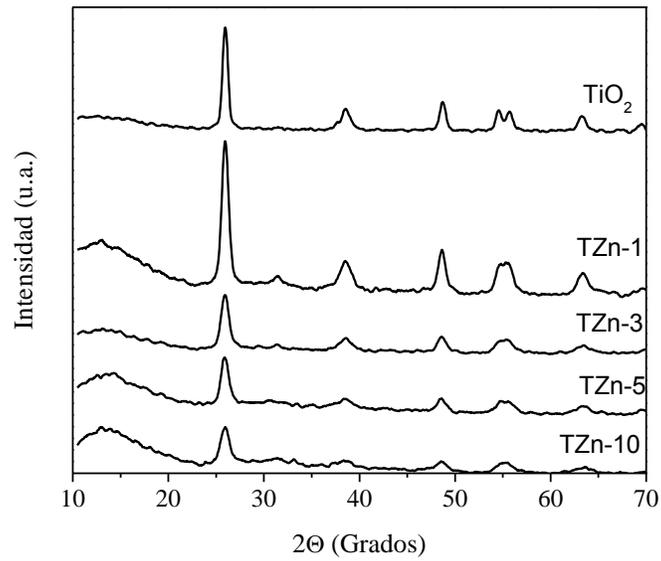
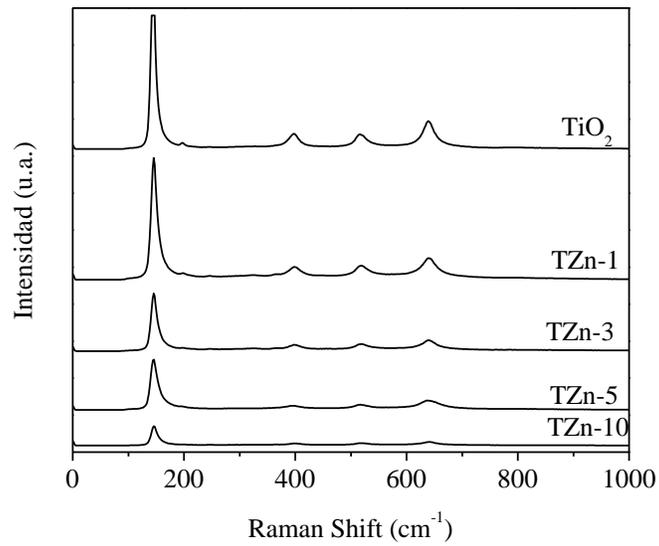
5.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 5.3 se observan los patrones de difracción del TiO₂ y de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO. Los patrones de difracción muestran la fase anatasa formada en el TiO₂. Se identifica por los picos en $2\Theta=25.4^\circ$ (101) y 48° (200) correspondientes a la fase anatasa [6]. Se debe de notar que incluso a altos contenidos de Zn²⁺ (10 % en peso) no se tienen picos de difracción en ángulos de $2\Theta = 32^\circ$, 34.8° y 36.3° asignados a ZnO como puede ser visto [6]. Estos resultados sugieren que algunos cationes de Zn²⁺ fueron incorporados dentro de la red de la titania, como una evidencia se observa el incremento en el parámetro de celda con respecto al contenido de Zn (Tabla 5.3). Sin embargo, debido a la alta superficie específica mostrada por los óxidos mixtos es probable que el ZnO se encuentre muy disperso en la superficie de la titania formando conglomerados no detectables por XRD. El tamaño de cristal, D, de las muestras se estimó en $2\theta = 25.4^\circ$ por la fórmula de Scherrer.

Los valores se reportan en la tabla 5.3. El tamaño de cristal se encuentra en el rango de los nanómetros (7.2 a 5.7 nm) en todas las muestras.

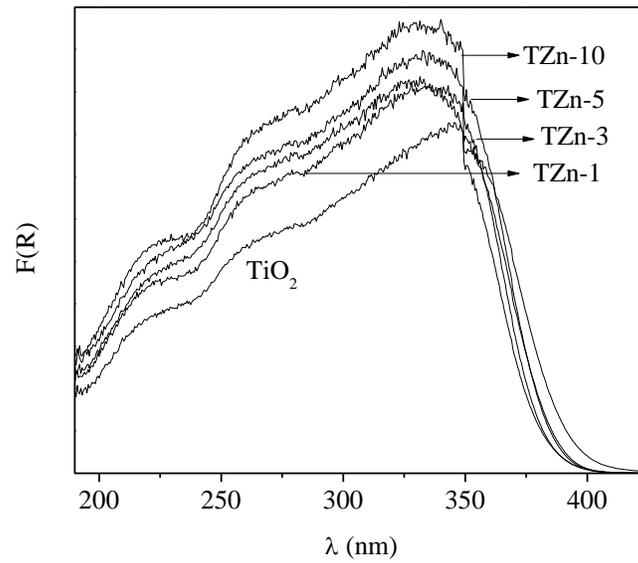
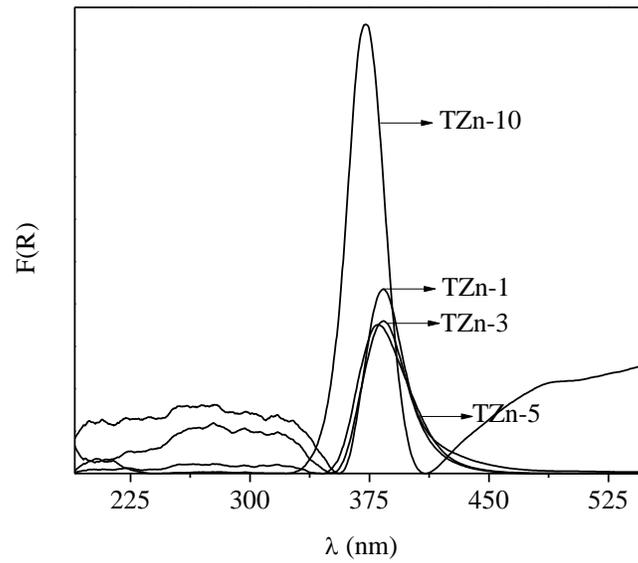
5.5 Espectroscopía RAMAN

En la figura 5.4 se muestran los espectros Raman de las muestras TiO₂-ZnO. Todos los picos Raman son característicos de la fase anatasa. Las bandas a 145 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 513 cm^{-1} y 640 cm^{-1} están relacionadas a los nanocristales de TiO₂, los cuales fueron identificados previamente [7]. La intensidad de los picos disminuye cuando se incrementa el contenido de Zn²⁺, indicando una importante disminución en la cristalinidad de los óxidos mixtos. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por XRD, donde el tamaño de cristal más pequeño corresponde con el contenido de Zn²⁺ más alto.

Figura 5.3. Difractogramas de rayos X, de los óxidos mixtos TiO₂-ZnOFigura 5.4. Espectros Raman, de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO.

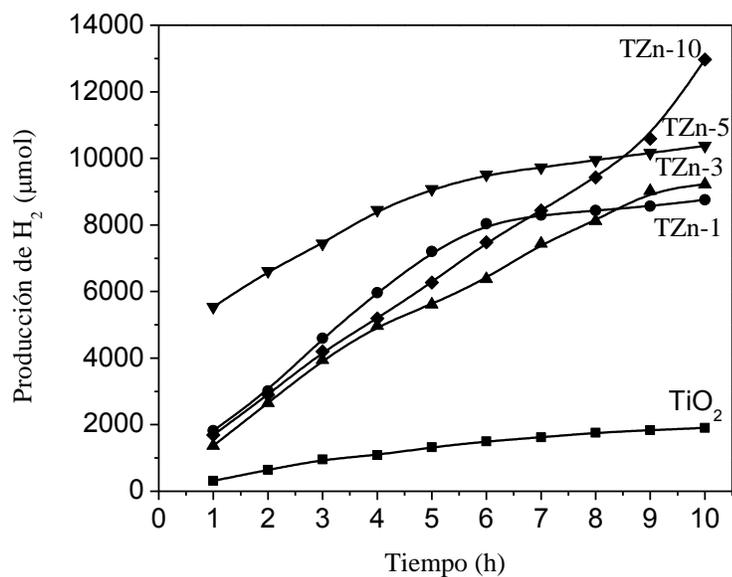
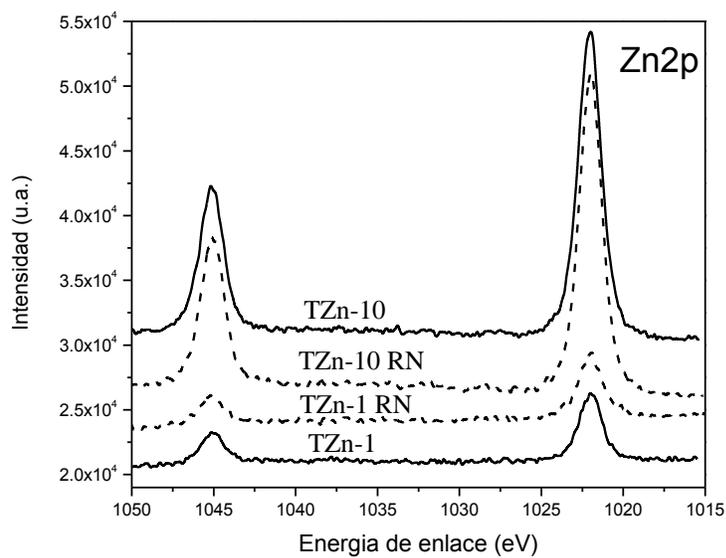
5.6 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

Los espectros de UV-Vis se llevaron a cabo para investigar el efecto del ZnO en las propiedades fotofísicas de los semiconductores de TiO₂-ZnO. La figura 4 muestra los espectros de UV-Vis por reflectancia difusa de los materiales. Todas las muestras exhiben una absorción óptica por debajo de los 400 nm, que puede ser atribuida a la transición electrónica Ti-O de los nanocristales de TiO₂ (Fig. 5.5). Los resultados muestran un pequeño cambio en la región roja (3.12-3.03 eV) para las muestras de TiO₂-ZnO en comparación con la referencia de la fase anatasa del semiconductor TiO₂ (3.2 eV). Así, el efecto del ZnO dentro de la red del TiO₂ solamente ejerce pequeñas variaciones en la banda prohibida de energía [8]. En la figura 5.6 se muestran las espectroscopías de UV-vis de las muestras de TiO₂-ZnO antes de reacción, donde la línea base fue realizada con TiO₂ y lo que nos indica que sus absorbancia es de 383 nm con la muestra de TiO₂-ZnO al 1% de Zn²⁺, cuando incrementa el contenido de ZnO hay un desplazamiento a 372 nm para la muestra TiO₂-ZnO al 10 % de Zn²⁺ y de esta forma suponemos que el ZnO está disperso en la red del dióxido de titania [9].

Figura 5.5. Espectros de UV-Vis de los semiconductores de TiO₂-ZnO.Figura 5.6. Espectros de UV-Vis de TiO₂-ZnO antes de reacción.

5.7 Cuantificación de la Producción de H₂

En la figura 5.7, se muestra la producción de hidrógeno, como una función del tiempo de irradiación para las muestras de TiO₂ y TiO₂-ZnO. Se puede observar que la formación de hidrógeno se incrementa con el porcentaje en peso del Zn²⁺. La producción de hidrógeno para el dióxido de titanio fue de 190 μmol/h. se observa un importante efecto del ZnO. La formación de H₂ para TZn-1 y TZn-3, fue de 900 y 1100 μmol/h, respectivamente, un incremento del 500 % aproximadamente. La producción de H₂ para TZn-5 fue de 1200 μmol/h, mientras que la formación máxima obtenida fue para el catalizador de TZn-10 con 1,300 μmol/h, figura 5.13. Estos resultados son muy interesantes comparados con catalizadores de Au/TiO₂ [10] Pt/TiO₂ en una solución de yoduro de sodio, el cual produjo aproximadamente 600 μmoles con una lámpara de 400 W [11], otros estudios como lo son Pt/TiO₂ estudiaron el material en una reacción en 200 mL de solución acuosa metanol:agua, una lámpara de Hg con intensidad de 500 W y su producción fue de 3,000 μmoles/g·h [12]. Para demostrar que los catalizadores de TiO₂-ZnO no evolucionan con el tiempo bajo las condiciones de reacción, se muestran los estudios de XPS de muestras seleccionadas (1 y 10 % en peso de Zn²⁺), con catalizadores frescos y después de 10 horas de reacción. En la figura 5.8 se muestran los espectros de los picos a 1021.98 eV para todas las muestras que corresponden con el Zn 2p 3/2 asignada al ZnO [13]. Como se puede observar después de 10 horas de reacción, el estado de oxidación del Zn no fue modificado. En base al resultado el efecto de los electrones que se transfieren desde el ZnO al TiO₂ es una prueba de la función de los electrones huésped para la captura de electrones generados durante la generación del par e⁻ - h⁺ como se ilustra en la figura 5.9.

Figura 5.7. Perfil de la producción de H₂, muestras de TiO₂-ZnO.Figura 5.8. Espectros XPS para las muestras TiO₂-ZnO antes y después de reacción de Zn 2p.

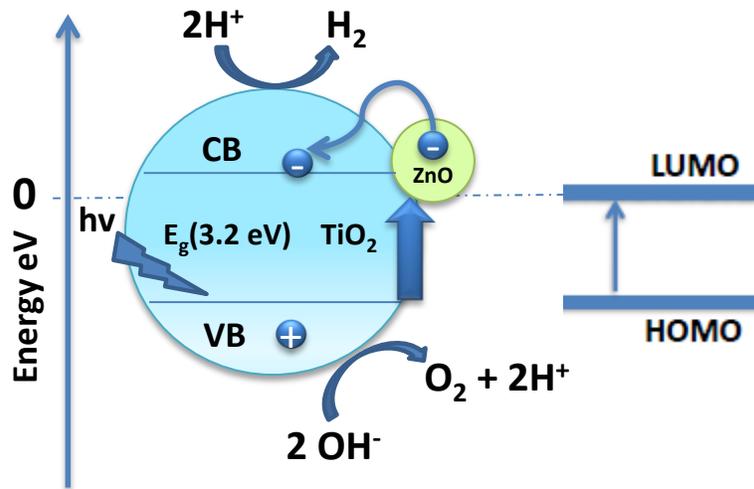


Figura 5.9. Activación de la luz UV-Vis de los óxidos mixtos TiO₂-ZnO de banda prohibida para la separación del agua.

5.8 Conclusiones

Los óxidos mixtos como fotocatalizadores TiO₂-ZnO (1-10 % en peso) fueron preparados por el método sol-gel y probados en la reacción de la separación de agua (water splitting) para la producción de hidrógeno, usando un agente de sacrificio, etanol, en solución acuosa. Se encontró un efecto positivo del contenido de ZnO en el área superficial. Esto muestra que el método de preparación permite la formación de la fase anatasa en el tamaño de los nanocristales. Con los óxidos mixtos TiO₂-ZnO se tiene una actividad 6 veces mayor a lo obtenido con el semiconductor TiO₂.

Referencias

- [1] Y.F. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K.J.Hiraga, Z.Q.Zhy, T.F. Yao, *Appl. Phys.* 84 (1998) 3912
- [2] S.C.Pillai, J. M. Nelly, d.E. McCormack, R.Ramesh, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2575
- [3] K. Keis, E. Mognusson, H. Lindstorm, S.E.Lindquist, A.Hagfeldt, *Sol. Energy.* 73 (2002) 51
- [4] N. Pizzini, N. Butta, D. Narducci, M. Palladino, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1945
- [5] D.C.Look, *Mat. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383
- [6] Y. Wang, H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, S. Cai, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3721
- [7] Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 34719
- [8] Linsebigler A. L, Lu G, Yates J. T.. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735
- [9] M. AbuDakka, A. Qurashi, P. Hari, M. W. Alam. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*13 (2010) 115
- [10] R. Abe, K Sayama, H. Arakawa. *Chem. Phys. Lett.*371 (2003) 360
- [11] H. Yi, T. Peng, D. Ke, L. Zan, C. Yan. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008) 672
- [12] P.S. Park, M. Kang. *Mater. Lett.* 62 (2008) 183
- [13] G. Jianfeng, L. Jingxia, L. Anyuan, F. Kangnian, D. Weilin, Photodegradation of Rhodamine B on Sulfur Doped ZnO/TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst under Visible-light Irradiation *Chin. J. Chem.* 28 (2010) 2144

CAPÍTULO VI

6. Análisis y Discusión de Resultados TiO₂-ZrO₂

Se usará como nomenclatura TZr-X (X=1, 3, 5, 10) para los fotocatalizadores TiO₂-ZrO₂ (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso).

6.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) de las muestras de TiO₂-ZrO₂ (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso) fue realizado en un flujo de aire estático, con una rampa de temperatura de 10° C/min.

La tabla 6.1, muestra la pérdida de peso de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂ sin ningún tratamiento térmico. Los fotocatalizadores exhiben una pérdida de peso a 100° C, que van asociadas a la pérdida de agua residual y solvente atrapado en las partículas. De 100° C a 190° C, 190° C a 240° C y 240° C a 430° C, se asocian a la pérdida de materia orgánica [6.7].

Tabla 6.1. Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂.

Temperatura, °C	100	100 a 190	190 a 240	240 a 430
Catalizador	Pérdida de Peso, %			
TZr-1	1.00	8.90	10.50	18.45
TZr-3	9.09	15.00	15.90	22.00
TZr-5	6.89	8.65	10.34	17.93
TZr-10	4.76	9.00	15.07	14.21

6.2 Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía dispersiva de energía (SEM-EDS)

Se obtuvieron los espectros de SEM-EDS, por sus siglas en ingles, los datos son mostrados en la tabla 6.2, en la cual puede observarse la presencia de ZrO₂, con estos resultados se puede observar la presencia de Zr⁴⁺, la cual no es identificable por la técnica de rayos X. Se

TiO₂-ZrO₂ puede apreciar que la superficie del material no tiene uniformidad, también se puede apreciar en las micrografías algunos aglomerados de apariencia granular. La presencia de partículas con gran irregularidad probablemente se deba al hecho de formación de óxidos mixtos, en este caso TiO₂-ZrO₂, estén en la superficie del TiO₂ (figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4).

Tabla 6.2. Análisis elemental SEM-EDS de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂

Elemento	% en peso del compuesto				Formula
	1 %	3%	5%	10%	
Ti	59.64	40.99	57.05	41.18	TiO ₂
Zr	1.32	3.28	6.42	8.32	ZrO ₂
O	39.04	55.73	36.53	50.50	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	

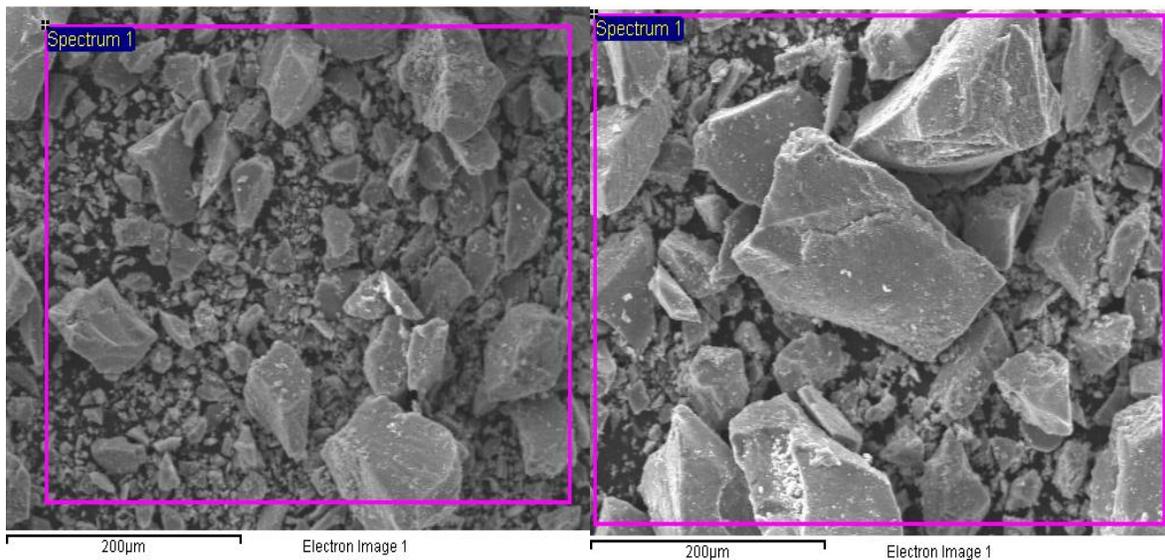


Figura 6.1. Micrografías de las muestras TZr-1

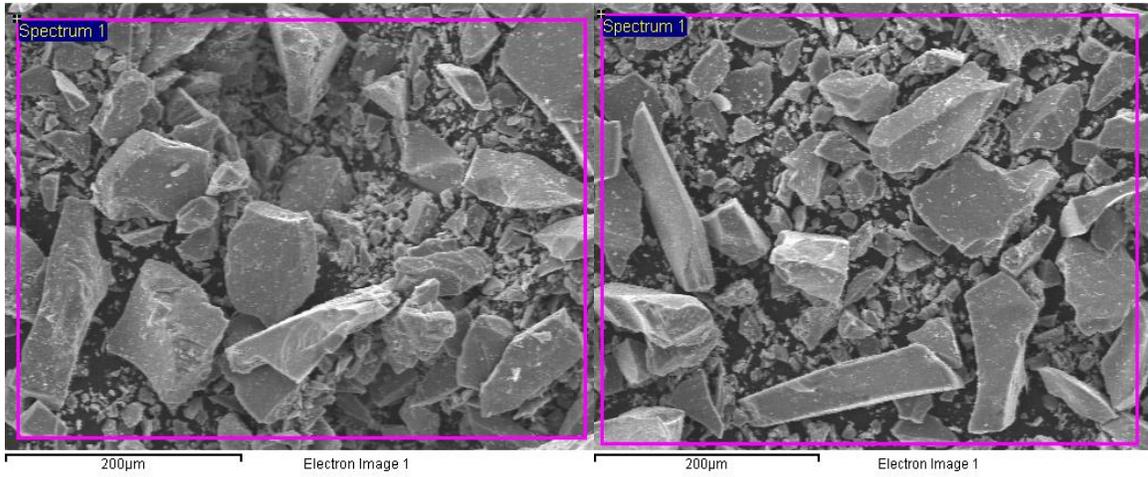


Figura 6.2. Micrografías de las muestras TZr-3

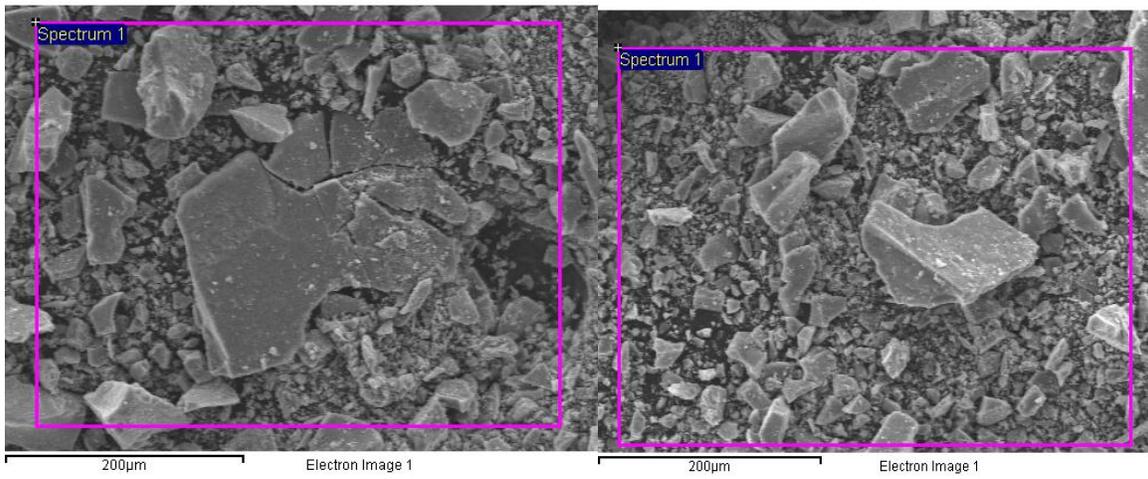


Figura 6.3. Micrografías de las muestras TZr-5

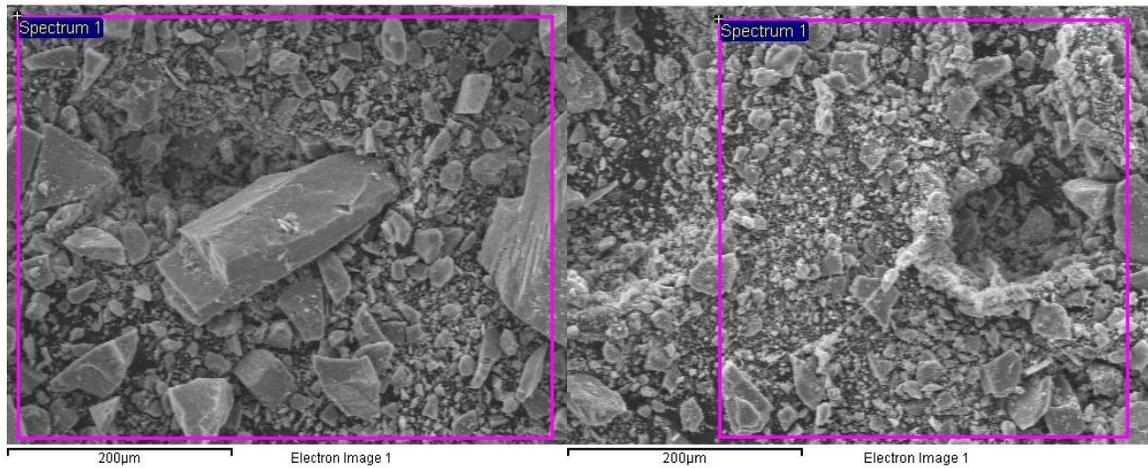


Figura 6.4. Micrografías de las muestras TZr-10

6.3 Fisisorción de N₂

Los datos de las superficies específicas de las muestras calcinadas a 500 ° C, se reportan en la tabla 6.2. Los resultados muestran que la superficie específica por el método BET se aumenta conforme se incrementa el % en peso de Zr, posiblemente a la cantidad de metal y/o por la diferencia de los radios ionicos Ti (0.68 Å) y Zr (0.80 Å), con respecto a la referencia de TiO₂ (64 m²/g). Se tiene el mismo efecto cuando se aplica el método BJH. La figura 6.5 nos muestra los perfiles de los isothermas y la distribución de tamaño de poro, los cuales nos indican que son isothermas del tipo IV [2], está isoterma de adsorción corresponde perfectamente a la determinada por Hackley y Anderson [3], con histéresis del tipo 2 (IUPAC), según la clasificación de De Boer [4] las cuales pertenecen a matrices sólidas con poros uniformes que tienen condensación capilar y tienen estructuras mesoporosas y se atribuye a la adsorción monocapa, los datos de la distribución del tamaño de poro se encuentran reportados en la tabla 6.3, (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 % en peso de Zr) que aunque amplio es unimodal con máximo (4 nm) ubicado en la región mesoporosa [5].

Tabla 6.3. Propiedades Texturales, Energía de banda prohibida (E_g) y producción de H₂ de los óxidos mixtos

TiO₂-ZrO₂.

Zr ⁴⁺ (% en peso)	Superficie específica _(BET) (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	E _g (eV)	Parámetros de Celda a (nm)	Tamaño de cristalito D (nm)	Producción de H ₂ (μmol/h)
1.0	91	5.6	3.05	0.560	7.8	387
3.0	147	7.7	3.14	0.580	7.9	900
5.0	157	7.8	3.20	0.660	8.7	1600
10.0	138	9.5	3.15	0.780	9.9	2100
TiO ₂	64	6.5	3.20	0.377	5.7	190

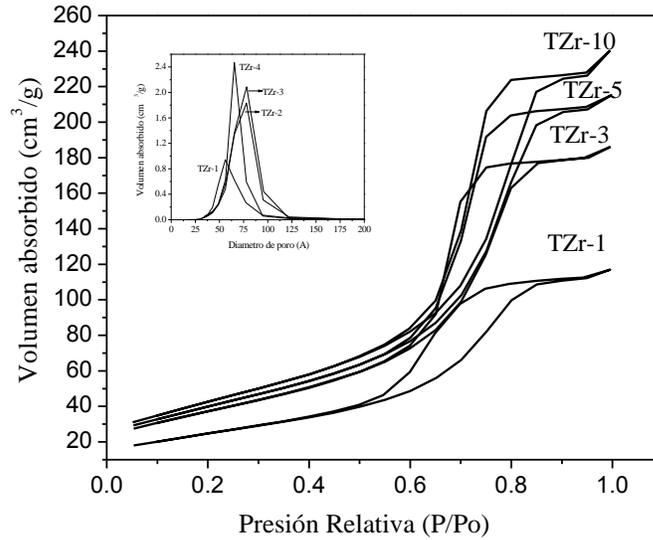


Figura 6.5. Isothermas de fisisorción de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂

6.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 6.6 se muestran los patrones de DRX de las muestras de TiO₂ y de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂. Los patrones de difracción muestran la fase anatasa (JCPDF: 21-1272) formada en el TiO₂. Los picos aparecen en $2\theta=25.4^\circ$, 38° , 48° , 54° , 63° , correspondientes a los planos difractados de (101), (112), (200), (211) y (204) respectivamente de la fase anatasa. Se ha reportado que ZrO₂ muestra picos en 2θ : 30° , 35° , 50° y 60° , correspondiendo a los patrones de difracción de (101), (002), (112) y (211) respectivamente. La fase tetragonal del ZrO₂ no aparece en el presente estudio [6]. Vishwanathan et al. ha reportado que el 10 % en peso no contribuye a ningún cambio en la morfología en el óxido mixto, así como, la cristalinidad en las partículas existentes [7]. Estos resultados sugieren que algunos cationes de Zr⁴⁺ fueron incorporados dentro de la red de la titania, como una evidencia esta el incremento en el parámetro de celda con respecto al contenido de Zr (Tabla 6.2). Sin embargo, la alta superficie específica mostrada en los óxidos mixtos es

TiO₂-ZrO₂
 altamente probable que el ZrO₂ se encuentre disperso formando conglomerados en la superficie de la titania y no detectables por DRX [8] estos datos son soportados con las técnicas Raman y EDS.

El tamaño de cristal, D, de las muestras se estimo en $2\theta = 25.4^\circ$ por la formula de Scherrer. Los valores se reportan en la tabla 6.3, El tamaño de cristal se encuentra en el rango de los nanometros (7.8 a 9.9 nm) el cual fue obtenido en todas las muestras.

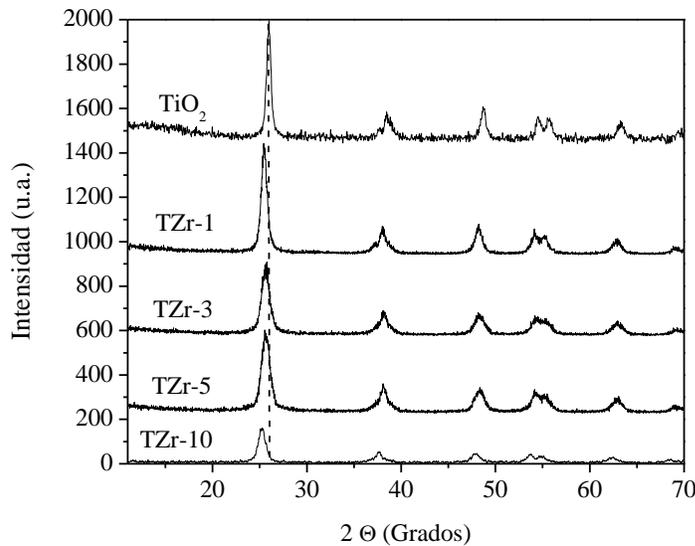


Figura 6.6. Difractogramas de rayos X de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂

6.5 Espectroscopía RAMAN

La figura 6.7 muestra los espectros Raman de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂, con concentraciones de Zr²⁺ (1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 %). Todas las señales son características de la fase anatasa los cuales tiene un desplazamiento de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, en las longitudes de onda de los 145 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 513 cm^{-1} y 640 cm^{-1} [9], estos picos corresponden a los 5 modos de absorción de dicha fase activos en Raman, de los cuales dos de ellos se superponen con el situado a 519 cm^{-1} [10], los que nos sugiere que el ZrO₂ se encuentre incrustado en la red

TiO₂-ZrO₂
de la titania. Por otro lado, estos picos disminuyen conforme se incrementa el contenido de Zr²⁺, indicando una importante disminución en la cristalinidad de los óxidos mixtos. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por DRX, no se observaron bandas correspondientes a la fase rutilo (240 cm⁻¹, 442 cm⁻¹ y 606 cm⁻¹) [11] o broquita (450 cm⁻¹, 365 cm⁻¹, 320 cm⁻¹ y 245 cm⁻¹) [12], donde los tamaños pequeños de cristal corresponden a las muestras con bajo contenido de Zr.

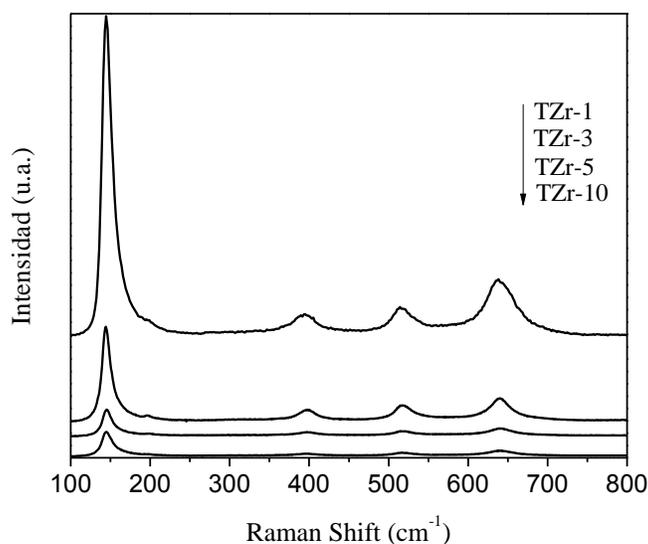


Figura 6.7. Espectros Raman de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂

6.6 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa

En cuanto al espectro UV-visible del TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C (Fig. 6.8), se observa (a ~356 nm) la absorción correspondiente a transiciones electrónicas de enlaces Ti-O-Ti en coordinación octaédrica. Se ha reportado [13] que la fase anatasa se caracteriza por una absorción que comienza cerca de 450 nm con una inflexión cerca de 370 nm acompañada de una meseta entre 330 y 230 nm. Esta señal se origina en la transición de transferencia de carga O²⁻ → Ti⁴⁺ correspondiente a la excitación de electrones desde la banda de valencia

TiO₂-ZrO₂
(con carácter O 2p) a la banda de conducción (con carácter Ti 3d) [14]. La posición de esta banda con una brecha de energía de 3.2 eV caracteriza al TiO₂ en fase anatasa como un semiconductor.

Los estudios de UV-Vis fueron realizados con la finalidad de investigar el efecto del ZrO₂ en las propiedades fotofísicas de los semiconductores de TiO₂-ZrO₂. En la figura 6.8 se muestran los espectros de los materiales de UV-Vis por reflectancia difusa. Todas las muestras tienen un corrimiento entre estas longitudes de onda, los cuales pueden ser atribuidos a las transiciones de los electrones Ti-O de los nanocristales de TiO₂ y de TiO₂-ZrO₂. Los resultados muestran pequeñas bandas en la región roja (3.05-3.2 eV) para las muestras TiO₂-ZrO₂ de 1% al 10 % en peso de Zr, en comparación con la referencia TiO₂ en fase anatasa (3.2 eV).

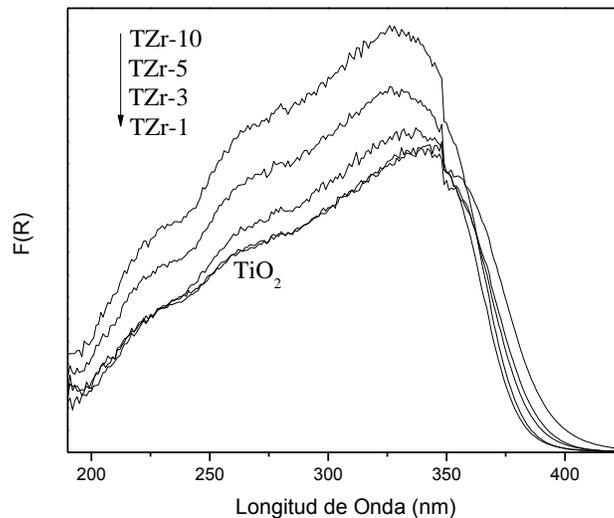


Figura 6.8. Espectro UV-Vis por reflectancia difusa, semiconductores TiO₂-ZrO₂

6.7 Cuantificación de la Producción de H₂

En la figura 6.9, se muestra la producción de hidrógeno, como una función del tiempo de irradiación para las muestras de TiO₂ y TiO₂-ZrO₂. Se puede observar que la formación de hidrógeno incrementa con respecto al porcentaje en peso del Zr⁴⁺. La producción de hidrógeno para el dióxido de titanio fue de 190 μmol/h. se observa un importante efecto del ZrO₂, con respecto al contenido. La formación de H₂ para TZr-1 y TZr-3, fue de 387 y 910 μmol/h, respectivamente, un incremento del 100% y 500 % aproximadamente para cada uno de los catalizadores. La producción de H₂ para TZr-5 fue de 1600 μmol/h, mientras que la formación máxima obtenida fue para el catalizador TZr-10 con 1,990 μmol/h. Los resultados son muy interesantes comparados cuando es usado Ta₂O₅ [15] CdS [16], Cu/TiO₂ [17] con intensidades de 300-400 W y 36 W, con una producción de 400 μmoles por 5 h, 1,000 μmoles por 6 h y 1,300 μmoles/h. Sin embargo, en este estudio, el efecto de los catalizadores como óxidos mixtos para la generación de hidrógeno generalmente se considera debido a la alta área superficial, tamaños de partículas pequeñas, alto contenido de fase anatasa y la presencia en la superficie de grupos OH, que los mostrados por el fotocatalizador TiO₂ puro. Por otro lado, la actividad catalítica de los óxidos mixtos gradualmente se incrementa con el incremento del porcentaje en peso de la Zr⁴⁺, demostrando ser un fotocatalizador semiconductor. Como lo reportado por Fu et al., la separación de e⁻ - h⁺ puede tener lugar en el óxido mixto entre el ZrO₂ y TiO₂ [18]. Ya que el nivel de energía de TiO₂, tanto para la BV y BC se corresponden dentro de la banda prohibida de ZrO₂. Cuando los e⁻ son excitados desde ambos catalizadores, la mayoría de los e⁻ de la banda de conducción de ZrO₂ puede transferirse fácilmente a la banda de conducción de TiO₂ y por lo tanto, se puede prevenir la recombinación e⁻ - h⁺. En el caso

TiO₂-ZrO₂
 del TiO₂ un mayor número de e⁻ puede ser excitado desde la BV de ZrO₂ a la BC de ZrO₂
 en comparación con puro TiO₂.

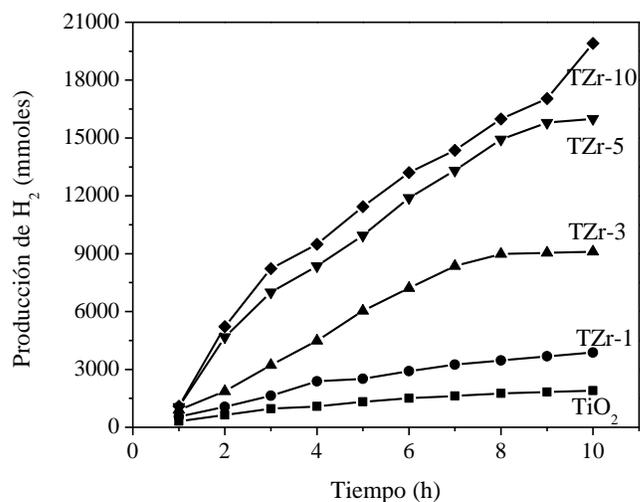


Figura 6.9. Perfiles de producción de H₂, de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO

6.8 Conclusiones

Este estudio claramente demuestra las ventajas de la formación de óxidos mixtos como lo son el TiO₂-ZrO₂, para la generación fotocatalítica de hidrógeno. La mayoría de los parámetros del TiO₂, tales como tamaño de partícula, área superficial, la fase anatasa, grupos OH en la superficie y la estabilidad térmica pueden ser controlados en la formación de los óxidos mixtos por el método sol-gel.

Aunque a altos contenidos de ZrO₂ el área específica aumenta y los tamaños de cristalito sufren el mismo efecto. La actividad fotocatalítica fue buena a partir del 5% de ZrO₂, esto se debe al número de transferencias de electrones de ZrO₂ a TiO₂. Las interacciones químicas de Zr-O-Ti en el óxido mixto es un factor mayor por el cual se tuvo una alta actividad fotocatalítica en la producción de H₂. El estudio de UV-vis por reflectancia difusa puede dar una evidencia de cambios en los estados de transición, así como, en la

TiO₂-ZrO₂
superficie de los óxidos, por lo cual nos sugiere que hay un cambio de la CB del ZrO₂ de la superficie a la CB del TiO₂ y facilitar el intercambio de electrones entre estos. Y que impiden la recombinación de los electrones y los huecos para el aumento de la eficiencia fotocatalítica del TiO₂. La generación de electrones demuestra ser el factor más importante en la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos como lo demuestra el análisis de UV-vis después de reacción.

REFERENCIAS

- [1] Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1939
- [2] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- [3] Hackley V. A., Anderson M. A., Spooner S., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2555
- [4] De Boer J. H., van den Heuvel A., Linsen B. G., *J. Catal.* **3** (1964) 268
- [5] Bosch G. P., Domínguez J. M., Zénith J., Rouffignac E., Guzmán O., Tejada J., “Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores”, Series Científicas IMP, México (1986).
- [6] C.Wu, X. Zhao, Y. Ren, Y. Yue, W. Hua, Y. Cao, Y. Tang, Z. Gao, *J. Mol. Catal. A.* **229** (2005) 233–239
- [7] V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim, K.-W. Jun, *Catal. Lett.* **96** (2004) 23–28.
- [8] Dzwigaj S., Louis C., Breyse M., Cattenot M., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Blanchard P., Payen E., Inoue S., Kudo H., Yoshimura Y., *Appl. Catal. B* **41** (2003) 181.
- [9] Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978) 321
- [10] Miciukiewicz J, Mang T., Knöozinger H., *Appl. Catal. A* **122** (1995) 151
- [11] Daturi M., Cremona A., Milella F., Busca G., Vogna E., *J. Eur. Cer. Soc.* **18** (1998) 1079.
- [12] Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Busca G., *Catal. Lett.* **56** (1998) 29.
- [13] Bevan H., Dawes S. V., Ford R. A., *Spectrochim. Acta* **13** (1958) 43
- [14] Sant P.A., Kamat P.V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 198–203.
- [15] Thammanoon S., Supachi N., Yoshikazu S., Susumu Y. Nanocrystalline mesoporous Ta₂O₅ based photocatalysts prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process for photocatalytic H₂ evolution. *J. Molec. Catal A: Chemical* **235** (2005) 1-11.
- [16] Janet CM, Viswanath RP. *Nanotech* **17** (2006) 5271-5277.
-

- [17] H-J Choi, M. Kang. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO₂. *J. Inter. Hydrogen energy* 32 (2007) 3841-3848
- [18] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647–653

Conclusiones Generales

1. La síntesis de nanomateriales fotocatalíticos por el método sol-gel resultan ser una buena opción para la mezcla de óxidos mixtos y la generación de H₂, debido a que permite una mezcla en la red del catalizador.
2. La técnica de análisis elemental por SEM-EDS confirma los valores nominales para la síntesis y formación de los óxidos mixtos en los fotocatalizadores, los cuales estuvieron cerca de los valores teóricos.
3. La técnica de fisisorción de N₂ nos dice que el método sol-gel incrementa la superficie específica para los óxidos mixtos de TiO₂-MnO₂ y TiO₂-ZrO₂, disminuyendo para los catalizadores de la serie de TiO₂-ZnO. Estos efectos nos pueden sugerir que el tanto el radio iónico o la diferencia de electronegatividades pueden modificar el incremento o disminución de la superficie específica de los óxidos mixtos.
4. Los estudios de difracción de rayos X, nos sugieren que los nanomateriales al incrementarse el contenido del catión metálico (Mⁿ²⁺, Zⁿ²⁺, Z^{r4+}) va disminuyendo la cristalinidad del TiO₂ así como, el tamaño de cristal para el Zn²⁺ disminuye conforme se aumenta el contenido de sal metálica, en el caso de Mn²⁺ y Zr⁴⁺, las reglas de Goldschmidt nos dicen que tanto el radio iónico y las cargas de los elementos en la red, controlan la sustitución cristalina de los materiales. Estos nanomateriales no fueron notados en el análisis de difracción de rayos X, pero al analizar las gráficas se ven una disminución y ensanchamiento de los picos lo que nos puede sugerir que las sales metálicas utilizadas en este estudio si están dentro de la red del TiO₂.

5. El análisis por espectroscopía Raman confirma la fase anatasa de los análisis de difracción de rayos X en los tres sistemas trabajados, la fase anatasa se confirmó con los modos vibracionales activos ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), estos seis modos aparecen a 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) y 639 cm^{-1} (E_g).
6. El estudio de espectroscopía UV-vis nos señalan las absorciones ópticas de los nanomateriales fotocatalíticos, así como, los cambios que tuvieron los fotocatalizadores TZr-1 a TZr-10 antes y después de reacción como una técnica auxiliar para determinar posiblemente el cambio de estado de transición de estos materiales.
7. La actividad fotocatalítica nos sugiere que tanto el contenido de la sal metálica, la superficie específica y tamaño de cristal tienen una relación importante en la producción de hidrógeno, debido posiblemente a las diferencias en radios iónicos y diferencias de electronegatividades de cada uno de las sales metálicas y el TiO_2 .
8. El sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ resultó ser el mejor en la producción fotocatalítica de hidrógeno el cual tuvo, debido a la facilidad que hay en los cambios de los estados de oxidación, así como, los cambios en la superficie de los óxidos, por lo cual nos sugiere que hay un cambio de la CB del ZrO_2 de la superficie a la CB del TiO_2 y facilitar el intercambio de electrones entre estos y la generación de electrones que demuestra ser el factor más importante en la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos.

Perspectivas

Se pretende seguir trabajando con estos materiales debido a la gran capacidad que tiene para la producción de hidrógeno y hacer un estudio más intenso modificando lo siguiente:

1. Estudio del tratamiento térmico.
2. Modificación en la cantidad del catión metálico.
3. Sulfatar y fosfatar los nanomateriales fotocatalíticos.
4. Modificación del TiO_2 como trióxido mixto, por ejemplo CuO por la facilidad que tiene de generar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.
5. Despositación de Au en la superficie de los catalizadores.

ANEXO I

A. Síntesis y caracterización de óxidos mixtos TiO₂

A1. Análisis termogravimétrico (TG-DTA)

La figura A.1 muestra la pérdida de peso (TG) y las curvas del análisis térmico diferencial (DTA) de dióxido de titanio, sin ningún tratamiento térmico. La tabla A1, muestra la pérdida de peso del TiO₂ sin ningún tratamiento térmico. El cual exhibe una pérdida de peso a 100° C, que van asociadas a la pérdida de agua residual y solvente atrapado en las partículas. De 100° C a 450° C, se asocian a la pérdida de materia orgánica [1].

Tabla A1.1. Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO.

Temperatura, C	100	100 a 200	220 a 450
Catalizador	Pérdida de peso en %		
TiO ₂	1.00	11.00	18.00

Los datos de la superficie específica de la muestra calcinada a 500° C se encuentran reportados en la tabla A1. Los resultados muestran que el área específica por el método BET cuando el material es calcinado a 500° C es de 64 m²/g. Las figuras A2 nos muestra el isoterma y la distribución de tamaño de poro respectivamente, los cuales nos indican que son isotermas del tipo [2] característico incluso cuando se mezcla con otro óxido mixto, esta isoterma de adsorción corresponde perfectamente a la reportada por la IUPAC [3].

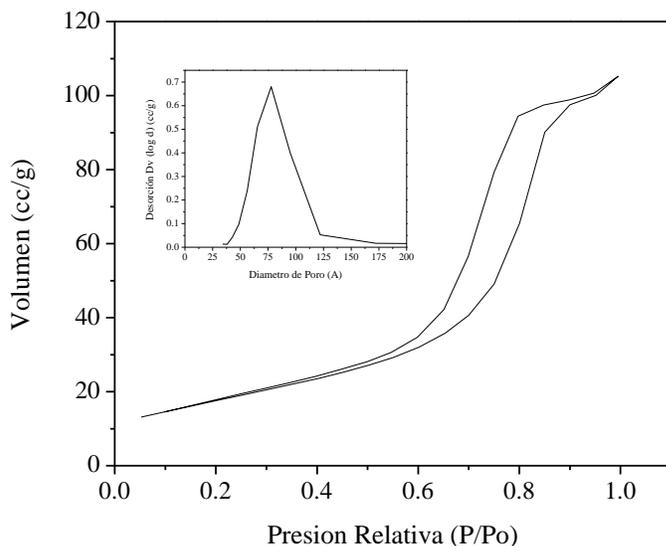


Figura. A1.1. Isotherma de fisisorción de N₂ para el TiO₂

En la figura A3 muestra el patrón de difracción de rayos X del TiO₂ calcinado 500° C. Muestran la fase anatasa (JCPDS: 21-1272) formada en el TiO₂. Los picos aparecen en $2\theta=25.4^\circ$, 38° , 48° , 54° , 63° , correspondientes a los patrones de difracción de (101), (112), (200), (211) y (204) respectivamente de la fase anatasa. Estos datos son soportados con la espectroscopía Raman.

El tamaño de cristal, D, de las muestras se estimó en $2\theta = 25.4^\circ$ por la fórmula de Scherrer. Los valores son reportados en la tabla 1, El tamaño de cristal está en el rango de los nanómetros (5.7 nm) el cual fue obtenido en la muestra

Tabla A1.2. Propiedades Texturales, Energía de banda prohibida (E_g) y producción de H₂ del TiO₂.

Catalizador	Área (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	E _g (eV)	Producción de H ₂ (μmol/h)	Parámetros de Celda a (nm)	c (nm)	Tamaño de cristal D
TiO ₂	64	0.65	3.20	190	0.377	0.943	5.7

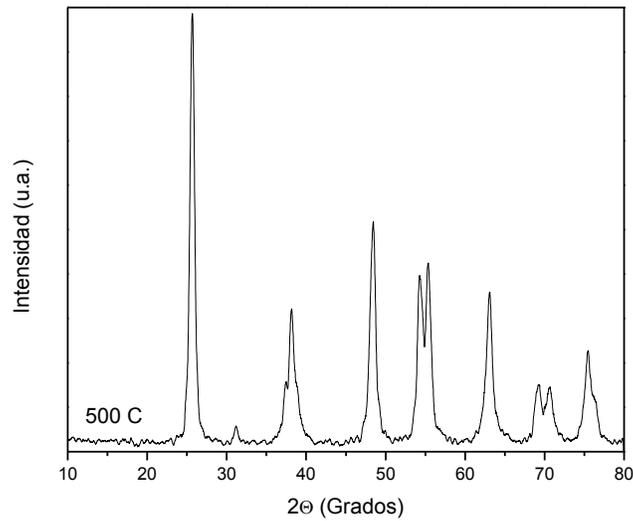


Figura. A1.2. Difractogramas de rayos X para el TiO_2

La figura A4 muestra el espectro Raman de la muestra de TiO_2 , Todos los picos son señales características de la fase anatasa los cuales tiene un desplazamiento en las longitudes de onda de los 145 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 513 cm^{-1} y 640 cm^{-1} [9], estos picos corresponden a los 5 modos de absorción de dicha fase activos en Raman, de los cuales dos de ellos se superponen en el situado a 519 cm^{-1} [10], no se observaron bandas correspondientes a la fase rutilo (240 cm^{-1} , 442 cm^{-1} y 606 cm^{-1}) [11] o broquita (450 cm^{-1} , 365 cm^{-1} , 320 cm^{-1} y 245 cm^{-1}) [12].

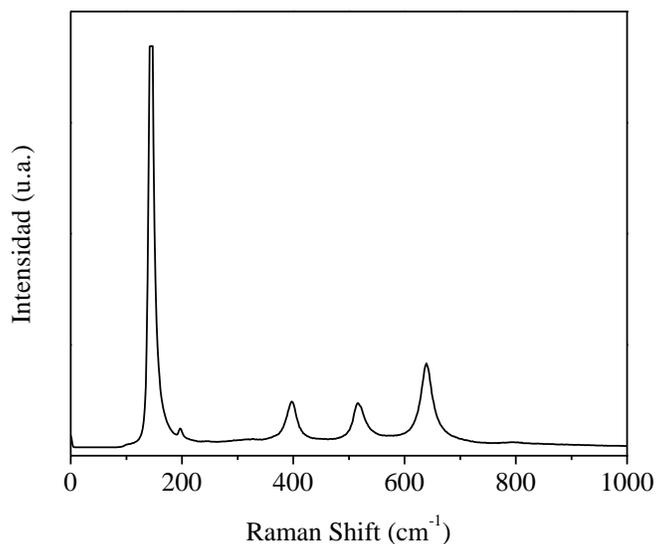


Figura A1.3. Espectro Raman del TiO₂.

En cuanto al espectro UV-visible del TiO₂ sintetizado por el método sol-gel y calcinado a 500 °C (Fig. A5) se observa (a ~375 nm) la absorción correspondiente a transiciones electrónicas de enlaces Ti-O-Ti en coordinación octaédrica. Se ha reportado [13] que la fase anatasa se caracteriza por una absorción que comienza cerca de 450 nm con una inflexión cerca de 370 nm acompañada de una meseta entre 330 y 230 nm. Esta señal se origina en la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ correspondiente a la excitación de electrones desde la banda de valencia (con carácter O 2p) a la banda de conducción (con carácter Ti 3d) [14]. La posición de esta banda con una energía de brecha de 3.2 eV caracteriza a el TiO₂ en fase anatasa como un semiconductor.

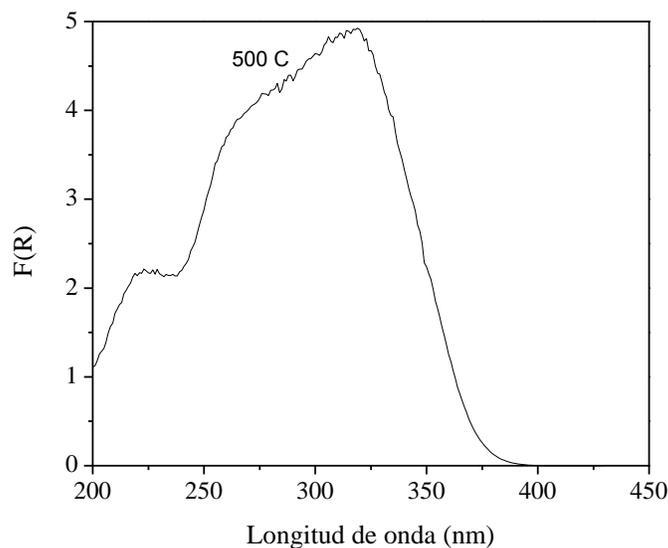
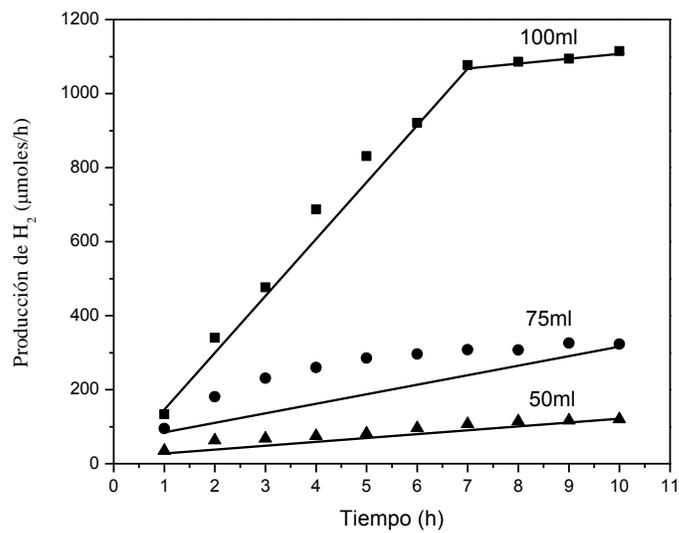


Figura. A1.4. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa para el TiO₂

Un poco de estudios previos indica una fuerte correlación entre el campo de hidrógeno y la temperatura de calcinación que controlan la cristalinidad, el área superficial y la actividad fotocatalítica. Las figuras A6 y A7 describen los perfiles de la producción de hidrógeno con las diferentes concentraciones del agente de sacrificio (etanol).

La actividad fotocatalítica de H₂ se probó con los materiales de TiO₂ calcinado a 500 °C, como resultado de las reacciones a diferentes concentraciones (100 ml de agua y variando el volumen de etanol de 50 ml, 75 ml y 100 ml) se obtuvo que la relación molar 1:1, tiene una mayor actividad y esto se tomó como partida para las reacciones realizadas donde la titania estará dopada con un metal de transición o con un óxido mixto.

Figura. A1.5. Perfiles de producción de H_2 , con Etanol

En la figura A7 se puede observar que la reacción fotocatalítica de H_2 , no logra una mayor actividad de hidrógeno comparada con la figura A7, cuando se usó el agente de sacrificio de metanol, donde después de 10 h y una relación de 1:1 fue de $160 \mu\text{moles/h}$ aproximadamente. Por lo tanto se descarta el trabajo con este agente de sacrificio (metanol) donde la actividad fue menor.

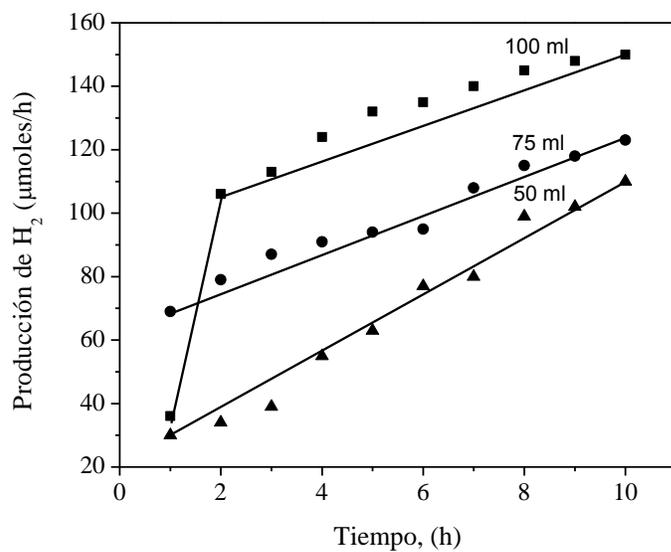


Figura. A1.6. Perfiles de producción de H₂, con Metanol

ANEXO II

A2. Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales catalíticos es la parte más importante para poder explicar el comportamiento de los mismos durante las reacciones catalíticas. En fotocatalisis, sucede lo mismo. Hay ciertas características que deben reunir los materiales empleados, como por ejemplo un valor de E_g apropiado, área grande y estructura mesoporosa, además de una estructura cristalina favorecedora (en el caso del óxido de titanio, la fase anatasa es la que ha mostrado los mejores resultados).

A2.1 Análisis térmogravimétrico (TGA)

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos de los tratamientos térmicos sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

A2.1.1 Métodos Termogravimétricos

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isotérmico), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotérmico respectivamente.

A2.2 Microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía (SEM-EDS)

La espectroscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X, mejor conocida por SEM-EDS por sus siglas en inglés, es una técnica analítica usada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Una de las variantes de la técnica de fluorescencia de rayos X, la cual se basa en la investigación de una muestra a través de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, analizando los rayos X emitidos por la materia en respuesta al ser golpeado con partículas cargadas.

Para estimular la emisión característica de rayos X, a través de un espécimen o muestra, un haz con alta energía de partículas cargadas las cuales son electrones o protones o un haz de rayos X, es enfocado dentro de la muestra para ser estudiado. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene en estado fundamental (o excitado) electrones en niveles discretos de energía o capas de electrones ligados al núcleo. Un electrón de una capa exterior de

mayor energía rellenara el hueco y la diferencia de energía entre el depósito de alta energía y la de menor energía puede ser liberada en forma de rayos X. el numero y la energía de rayos X emite a través de un espécimen o muestra el cual puede promediarse por un espectrómetro de energía dispersiva. Como la energía de rayos X son característicos de la diferencia en energía entre las dos capas, y el de la estructura atómica del elemento a través de la cual son emitidos, esto permite la composición elemental de la muestra o espécimen a ser medido.

A2.3 Fisisorción de N₂

A2.3.1 Determinación de superficie específica.

Cuando un gas entra en contacto con una superficie sólida, las moléculas se adsorberán a la superficie en cantidades que son función de su presión parcial en el volumen del sólido. La adsorción de nitrógeno es sin duda, la técnica más usada para determinar tanto el área como la estructura porosa de un catalizador. El procedimiento más ampliamente usado para calcular el área de los materiales sólidos es el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que involucra la ecuación BET:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

El punto de partida para esta técnica es la determinación de la isoterma de adsorción. Cuando la cantidad de adsorbato en una superficie es medida sobre un amplio rango de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Esta se obtiene punto por punto, admitiendo sucesivamente cantidades de volumen conocidas de nitrógeno al adsorbente y midiendo la presión de equilibrio. La isoterma depende de la estructura porosa del material, de acuerdo con la IUPAC, ya que existen seis tipos de

isotermas, sin embargo solo cuatro de ellas se encuentran comúnmente en la caracterización de catalizadores. Estas son de tipo I, II, III, IV, V y VI.

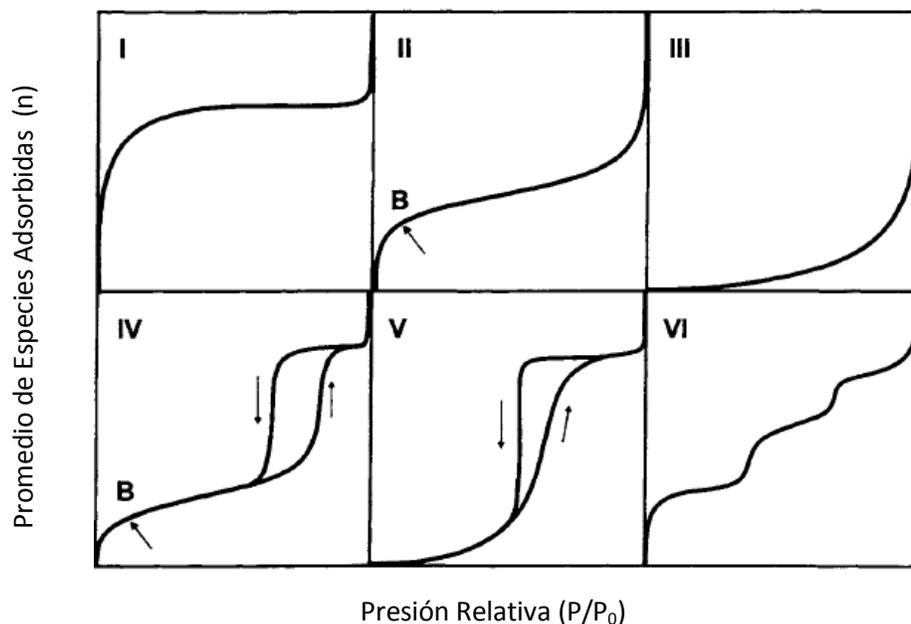


Figura A2.1. Tipos de isotermas de fisisorción de nitrógeno

Los poros están clasificados de acuerdo su tamaño:

1. Microporos (tamaño <2nm)
2. Mesoporos (2 nm<tamaño>50nm)
3. Macroporos (tamaño>50nm)

La mayoría de los isotermas de fisisorción pueden ser agrupados en seis tipos (figura 2.12), en la mayoría de los casos en la superficie suficientemente baja los isotermas se reducen a una forma lineal el cual a menudo es referida a la región de la ley de Henry (en superficies heterogéneas esta región lineal puede caer entre los más bajas presiones promedidas experimentalmente).

Isoterma tipo I: La isoterma reversible del tipo I (los isotermas Tipo I son algunas veces referidas a los isotermas de Langmuir, pero esta nomenclatura no es recomendada)

es cóncava a la p/p° y un eje se aproxima a un valor límite de $p/p^\circ - 1$. Los isothermas Tipo I son propuestos por los sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeña (por ejemplo, carbones activados, zeolitas tamiz molecular y ciertos óxidos porosos), que limita la absorción que se rige por el volumen de microporos de acceso y no por la superficie interna

Isoterma tipo II: Es la forma normal de la isoterma obtenida con un adsorbente no porosos o adsorbente macroporosos. La isoterma de tipo II representa sin restricciones de adsorción monocapa, multicapa. El punto B, es el comienzo de la sección media casi lineal de la isoterma se utiliza a menudo para indicar la fase en la que la cobertura es la adsorción monocapa completa y de múltiples capas a punto de comenzar

Isoterma tipo III: Es convexa al eje p/p° en toda su gama y por lo tanto no exhiben un punto B. las isothermas de este tipo no son comunes, pero hay una serie de sistemas (e.g. nitrógeno en polietileno) que dan las isothermas con curvatura gradual y un punto B indistinto. En estos casos, las interacciones adsorbato-adsorbato desempeñan un papel importante.

Isoterma tipo IV: Los Rasgos característicos de la isoterma de tipo IV son su ciclo de histéresis, que se asocia con la condensación capilar que tiene lugar en mesoporos, y limita la absorción en un rango alto de p/p° . La parte inicial de la isoterma tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa, multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II, obtenidos con el adsorbente, dado en la misma superficie del adsorbente en una forma no-porosas.

Isoterma tipo V: Este tipo de isoterma no es muy común. Están relacionados con los isotermas tipo III en que las interacciones adsorbente-adsorbato es débil, pero es obtenida con ciertos adsorbentes porosos.

Isoterma tipo VI: la agudeza de los pasos depende del sistema y la temperatura, representa paso a paso la adsorción multicapa en una superficie uniforme sin poros, el paso a la altura representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y en el caso más simple, se mantiene constante durante dos o tres capas adsorbidas. Entre los mejores ejemplos de la isoterma tipo VI están las que son obtenidas con argón o criptón sobre la grafitación de carbono a la temperatura de nitrógeno líquido.

Existen cuatro tipos de histéresis que se han reconocido de acuerdo con la clasificación de la IUPAC:

Histéresis tipo H1 y H2: Este tipo de histéresis es característico de sólidos que consisten de sólidos formados por partículas cruzadas por canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoidales. Poros con tamaño y forma uniforme (Tipo H1) o tamaño y forma no uniforme (Tipo H2).

Tipo H3 y H4: Sólidos con poros abiertos o partículas parecidas a platos con tamaño y forma uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3).

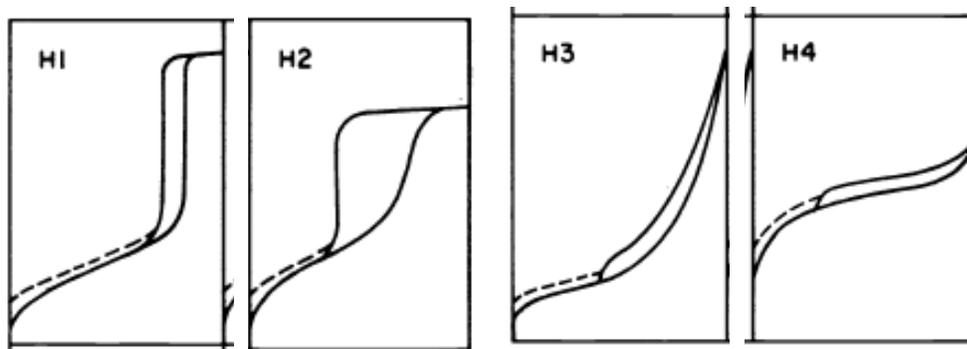


Figura A2.2. Tipos de histéresis en las isotermas de adsorción.

A2.3.2 Distribución del tamaño de poro. Uno de los métodos empleados para la determinación de la distribución del tamaño de poro es el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), este asume que la presión relativa inicial es cercana a la unidad y que todos los poros son llenados con el líquido y que todos los poros que son vaciados durante la disminución de la presión relativa, tienen un radio promedio r_p calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y más bajo de presión relativa en el paso de desorción.

De ésta caracterización nos interesa la información referente a la distribución del tamaño de poro de los materiales y sus respectivas áreas. En cuanto a la distribución de tamaño de poro se usará el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH).

A2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X pueden difractarse al atravesar un cristal, o ser dispersados por él, ya que el cristal está formado por redes de átomos regulares que actúan como redes de difracción muy finas. Los diagramas de interferencia resultantes pueden analizarse para determinar la longitud de onda de los rayos X incidentes o la distancia entre los átomos del cristal, según cuál de ambos datos se desconozca.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que nos proporciona una información estructural muy detallada de estructuras epitaxiales. Las direcciones de difracción están determinadas por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Además, como una aproximación puede estimarse el tamaño promedio de cristalito utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

D: Tamaño promedio de cristal

K: Factor de forma de cristal y su valor es de 1.0

l: Es la longitud de onda de la radiación utilizada

B: Es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Θ : Es la posición del pico de difracción

A2.5 Espectroscopía ultra violeta- visible (UV-vis)

Esta técnica de caracterización es utilizada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante la caracterización por espectroscopía UV-Vis podemos obtener información sobre las posibles transiciones electrónicas en el sólido que se estudia, a través de los espectros de absorción de radiación.

El objetivo que perseguimos al disminuir el valor de la E_g de los materiales es favorecer la actividad fotocatalítica además de que esto implicará el uso de radiación de menor energía para llevarse a cabo.

Los espectros UV-Vis se emplearán básicamente para calcular el valor de la E_g de cada uno de los fotocatalizadores, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

$$E_g = 1240 / \lambda$$

A2.6 Espectroscopía RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son

característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial y que no con lleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destrucciona.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.

Si el resultado de la interacción fotón molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos (figura 15):

1. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman-Stokes.
2. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado,

el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman-antiStokes.

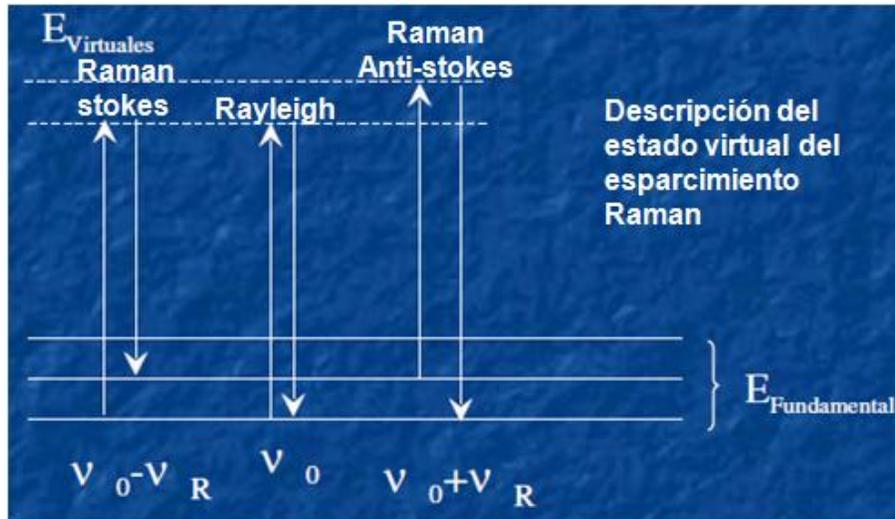


Figura A2.3. Las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), la dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y la dispersión anti-Stokes (molécula pierde energía)

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poli atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} .

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de abscisas en realidad aparecerá la

diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$U = \frac{(v - \nu_0)}{c} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energías de maxwell-Boltzman, el 99% de las moléculas se encuentra en el estado vibracional de menor energía, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Producción fotocatalítica de hidrógeno
empleando un óxido semiconductor modificado
con metales de transición.**

Tesis que presenta

M.C. Alejandro Pérez Larios

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias (Química)

Asesor: Dr. J. Ricardo Gómez Romero

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios

Secretario: Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz

Vocal : Dr. Rodolfo Zanella Specia

Vocal: Dr. Arturo Barrera Rodríguez

Vocal: Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes

México D.F. Mayo 2012