



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA

OBTENCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A BASE DE
CATALIZADORES Ni/HALLOYSITA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
JESÚS EMMANUEL ORTEGA GUZMÁN



MÉXICO, D. F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ
VOCAL: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
SECRETARIO: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
1er. SUPLENTE: MARCOS FLORES ÁLAMO
2° SUPLENTE: ANA LAURA MALDONADO HERMENEGILDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE QUÍMICA Y FÍSICA DE SÓLIDOS F-104, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA: DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

Firma

SUPERVISOR TÉCNICO: Q. OLIVER MARTÍNEZ ANAYA

Firma

SUSTENTANTE (S): ORTEGA GUZMÁN JESÚS EMMANUEL

Firma

Índice general

I	Justificación y Marco Teórico	2
1.	Introducción	3
2.	Antecedentes	6
2.1.	Hidrógeno como combustible	6
2.1.1.	Breve historia del hidrógeno	6
2.1.2.	Propiedades del hidrógeno	7
2.1.3.	El hidrógeno como combustible	9
2.1.4.	Las celdas de combustible	10
2.1.5.	Producción de hidrógeno.	12
2.1.5.1.	Métodos de producción de hidrógeno	13
2.2.	Fotocatálisis heterogénea	16
2.2.1.	Introducción	17
2.2.2.	Estructura electrónica de semiconductores	19
2.2.2.1.	La teoría de bandas	19
2.2.2.2.	Tipos de semiconductores	21
2.2.2.3.	Nivel de Fermi	23
2.2.2.4.	Absorción de fotones por semiconductores	25
2.2.3.	Mecanismo fundamental de la producción fotocatalítica de hidrógeno	26
2.2.4.	Construcción de materiales fotocatalíticos	28
2.2.4.1.	Reactivos de sacrificio	30
2.3.	La halloysita	31

2.3.1. Introducción	31
2.3.2. Cristalografía	31
2.3.3. Estructura cristalina de la halloysita	33
2.3.4. Propiedades de la halloysita	36
2.3.4.1. Morfología	36
2.4. Aplicaciones de la halloysita	36
II Experimentación e interpretación de resultados	38
3. Desarrollo experimental	39
3.1. Síntesis de catalizadores por el método de impregnación	39
3.2. Caracterización cristalográfica	40
3.3. Caracterización morfológica y análisis elemental	41
3.4. Actividad fotocatalítica	41
4. Exposición y análisis de resultados	43
4.1. Síntesis	43
4.2. Difracción de rayos-X	44
4.3. Microscopía electrónica	47
4.4. Reactividad	49
4.5. Análisis cinético	53
5. Conclusiones	62

Índice de figuras

2-1. Modelo de Bohr de los isótopos hidrógeno, deuterio y tritio.	8
2-2. Ciclo del hidrógeno solar como combustible.	10
2-3. Representación esquemática de una celda de combustible.	12
2-4. Fuentes de producción de hidrógeno.	13
2-5. Producción fotocatalítica de hidrógeno con luz visible.	17
2-6. Los niveles de energía se ensanchan en bandas conforme se incrementa el número de electrones agrupados, para un átomo hipotético con configuración electrónica s^2	20
2-7. Representación esquemática de las bandas de energía en los sólidos para un aislante, un semiconductor y un conductor, respectivamente.	21
2-8. Representación bidimensional de la estructura del silicio. Se puede apreciar que a baja temperatura todos los electrones se encuentran enlazados y a temperatura ambiente ya existen huecos y electrones libres.	22
2-9. Distribución de Fermi-Dirac para distintas temperaturas.	24
2-10. Posición del nivel de Fermi relativo a las bandas de conducción (CB) y de valencia (VB) para un semiconductor intrínseco, en uno tipo-n y uno tipo-p, respectivamente.	24
2-11. Procedimiento general de la producción fotocatalítica de hidrógeno.	26
2-12. Principio básico de la reacción de desproporción de agua usando un semiconductor como fotocatalizador.	27
2-13. Niveles de bandas de diferentes semiconductores.	28
2-14. Elementos para la construcción de materiales fotocatalíticos.	29

2-15. Vectores base y ángulos asociados a la celda elemental o celda unitaria.	32
2-16. Las 14 redes de Bravais en los 7 sistemas cristalinos.	34
2-17. Celdas unitarias para la Halloysita 7-Å(izquierda) y Halloysita 10-Å(derecha). . .	35
2-18. Coordinaciones octaédricas del Al (izquierda) y tetraédricas del Si (derecha) en la estructura halloysita.	35
3-1. Representación esquemática del reactor fotoquímico.	42
4-1. Patrón de difracción de la halloysita sin impregnación.	44
4-2. Patrones de difracción de rayos-X para la halloysita y los catalizadores preparados.	45
4-3. Acercamiento de los patrones de difracción de los catalizadores y la halloysita en la región cercana a los 30°.	46
4-4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la halloysita, acerca- miento de 500 nm (izquierda) y de 200 nm (derecha).	48
4-5. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de catalizadores de Ni al 1 % en peso con diferente técnica de mezclado. Mezclado manual (izquierda), con parrilla magnética (en medio) y ultrasónico (derecha).	48
4-6. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los catalizadores sinte- tizados con 1%(izquierda), 2% (centro) y 3% (derecha) en peso de níquel.	50
4-7. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los catalizadores sinte- tizados con 4% (izquierda) y 5% (derecha) en peso de níquel.	50
4-8. Curva de calibración de la concentración de hidrógeno en función de la abundan- cia medida por el espectrómetro.	51
4-9. Concentración de hidrógeno en función del tiempo para los distintos catalizadores sintetizados.	52
4-10. Ajuste cinético para la reacción con halloysita sin impregnación.	54
4-11. Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 1%.	58
4-12. Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 2%.	58
4-13. Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 3%.	59
4-14. Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 4%.	59
4-15. Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 5%.	60

4-16. Relación entre el coeficiente cinético de reacción en función del contenido de níquel en el catalizador.	60
4-17. Datos teóricos obtenidos por el ajuste de primer orden para los diferentes catalizadores.	61

Índice de tablas

2-1. Propiedades del hidrógeno molecular H_2	7
2-2. Tipos de celdas de combustible.	14
4-1. Relación de la cantidad de níquel impregnada en el catalizador con la concentración de la solución acuosa $Ni(NO_3)_2$	43
4-2. Datos cristalográficos para la Halloysita 7-Å.	46
4-3. Comparación de tamaño de partícula de óxido de níquel para catalizadores con impregnación al 1 %, con diferentes tipos de mezclado.	49
4-4. Comparación de tamaño de partícula de óxido de níquel para los diferentes catalizadores con mezclado ultrasónico.	49
4-5. Relación de la concentración entre hidrógeno y dióxido de carbono final.	55
4-6. Parámetros cinéticos de primer orden para los diferentes sistemas fotocatalíticos.	57

Parte I

Justificación y Marco Teórico

Capítulo 1

Introducción

Los combustibles fósiles, como el petróleo, carbón y gas natural juegan un rol importante en el desarrollo de la economía global, proporcionando prácticamente toda la energía necesaria para la industria, la agricultura, el transporte y la vida cotidiana. Cerca del 80 % del suministro total de energía se obtenía a partir de combustibles fósiles en 2010 [EIA, 2012]. Sin embargo los combustibles fósiles son una fuente no renovable de energía.

La explotación y uso excesivos de estos combustibles son reflejo del rápido crecimiento de la economía mundial y del continuo aumento de la población. Ante este panorama, en un futuro no muy lejano habrá escases de fuentes de energía. Algunas estimaciones prevén que la demanda energética mundial se duplicará en los próximos 20 años. Aunado a esto, la demanda mundial de petróleo aumentará en un 50 % y la producción mundial de carbón en general alcanzará su punto máximo en el año 2025 [Castro, 2011].

Además de los problemas de escases, el uso de los combustibles fósiles conlleva a problemas de contaminación en el medio ambiente. Los gases producidos en la combustión de estos como el SO_2 , NO_x y el CO_2 afectan al medio ambiente, produciendo efectos nocivos como la lluvia acida, daño a la capa de ozono, contaminación de suelos, calentamiento global, etc [Dincer, 2011].

Como consecuencia de los riesgos de escases, de cambio climático, contaminación del aire y los daños a la salud que acarrea el uso de los combustibles fósiles, se han estado buscando fuentes alternativas de energía, que además sean renovables, para sustituir a los ya mencionados combustibles fósiles. Entre este tipo de fuentes se encuentran las que generan energía a partir del

viento, de origen geotérmico, etc. Las principales fuentes renovables de energía son la biomasa, la energía hidroeléctrica, geotérmica, solar, eólica y las energías producidas por el movimiento del mar (mareo-voltaica, etc.). Entre las llamadas nuevas fuentes de energía existe el hidrógeno. El tema de hidrógeno como combustible secundario comenzó a plantearse con mucha seriedad desde las décadas de los 70's y 80's y centralmente los temas más concurridos referían a los problemas del almacenamiento y éste entonces encontró buenas alternativas en los llamados hidruros de los intermetálicos [Schlapbach, 2009]. El hidrógeno como combustible es considerado como la fuente de energía ideal, dado que es el elemento más abundante en el universo, es muy ligero y muy rico en energía por unidad de masa ($34.9 \frac{kcal}{g}$). La combustión del hidrógeno con oxígeno en presencia de aire produce agua, que es un producto ambientalmente amigable.

Uno de los problemas que enfrenta el hidrógeno como combustible es que no se encuentra libre en la naturaleza, por lo general éste se encuentra unido a moléculas más grandes como los hidrocarburos y el agua. Clásicamente el hidrógeno se obtiene a partir de los hidrocarburos y su uso es meramente como reactivo químico en la industria.

Si se piensa en el hidrógeno como una fuente alternativa de energía hay que considerar nuevos procesos de obtención, que además de ser económicamente viables no sean nocivos para el medio ambiente.

En las rutas de síntesis para obtener hidrógeno destacan aquellas que emplean la radiación electromagnética como una fuente de energía mediante la cual se puede proporcionar un ΔG° de $237 \frac{kJ}{mol}$ como mínimo necesario para que éste se produzca a partir de H_2O . Cuando esta reacción se realiza con la mediación de un semiconductor que es capaz de “capturar” la energía de la radiación para generar especies (cargas) que pueden actuar sobre las moléculas de agua y conducir una reacción redox en la que los productos de la misma son H_2 y O_2 , se tiene lo que se conoce como una reacción de fotólisis asistida por un semiconductor o una fotoelectrólisis asistida. En esta mediación destacan los óxidos de titanio, que en estructura de rutilo y otras fases más complejas pueden conseguir este proceso (principalmente los pirocloros y bronces) utilizando radiación en la región del ultravioleta (efecto Honda-Fujishima) [Fujishima y Honda, 1972].

La halloysita es un mineral perteneciente a la clase de los filosilicatos arcillosos del grupo de la caolinita con fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ y que presenta propiedades físicas y químicas

cas muy interesantes para su aplicación en diversas áreas, tales como un área superficial de $64 \frac{m^2}{g}$ y puede adoptar una morfología nanotubular, además de poseer una superficie externa de los tubos con hidrógenos ácidos [Joussein *et al.*, 2005]. El uso de la halloysita se ha potencializado en años recientes en diversas aplicaciones, que van desde su uso en la liberación controlada de fármacos y en la industria de los polímeros [Deng, 2008], así como soporte catalítico en diversas reacciones, incluyendo procesos de fotocatalisis [Wang *et al.*, 2011b].

En el presente trabajo se utiliza una dispersión de NiO_x en halloysita. El NiO_x ha sido utilizado como co-catalizador en sistemas en los que un semiconductor con valores de brecha ancha funciona como fotocatalizador. La idea principal es obtener un nuevo sistema fotocatalítico depositando partículas de NiO_x de diversos tamaños en la halloysita, mineral que se obtiene de manera natural y que tiene una gran área superficial en comparación con otros minerales arcillosos, y obtener el tamaño óptimo de éstas partículas depositadas para la reacción de obtención fotocatalítica de agua mediante radiación electromagnética con una gran componente en el intervalo del ultravioleta, usando una sustancia que favorece la formación de hidrógeno y permite analizar la actividad fotocatalítica del sólido, llamado reactivo de sacrificio. Los resultados de este trabajo permitirán incursionar en los factores que intervienen en la reacción de desproporción fotocatalítica de agua, particularmente el tamaño de las partículas de NiO_x , la calidad de la dispersión y la rapidez de la reacción asistida con NiO_x .

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Hidrógeno como combustible

2.1.1. Breve historia del hidrógeno

El hidrógeno fue descubierto hace unos quinientos años, por el alquimista T. Von Hohenheim, mejor conocido como Paracelso (1493-1541), en experimentos donde mezclaba diferentes metales con ácidos fuertes. Paracelso observó que se desprendía un gas, sin embargo, no fue consciente de que este gas fuera un nuevo elemento químico. Más adelante, en 1671, Robert Boyle observó nuevamente que la reacción entre limaduras de hierro y diferentes ácidos producía un gas inflamable, aunque desconocía la naturaleza de este gas.

Fue hasta 1766 cuando Henry Cavendish descubrió lo que denominó “aire inflamable”, al hacer reaccionar mercurio con ácidos. Erróneamente, Cavendish atribuyó el gas formado al mercurio, en lugar de asignarlo al ácido. Para el año de 1781, el mismo Cavendish descubrió que este gas reaccionaba con el oxígeno formando agua por lo que en 1783 Antoine Lavoisier lo nombró como hidrógeno, que en latín significa “generador de agua”.

En 1832, Michael Faraday descubrió el proceso de la electrólisis del agua y enunció las leyes que rigen éste fenómeno, generando hidrógeno a partir del agua. A partir de ese momento se comenzaron a descubrir numerosas aplicaciones para el hidrógeno, entre las que destaca la celda de combustible, desarrollada por Sir William Robert Grove en el año de 1839, conocidas en ese entonces como baterías de gas.

Tabla 2-1: Propiedades del hidrógeno molecular H₂.

Propiedad	Valor
Masa molar	2.016 $\frac{g}{mol}$
Punto normal de fusión	14.15 K, -259°C
Punto normal de ebullición	20.35 K, -252.8°C
Densidad a T, P std	70.973 $\frac{kg}{m^3}$
Calor latente de fusión	0.11 $\frac{kJ}{mol}$
Calor latente de vaporización	0.91 $\frac{kJ}{mol}$
Punto crítico (P, T)	12.98 bar, -240°C
Punto triple (P, T)	0.072 bar, -259.3°C
C _p	0.029 $\frac{kJ}{molK}$
C _v	0.021 $\frac{kJ}{molK}$
Viscosidad	0.0000865 poise
Conductividad térmica	168.35 $\frac{mW}{mK}$
Temperatura de autoignición	560°C

Otro avance importante fue el realizado por Sir James Dewar, quien logró licuar por primera vez hidrógeno en 1898 a una temperatura de 20.4 K, al año siguiente consiguió solidificarlo a una temperatura de 14.01 K y a partir de la década de 1920 se comenzó a producir el hidrógeno a escala industrial [Gutiérrez Jodrá, 2010].

2.1.2. Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y uno de los más abundantes en la tierra, sin embargo, es difícil encontrarlo de forma libre (H₂). Es poco abundante en la atmósfera terrestre, debido a que su pequeña masa hace difícil su retención en el campo gravitatorio. Por otro lado, es muy abundante en la superficie terrestre y generalmente se le encuentra en forma de agua o en los minerales que forman la corteza terrestre; también se encuentra en forma de combustibles fósiles, materia orgánica, etc.

Es el elemento más simple de todos, su átomo neutro consta simplemente de un protón y un electrón. Su forma molecular (H₂) es un gas inodoro, incoloro e insípido. Tiene una gran capacidad de difusión en el aire y una alta conductividad térmica. El hidrógeno molecular tiene una masa de 2.01594 $\frac{g}{mol}$ y una densidad de 71 $\frac{kg}{m^3}$ a 0°C (273.15 K) y 1 atm. Su densidad relativa, comparada con la del aire, es de 0.0695. En la Tabla 2-1 se muestran algunas de las

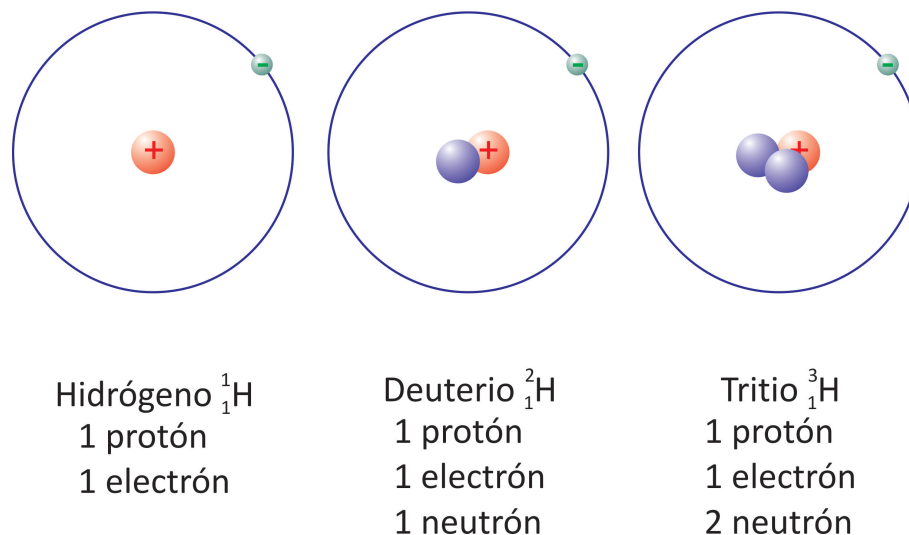


Figura 2-1: Modelo de Bohr de los isótopos hidrógeno, deuterio y tritio.

propiedades del hidrógeno gaseoso [Air, 2012].

Existen tres isótopos del hidrógeno atómico: el protio, que se encuentra formado por un protón y un electrón, en proporción del 99.985 % del total; el deuterio, que consta de un protón y un neutrón en su núcleo, además de un electrón, éste representa aproximadamente el 0.015 % del total. Por último está el tritio, que consta de un protón y dos neutrones en el núcleo, además de un electrón, éste isótopo es muy raro y sólo se encuentra en una proporción de 1×10^{-15} % del total, presenta decaimiento radiactivo y tiene una vida media de 12.32 años.

El hidrógeno molecular (H_2) es muy reactivo, tanto que se considera la sustancia más inflamable de todas. Una característica importante de esta molécula es que es fácilmente absorbida en metales formando hidruros de éstos, además, su solubilidad es mayor en compuestos orgánicos que en agua y es capaz de formar compuestos con casi todos los elementos químicos conocidos. Desde el punto de vista económico, es de gran importancia tanto en la industria del petróleo como en la rama agrícola y el sector energético. Los usos de mayor relevancia en que se emplea este gas son en la producción de amoníaco (NH_3) y de metanol (CH_3OH), así como en la hidrogenación de aceites orgánicos comestibles [Dincer, 2011].

2.1.3. El hidrógeno como combustible

Una de las principales razones para considerar nuevas formas de obtención de energía, es que se asegura que los combustibles de origen fósil están próximos a agotarse [Dresselhaus y Thomas, 2001], aunado a los graves problemas ambientales que conlleva el uso de éstos, tales como la lluvia ácida, el agotamiento del ozono estratosférico y el cambio climático global. Ante esta panorámica, se han propuesto gran variedad de soluciones, entre las más atractivas se encuentran los sistemas de generación de energía a partir del hidrógeno como combustible, ya que tienen la cualidad de presentar un escenario sostenible.

Las principales ventajas que brinda el hidrógeno como combustible son las siguientes:

- Es el elemento más abundante en el universo, en la tierra se encuentra principalmente en forma de agua e hidrocarburos.
- Presenta una alta densidad energética por unidad de masa de $120 \frac{MJ}{kg}$ comparada con el gas natural ($50 \frac{MJ}{kg}$).
- Es un combustible limpio y no es nocivo con el medio ambiente, ya que sólo produce agua y energía en forma de calor.

Sin embargo, el uso de hidrógeno como combustible genera ciertos problemas, entre los cuales se destacan:

- Posee una baja densidad energética por unidad de volumen, con tan solo $10.7 \frac{J}{m^3}$ comparada con el gas natural ($39 \frac{J}{m^3}$), además su licuefacción y presurización es poco costeable.
- No es un combustible primario, por lo cual su producción resulta costosa y compleja.
- Al tratarse de una molécula muy pequeña, es difícil almacenarla por periodos prolongados de tiempo, además es peligroso por su explosividad.

Ante este panorama, la comunidad científica se ha volcado a resolver estos inconvenientes investigando diversas formas de producción y almacenamiento de hidrógeno que sean sustentables y que provean una densidad energética adecuada. Así mismo se está realizando investigación en

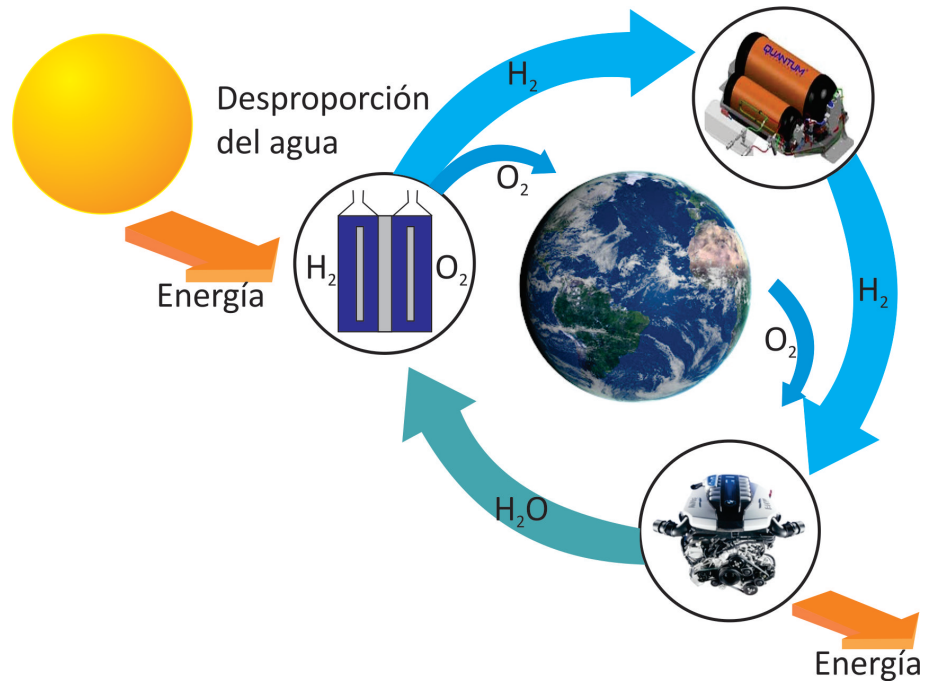


Figura 2-2: Ciclo del hidrógeno solar como combustible.

el desarrollo de nuevos motores o dispositivos en los que el uso de hidrógeno sea más eficiente que en la actualidad, siendo las celdas de combustible los dispositivos que van ganando terreno en esta área [Steele y Heinzl, 2001].

La obtención de hidrógeno a partir del agua, sin importar el proceso que se utilice (electroquímico, fotocatalítico, etc) y su posterior uso como combustible, puede estudiarse mediante el ciclo del hidrógeno como combustible, como se observa en la Figura 2-2, el hidrógeno es obtenido por el método de desproporción fotocatalítica de agua. A pesar de las barreras técnicas mencionadas, se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar una economía a base del hidrógeno, particularmente en cuanto a su uso como fuente de energía móvil [Penner, 2006].

2.1.4. Las celdas de combustible

Como se explicó anteriormente, entre los dispositivos donde mejor se aprovecha el hidrógeno se pueden mencionar las celdas de combustible, las cuales son un tipo de celda electroquímica clásica en las que la energía química de una reacción se convierte directamente en energía

eléctrica.

Una celda electroquímica convencional consta de un par de electrodos sumergidos dentro de una solución iónica. Si la celda se utiliza para suministrar energía eléctrica, recibe el nombre de celda galvánica, mientras que una celda en la que se emplea un suministro externo de energía eléctrica para producir un cambio físico o químico se conoce como celda electrolítica. Ambos tipos se consideran celdas electroquímicas [Moore, 1986].

De manera general, las celdas electroquímicas se pueden clasificar en tres diferentes tipos [Castellan, 1987]:

- **Celdas primarias.** Constan de materiales de alta energía que reaccionan químicamente y producen energía eléctrica. La reacción de esta celda no es reversible y cuando los materiales se consumen, el dispositivo debe ser desechado. Las pilas comunes son un claro ejemplo de este tipo de celdas.
- **Celdas secundarias.** Son dispositivos reversibles en los que después de proporcionar energía, los materiales de alta energía pueden reconstruirse imponiendo una corriente desde una fuente energética exterior en la dirección inversa. La reacción de la celda se invierte y el dispositivo se “recarga”. El ejemplo más importante es la batería de plomo para almacenamiento utilizada en los automóviles y actualmente las utilizadas en prácticamente cualquier dispositivo móvil.
- **Celdas de combustible.** La celda de combustible, al igual que la celda primaria, utiliza materiales de alta energía para producir potencia. Difiere de ésta en que se diseña para que acepte una alimentación continua de combustible el cual es, generalmente carbono o hidrocarburos, además de hidrógeno.

Las celdas de combustible son de varios tipos y se diferencian entre sí por el combustible con el que funcionan, el electrolito que utilizan y la temperatura a la cual operan. El combustible con el cual funcionan las celdas es predominantemente el hidrógeno.

De acuerdo con esta clasificación, las celdas de combustible a base de hidrógeno se construyen con distintos materiales y operan a distintas temperaturas, aunque la reacción química siempre es la misma, la de oxidación de hidrógeno. Algunos tipos de celdas son adecuadas sólo para

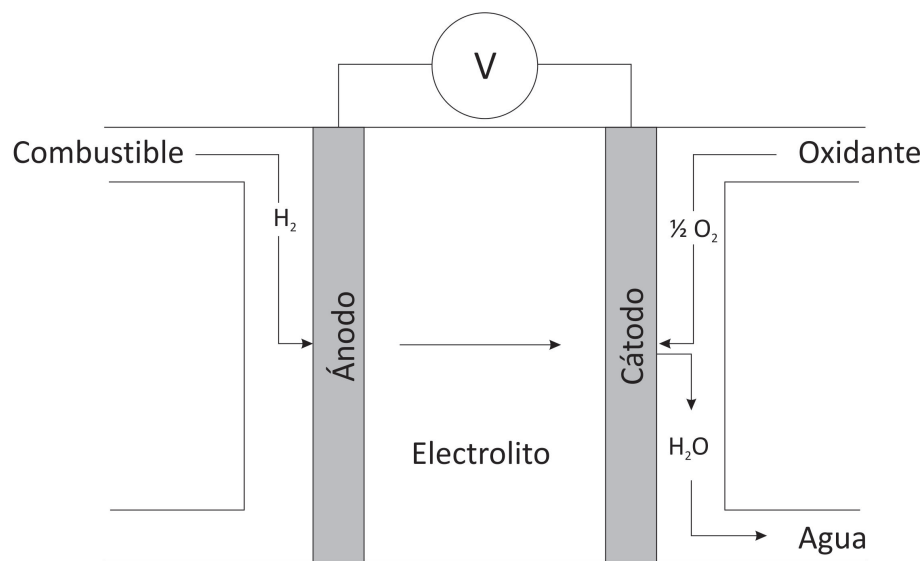


Figura 2-3: Representación esquemática de una celda de combustible.

ciertas aplicaciones, ya que bajo otras condiciones puede que éstas no alcancen la eficiencia deseada.

Las aplicaciones más extensas de las celdas de combustible son en el área de transporte, aplicaciones móviles como sustituto de baterías en videocámaras, computadoras portátiles, telefonía celular, etc. así como para la generación de energía estacionaria y la más conocida hasta el momento, en la industria aeroespacial [Acuña Garrido y Muñoz Yi, 2001].

2.1.5. Producción de hidrógeno.

En la actualidad, se producen alrededor de 41 millones de toneladas de hidrógeno al año a nivel mundial a partir de diversas fuentes [Linares Hurtado y Moratilla Soria, 2007]. Básicamente se produce a partir de hidrocarburos, de la reformación catalítica de gas natural (48 %) y de crudo/naftas (30 %), así como de la gasificación de carbón (18 %). La electrólisis del agua es una forma de obtenerlo y no requiere de hidrocarburos por lo que es muy usada en comparación con otros métodos que están en desarrollo (3.9 %), obteniendo sólo una cantidad mínima (0.1 %) por éstos [Dincer, 2011].

Los usos del hidrógeno se limitan básicamente a la industria química y la petrolera (72 %), en menor proporción a las industrias electrónica (9 %), metalúrgica (8 %), aeroespacial (3 %)

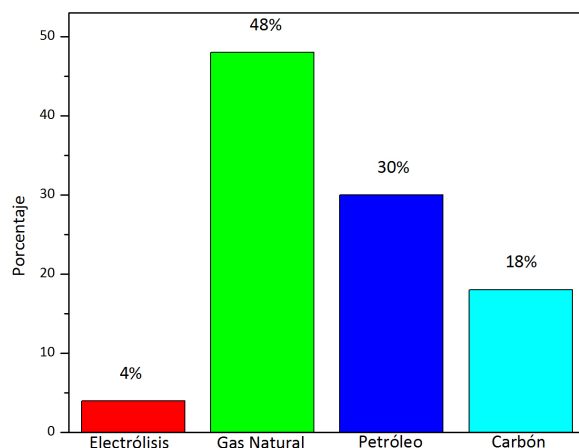


Figura 2-4: Fuentes de producción de hidrógeno.

y otras muy diversas que juntas apenas suman el 8 % del uso de este gas [Linares Hurtado y Moratilla Soria, 2007].

2.1.5.1. Métodos de producción de hidrógeno

Los procesos de producción de hidrógeno son muy variados y actualmente se investigan aquellos en los que no se producen gases con efecto invernadero, llamados métodos verdes. A continuación se citan los métodos más usados en la producción de este gas, tanto los métodos tradicionales como algunos de los llamados métodos verdes:

- Procesos de reformado.** Son los más usados hoy en día y existen varios tipos de reformado, como el reformado con vapor de agua. Éste se puede aplicar a varios hidrocarburos (gas natural, gas LP, hidrocarburos livianos y alcoholes), siendo el más usado el gas natural por su disponibilidad y facilidad de manejo. La reacción principal es entre el metano y el agua, obteniendo monóxido de carbono e hidrógeno:

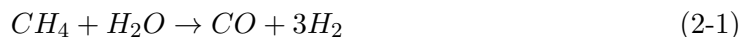


Tabla 2-2: Tipos de celdas de combustible.

Tipo de celda	Electrolito	T de operación electrocatalizador	Aplicaciones
PEM	Membrana de intercambio protónico	Baja 80°C	Generación distribuida, transporte y telefonía celular
PAFC	Ácido fosfórico	Baja 200°C	Generación distribuida, cogeneración y transporte
PEFC ó PEMFC	Polimérico	Baja 200°C	Generación distribuida
AFC	Alcalino	Alta 400°C	Generación distribuida
MCFC	Carbonatos fundidos	Alta 650°C	Cogeneración y potencia central
SOFC	Óxido sólidos	Alta 1000°C	Generación distribuida y potencia central

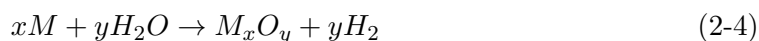
- **Oxidación parcial.** Como el nombre lo indica, consiste en oxidar un hidrocarburo de forma incompleta. Estas reacciones se llevan a cabo con oxígeno puro o tomado del aire en presencia de catalizadores y requiere de temperaturas superiores a los 800°C.



- **Reformado autotérmico.** Es un método en el cual se combina el reformado con vapor de agua y la oxidación parcial, de modo que el calor liberado en la reacción de oxidación sea aprovechado en la fase de reformado.
- **Procesos de pirólisis.** La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible empleado, de la temperatura y presión de operación. Se puede obtener una mezcla gaseosa compuesta por H₂, CO, CO₂ e hidrocarburos ligeros, así como hidrocarburos líquidos y residuos sólidos carbonosos como el coque.
- **Procesos de gasificación.** El proceso de gasificación consiste en una combustión con deficiencia de oxígeno en la que se obtienen CO, CO₂, H₂ y CH₄ en diversas proporciones según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. El oxígeno se limita a un intervalo entre el 10-50 % del estequiométrico y la temperatura de combustión

puede ir de 700 a 1500°C.

- **Termólisis.** Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor procedente de una fuente externa, como la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura. Los procesos de termólisis se pueden clasificar en función de la temperatura de operación, siendo el de la termólisis directa del agua el que requiere una mayor temperatura, superando los 2800°C.
- **Ciclos Termoquímicos.** La producción de hidrógeno mediante este proceso se basa en la descomposición de agua a elevadas temperaturas, mediante una serie de reacciones químicas que permiten su liberación en diferentes etapas del proceso. La descomposición termoquímica de agua requiere emplear sistemas adicionales, implicados generalmente en tres etapas: (i) producción de oxígeno, (ii) producción de hidrógeno y (iii) regeneración de materiales. Una de las desventajas de este tipo de procesos es que necesitan acoplarse a otros sistemas que proporcionen la energía necesaria para iniciar el ciclo de reacciones.
- **Reducción de óxidos metálicos.** La reducción de ciertos óxidos metálicos y la posterior reacción del metal con agua también produce hidrógeno, el proceso se puede representar mediante las siguientes reacciones:



Para este proceso se pueden emplear varios óxidos metálicos, aunque actualmente el que mejor resultados genera es el ZnO, denominándose ciclo Zn/ZnO. La desventaja de este proceso radica en que estas reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas, siendo para el ZnO de 2573°C.

- **Electrólisis del agua.** La electrólisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica, siendo la reacción global como sigue:



Existen dos tipos de electrólisis a nivel industrial que se clasifican de acuerdo a la temperatura de operación del electrocatalizador. Existe la electrólisis de baja temperatura, que se lleva a cabo a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente (25-80°C) y la electrólisis de alta temperatura, que se lleva a cabo a temperaturas cercanas a los 1000°C. La diferencia entre éstas técnicas radica en el consumo de energía eléctrica usada en la descomposición de agua, ya que al aumentar la temperatura, el consumo de energía eléctrica es menor, pero en algunos casos no es conveniente el uso de energía externa.

- **Procesos de fermentación.** Una gran alternativa para obtener hidrógeno a partir de la biomasa son las técnicas de fermentación, que pueden ser del tipo alcohólica o de tipo anaerobia. La fermentación alcohólica consiste en obtener etanol a partir de los hidratos de carbono contenidos en plantas por vía de la fermentación y posterior reformado con vapor del etanol obtenido. Por otro lado, la fermentación anaerobia es una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce biogás (principalmente compuesto por CH_4 y CO_2) y lodos. Este metano puede ser tratado con los métodos de reformado para la producción del hidrógeno.
- **Procesos fotolíticos.** Los procesos fotolíticos emplean luz solar para producir la hidrólisis del agua y pueden ser de naturaleza biológica (fotobiológicos), electroquímica (fotoelectroquímicos) o de procesos de fotocátalisis, consistentes en el uso de materiales semiconductores como fotocatalizadores para la reacción de desproporción de agua.

La mayoría de estos procesos requieren de combustibles fósiles o de un gasto muy elevado de energía, lo cual, para los fines de obtener hidrógeno para usarse como combustible resulta poco práctico. Los procesos fotolíticos son los que han revelado una ventaja con respecto a los demás, en especial la fotocátalisis, aunque quedan muchas cuestiones por resolver para poder producir hidrógeno a gran escala para su uso como un recurso energético tangible por esta vía.

2.2. Fotocatálisis heterogénea

Como se mencionó en el capítulo anterior, entre las distintas posibilidades de producción de hidrógeno que se han estudiado está la descomposición fotocatalítica de agua mediante el uso

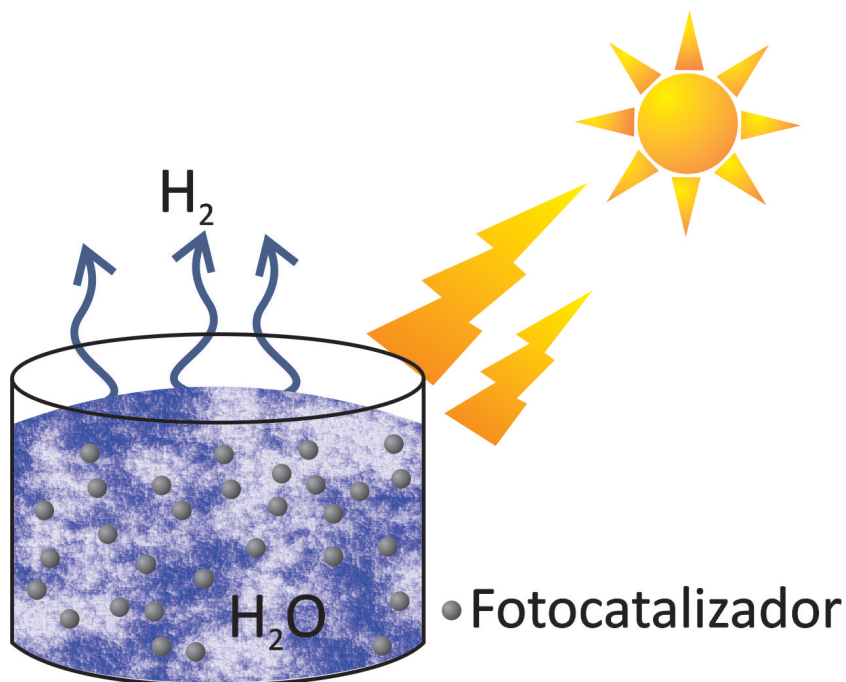
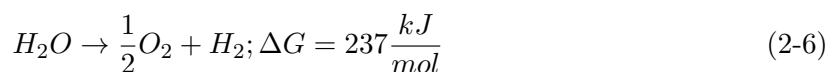


Figura 2-5: Producción fotocatalítica de hidrógeno con luz visible.

de semiconductores como catalizadores, ya que para llevar a cabo la reacción solo se requiere energía radiante, como la del sol.



A continuación se describe el proceso mediante el cual se obtiene hidrógeno a partir del agua utilizando la luz solar como energía: un haz de radiación electromagnética incide directamente en las partículas del fotocatalizador que se encuentra disperso en el agua para llevar a cabo la reacción de desproporción del agua y así obtener el hidrógeno deseado (Figura 2-5). La fotocatalisis es considerada como un tipo de fotosíntesis artificial y es similar a las reacciones de foto-oxidación de contaminantes orgánicos, ya que éstas son reacciones foto-inducidas.

2.2.1. Introducción

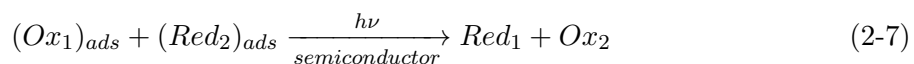
La palabra “fotocatálisis” proviene del griego: el prefijo “fotos” (photos: luz) y la palabra “catálisis” (katalyo: separar, descomponer); aunque la palabra “catálisis” tiene diversos signifi-

cados, siendo el más usado aquel que describe a la catálisis como proceso de modificar la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química. Aunque no hay un acuerdo en la comunidad científica de esta definición, el término puede ser usado en general para describir un proceso en el que la luz se utiliza para activar una sustancia que modifica la rapidez de una reacción química sin involucrar una transformación del material en sí. Las reacciones fotocatalíticas pueden ser en fase homogénea o heterogénea, pero la fotocatalisis heterogénea ha sido mucho más estudiada recientemente, debido a su uso potencial en una variedad de aplicaciones medioambientales y de índole energético, así como en la síntesis orgánica [Kondarides].

Los semiconductores son utilizados frecuentemente como fotocatalizadores ya que presentan una combinación favorable en su estructura electrónica, propiedades de absorción de luz, características de transporte de carga y tiempo de vida del estado excitado. Un semiconductor se define como un aislante en su estado fundamental debido a que la banda de valencia y la de conducción se encuentran separadas por una banda de energía prohibida, también llamada brecha. Para realizar transferencia de electrones entre estas bandas se requiere de una cantidad apreciable de energía, aunque mucho menor que en los aislantes.

En los semiconductores fotocatalíticos, la excitación de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción puede ser generada por la absorción de un fotón con energía suficiente o superior a la energía de la brecha. Este proceso genera la formación del par hueco-electrón, donde se llevan a cabo las reacciones redox del agua. La transferencia de electrones en la interfase es posiblemente el paso crítico de los procesos fotocatalíticos y su eficiencia determina la capacidad de un semiconductor como fotocatalizador para determinada reacción.

El esquema general de una reacción fotocatalítica mediada por semiconductores es a menudo descrito por la siguiente ecuación:



En donde $(Ox_1)_{ads}$ se refiere a la especie 1 adsorbida en la superficie del catalizador en su forma oxidante, $(Red_2)_{ads}$ a la especie 2 adsorbida en la superficie en forma reductora, mientras que Red_1 es la especie 1 en su forma oxidada y Ox_2 es la especie 2 en su forma reducida.

En contraste con las reacciones catalíticas convencionales, que generalmente requieren de altas

presiones y/o temperaturas, la fotocatalisis se lleva a cabo a condiciones relativamente suaves, requiriendo poca energía, particularmente si la reacción es activada por luz [Kondarides].

Respecto a los materiales fotocatalíticos, se han investigado una gran variedad, principalmente óxidos y calcogenuros metálicos. En general, los semiconductores con una brecha grande como puede ser el óxido de titanio (TiO_2), son mejores fotocatalizadores que aquellos materiales con una brecha pequeña como el sulfuro de cadmio (CdS), debido a la mayor energía libre de los portadores de carga fotogenerados en los primeros mencionados. Sin embargo, los semiconductores con una brecha pequeña se adaptan mejor al espectro solar, lo que les da cierta ventaja respecto a los otros materiales en función del posible uso.

Una de las principales líneas de investigación se centra en la obtención de nuevos materiales fotocatalíticos, así como en el estudio de la estructura y reactividad de dichos compuestos para la obtención de hidrógeno a partir del agua. Estos materiales presentan algunas propiedades que los hacen buenos candidatos como fotocatalizadores. Esto se refleja en el mecanismo general de la producción de hidrógeno a partir del agua. Antes de revisar el mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea es necesario entender los conceptos básicos de la teoría de bandas de los sólidos y en especial en los semiconductores.

2.2.2. Estructura electrónica de semiconductores

Los semiconductores se clasifican generalmente por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente, con valores que estan comprendidos entre 10^{-2} y 10^9 ohm-cm y dependen fuertemente de la temperatura. En el cero absoluto (0 K) un cristal perfecto de la mayoría de los semiconductores será un aislante si definimos arbitrariamente el aislante como el que tiene una resistividad superior a 10^{14} ohm-cm [Kittel, 1995].

2.2.2.1. La teoría de bandas

Las características electrónicas de los conductores, semiconductores y aislantes pueden ser descritas de acuerdo con la teoría de bandas. En un átomo individual, los electrones poseen una energía correspondiente al nivel energético donde se encuentren y la teoría cuántica establece que estos niveles energéticos se encuentran cuantizados, es decir, entre un estado energético y

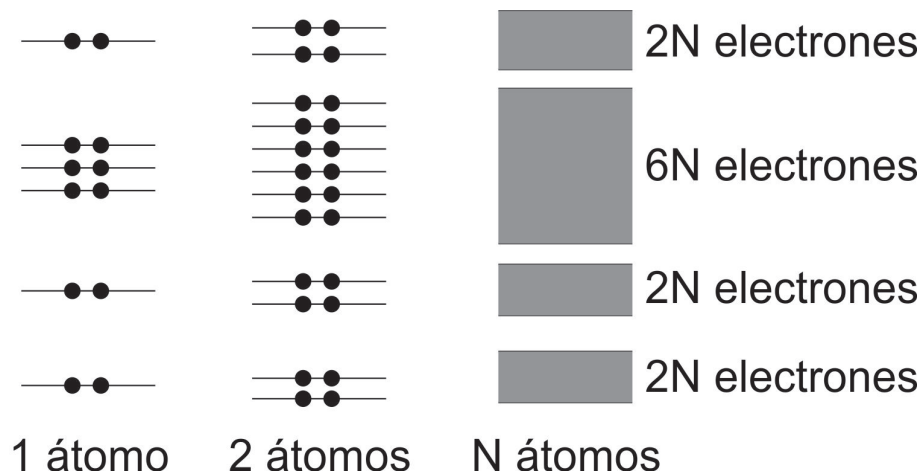


Figura 2-6: Los niveles de energía se ensanchan en bandas conforme se incrementa el número de electrones agrupados, para un átomo hipotético con configuración electrónica s^2 .

el siguiente no es posible alojar un electrón. En un sólido, la situación se vuelve más compleja debido a que los átomos están densamente agrupados, e influyen sobre los átomos vecinos de manera significativa. Como ejemplo, los 11 electrones en un átomo neutro de sodio (Na) ocupan cada uno un nivel específico de energía. Cuando los átomos forman parte de un sólido, interactúan entre sí y los electrones tienen energías ligeramente diferentes ya que, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. Cuando un cristal contiene una mol de átomos, hay tantos estados cuánticos que se fusionan creando un estado “continuo” de energías que forma bandas de energías permitidas.

Cada una de estas bandas tiene una energía diferente y los electrones las van llenando progresivamente de la energía más baja a la más alta, de acuerdo al principio de construcción progresiva y al principio de exclusión de Pauli. La banda de mayor energía que se encuentra ocupada por los electrones es llamada banda de valencia (por sus siglas en inglés, VB valence band) y es el análogo en el caso de sistemas discretos, al orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) en las moléculas. La banda superior es conocida como la banda de conducción (CB, conduction band) y es el análogo al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) en las moléculas. Las bandas de conducción y de valencia se encuentran separadas por una brecha de energía, llamada banda prohibida (E_{bg}).

El que un sólido sea aislante, conductor o semiconductor es determinado por la estructura

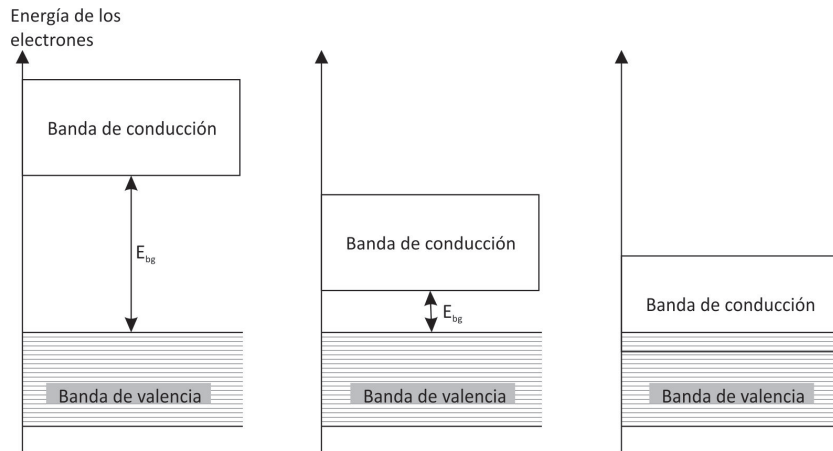


Figura 2-7: Representación esquemática de las bandas de energía en los sólidos para un aislante, un semiconductor y un conductor, respectivamente.

de las bandas de energía, y el arreglo de los electrones con respecto a estas bandas. En los metales, la banda de valencia y la de conducción se encuentran traslapadas y los electrones pueden ser llevados de una a otra fácilmente. Por otro lado, si una banda llena de electrones está suficientemente separada de una banda conductora por una región de energías prohibidas, el sólido será un aislante, ya que es energéticamente difícil colocar electrones en la banda de conducción. Finalmente, en un semiconductor la brecha es pequeña (generalmente inferior a 4 eV [Gamboa Zuñiga *et al.*, 1989]) y algunos electrones pueden adquirir suficiente energía para saltar esta banda y llegar a la banda de conducción. Una energía relativamente pequeña (electromotriz o térmica) es suficiente para transferir a los electrones de la banda de valencia a través del hueco de energía a la banda de conducción [Acosta *et al.*, 1975].

2.2.2.2. Tipos de semiconductores

Los semiconductores se clasifican principalmente en dos categorías: intrínsecos y extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquel que presenta muy pocas o nulas impurezas y estas no afectan su comportamiento eléctrico, por ejemplo los semiconductores elementales como el silicio (Si) y el germanio (Ge) y los compuestos tales como antimoniuro de indio (InSb), el arseniuro de galio (GaAs), etc.

A temperaturas bajas, próximas al cero absoluto (0 K) los electrones se encuentran saturados

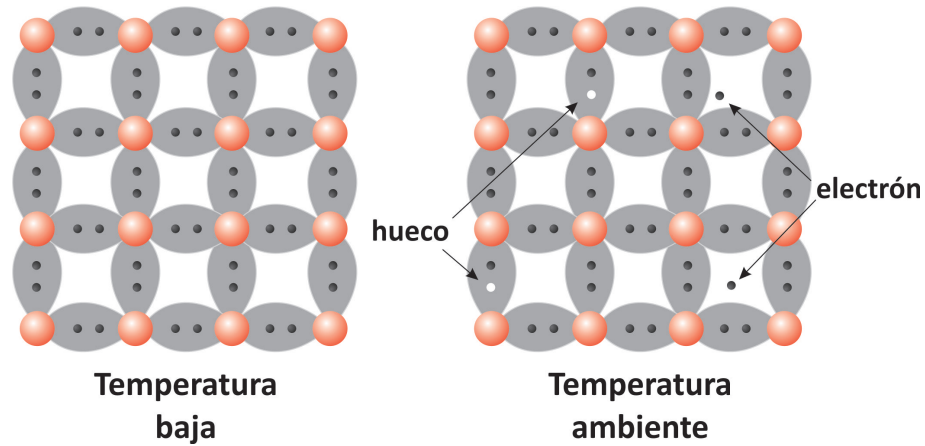


Figura 2-8: Representación bidimensional de la estructura del silicio. Se puede apreciar que a baja temperatura todos los electrones se encuentran enlazados y a temperatura ambiente ya existen huecos y electrones libres.

en la banda de menor energía, por lo que la banda de valencia se encuentra totalmente ocupada y la banda de conducción vacía. Sin embargo, a temperaturas superiores, debido a excitaciones térmicas, algunos de los electrones de la banda de valencia pueden promoverse a la banda de conducción, dejando un estado desocupado en la banda de valencia, que se puede ver como una carga positiva, llamada hueco (h^+), los electrones en la banda de conducción y los huecos generados son llamados portadores de carga intrínsecos. En los semiconductores intrínsecos, por cada electrón localizado en la banda de conducción existe un hueco en la banda de valencia, por lo tanto la concentración de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración de huecos en la banda de valencia, denominada concentración de portadores de carga (n_i).

Un semiconductor extrínseco se puede formar añadiendo impurezas de manera controlada a un semiconductor intrínseco, en un proceso llamado dopaje. Con el dopaje de los materiales se obtiene un cambio en la concentración de los portadores de carga que depende de la naturaleza del átomo dopante y el semiconductor permanece eléctricamente neutro. Las impurezas añadidas pueden ser de diferente naturaleza, las que contribuyen con electrones a la banda de conducción, llamadas impurezas donantes o simplemente donantes y aquellas que quitan un electrón del semiconductor (o forman un hueco), llamadas impurezasceptoras o sencillamenteceptoras.

Un semiconductor dopado con donantes es llamado semiconductor tipo n (negativo) y ejemplo

de estos es el silicio cuando contiene impurezas de un elemento de la familia 15 como arsénico (As), fósforo (P) o antimonio (Sb). En estos materiales, cada átomo dopante contribuye con un electrón adicional a la estructura cristalina y el semiconductor aumenta su conductividad eléctrica. Cuando el dopante es un aceptor, por ejemplo un elemento de la familia 13 como boro (B), aluminio (Al), indio (In) o galio (Ga), se le conoce como semiconductor tipo p (positivo) y cada átomo de impureza tiene un electrón menos que el silicio, creando en la estructura una vacante electrónica (hueco) que afecta a las propiedades de conducción del material.

En los semiconductores tipo n, los electrones son los portadores mayoritarios y la concentración de electrones es igual a la de donantes, los huecos son portadores minoritarios. En los semiconductores tipo p sucede lo inverso, los huecos son los portadores mayoritarios, aunque su concentración sigue siendo igual a la de los aceptores [Albella y Martínez-Duart, 1996].

2.2.2.3. Nivel de Fermi

Se define el **nivel de Fermi** (ϵ_F) como la energía correspondiente al estado de mayor energía ocupado en el estado fundamental de un sistema de N electrones en el modelo de electrones libres, válido únicamente para metales.

Los electrones en un sólido se distribuyen en los estados de energía disponibles, siguiendo la distribución de Fermi-Dirac, que describe la probabilidad de que un estado cuántico con energía ϵ esté ocupado en un gas de electrones en equilibrio térmico:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{[(\epsilon-\mu)/k_B T]} + 1} \quad (2-8)$$

La magnitud μ (el potencial químico) es una función de la temperatura. En el cero absoluto $\mu = \epsilon_F$, puesto que en el límite cuando $T \rightarrow 0$ la función $f(\epsilon)$ varía de forma más discontinua desde el valor de 1 (lleno) al valor 0 (vacío) para $\epsilon = \epsilon_F = \mu$. A todas las temperaturas $f(\epsilon)$ es igual a $\frac{1}{2}$ cuando $\epsilon = \mu$. En el cero absoluto el potencial químico (μ) corresponde con la energía de Fermi, definida como la energía de la banda llena de mayor energía en el cero absoluto [Kittel, 1995].

Aproximando el comportamiento de los semiconductores al modelo de electrones libres, el

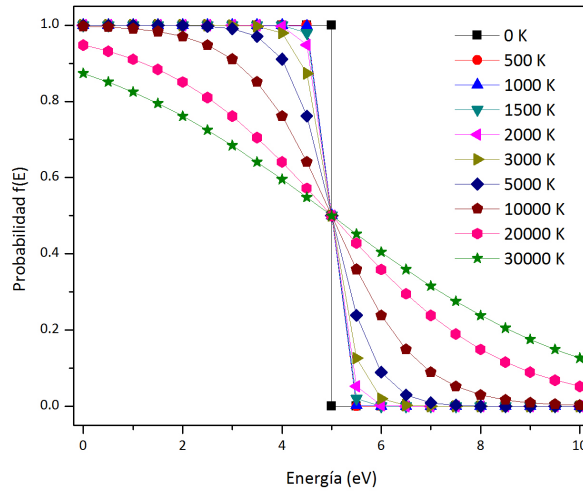


Figura 2-9: Distribución de Fermi-Dirac para distintas temperaturas.

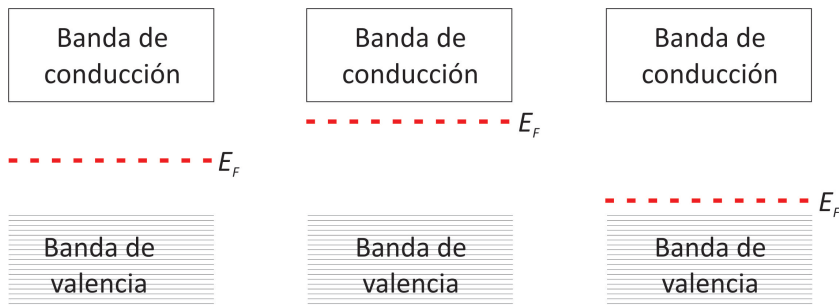


Figura 2-10: Posición del nivel de Fermi relativo a las bandas de conducción (CB) y de valencia (VB) para un semiconductor intrínseco, en uno tipo-n y uno tipo-p, respectivamente.

nivel de Fermi se encuentra definido por el potencial químico (μ). Para los semiconductores intrínsecos el nivel de Fermi se localiza justo en medio de la banda de valencia y la de conducción, en la región de bandas prohibidas y representa la probabilidad de encontrar un portador de carga en cualquiera de las dos bandas. Al dopar un semiconductor con impurezas donantes, la probabilidad de encontrar electrones débilmente ligados aumenta y por lo tanto el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción. Lo contrario pasa al dopar con impurezasceptoras, el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de valencia [Kondarides].

La concentración de electrones en la banda de conducción (n) y de huecos en la banda de valencia (p) es función del nivel de Fermi del semiconductor y de la energía de cada banda

respectivamente, quedando, para la concentración de electrones:

$$n = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{(\mu - E_c)/k_B T} \quad (2-9)$$

Y para la concentración de huecos en la banda de valencia:

$$p = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{(E_v - \mu)/k_B T} \quad (2-10)$$

Donde m_e y m_h son las masas efectivas del electrón y del hueco respectivamente; k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38062 \times 10^{-23}$ J/K); T es la temperatura absoluta (K); \hbar es la constante de Planck normalizada ($\hbar = h/2\pi = 1.05459 \times 10^{-34}$ Js); E_v es la energía del borde superior de la banda de valencia; E_c es la energía del borde inferior de la banda de conducción y μ el potencial químico.

Si se multiplican entre sí estas expresiones correspondientes a n y a p para obtener la relación de equilibrio, con la banda prohibida $E_{bg} = E_c - E_v$ obtenemos:

$$np = n_i^2 = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{\frac{3}{2}} e^{(-E_{BG}/k_B T)} \quad (2-11)$$

Al aplicar la raíz cuadrada a toda la ecuación obtenemos la relación de portadores en un semiconductor sin involucrar el nivel de Fermi, es una expresión de la ley de acción de masas y solo tenemos que conocer el ancho de la banda prohibida.

$$n_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e m_h)^{\frac{3}{4}} e^{(-E_{BG}/2k_B T)} \quad (2-12)$$

2.2.2.4. Absorción de fotones por semiconductores

Los semiconductores son capaces de absorber fotones y cuando la energía del fotón es mayor que el valor de la brecha energética (umbral de fotoexcitación) en un proceso directo, se produce una excitación de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia, formándose así el par hueco-electrón. En un proceso indirecto el fotón puede ser de menor energía que el valor de la banda prohibida. Un electrón y un hueco pueden ligarse por la interacción tipo Coulomb.

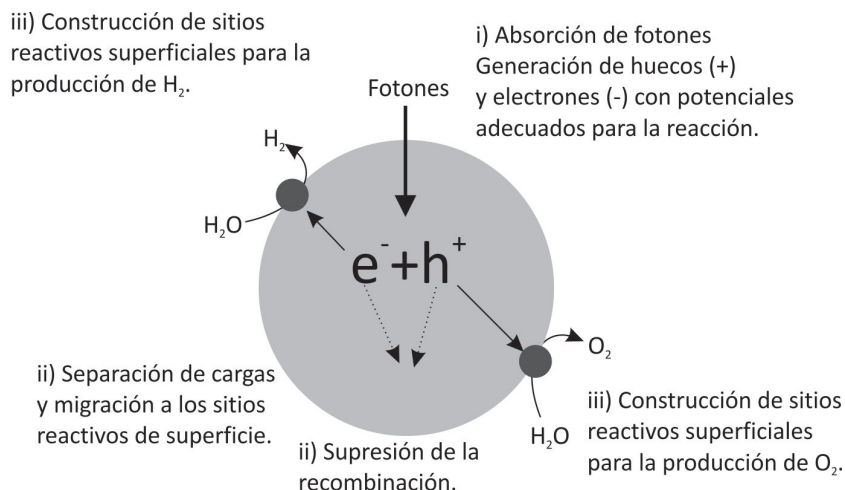


Figura 2-11: Procedimiento general de la producción fotocatalítica de hidrógeno.

2.2.3. Mecanismo fundamental de la producción fotocatalítica de hidrógeno

La producción fotocatalítica de hidrógeno fue descubierta por Honda y Fujishima [Chen *et al.*, 2010; Kudo y Miseki, 2009] a principios de la década de los 70's utilizando celdas fotoelectroquímicas con electrodos hechos a base de materiales semiconductores. Basado en este concepto Bard realizó el diseño de un sistema fotocatalítico utilizando partículas o polvos semiconductores como fotocatalizadores [Bard, 2001].

El procedimiento general de producción de hidrógeno con fotocatalizadores semiconductores es descrito por Kudo y Miseky [Kudo y Miseki, 2009] en 3 pasos que se describen a continuación:

- **I.** La absorción de fotones para la formación del par hueco-electrón. Los electrones y huecos formados en las bandas de conducción y valencia, causan reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Las moléculas de agua son reducidas por los electrones para formar el H_2 y oxidadas para formar el O_2 de la reacción de desproporción del agua.
- **II.** Separación de las cargas y migración de los portadores de carga foto-generados. La estructura cristalina, la cristalinidad y el tamaño de partícula afectan fuertemente en este paso. Los defectos cristalinos funcionan como centros de captura y recombinación del par

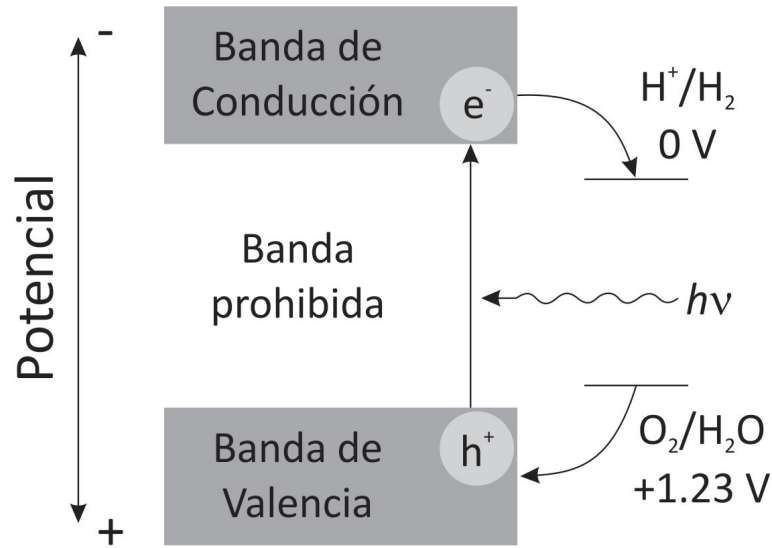


Figura 2-12: Principio básico de la reacción de desproporción de agua usando un semiconductor como fotocatalizador.

hueco-electrón, lo que disminuye la actividad fotocatalítica.

- **III.** El último paso son las reacciones superficiales. Los puntos importantes en este paso son la cantidad de sitios activos y el área superficial del sólido. También es de tomar en cuenta si los portadores de carga tienen el potencial termodinámico suficiente para la reacción o si existe recombinación de estos.

Existen varios puntos importantes a tratar sobre los materiales fotocatalíticos y su funcionamiento. El primero de ellos es que las bandas deben tener una energía específica. El nivel inferior de la banda de conducción debe ser menor que el potencial redox del par H^+/H_2 (0 V referido al electrodo normal de hidrógeno, 0 V vs ENH), mientras que el nivel superior de la banda de valencia debe ser mayor al potencial del par $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.23 V vs ENH). Por lo tanto el valor teórico del ancho de la brecha del semiconductor para la reacción de desproporción de agua es 1.23 eV, que corresponde a una radiación con longitud de onda de 1100 nm. Esta relación la podemos describir de manera sencilla mediante la siguiente ecuación para la radiación electromagnética:

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{hc}{E_{BG}} \quad (2-13)$$

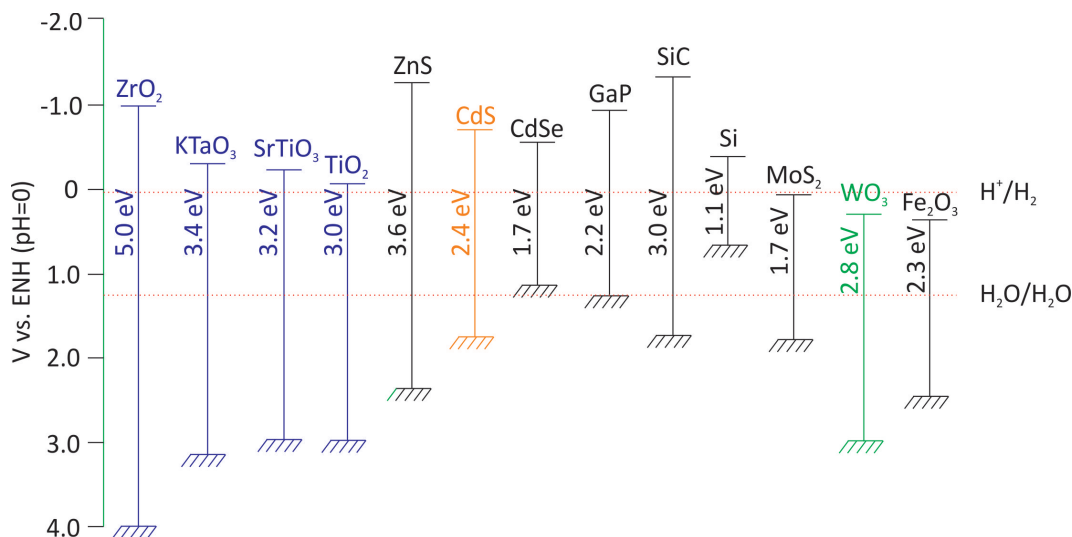


Figura 2-13: Niveles de bandas de diferentes semiconductores.

En la Figura 2-13 se muestran los valores energéticos de las bandas de valencia y de conducción para algunos semiconductores. Estos niveles generalmente se desplazan en óxidos semiconductores a razón de -0.059 V por unidad de pH modificado [Kudo y Miseki, 2009]. Se puede observar que ZrO_2 , KTaO_3 , SrTiO_3 y TiO_2 poseen una estructura de bandas adecuada para la reacción de desproporción del agua y son más efectivos cuando se modifican con co-catalizadores. Por otro lado existen materiales como el CdS , que parece tener niveles adecuados en las bandas para la desproporción del agua pero no se lleva a cabo la reacción. Eso se debe a que los iones S^{2-} del CdS son oxidados más rápido que el H_2O por los huecos foto-generados, este efecto es llamado foto-corrosión.

2.2.4. Construcción de materiales fotocatalíticos

La investigación en la fotocatálisis se ha centrado en la búsqueda de nuevos materiales fotocatalíticos modificando los elementos que los constituyen. Existen cuatro grupos de elementos que sirven en la construcción de estos materiales, que se muestran en la Figura 2-14; los elementos señalados como (i) son útiles tanto en la construcción de la estructura cristalina como la estructura de bandas necesarias para la fotocatálisis, mientras que los señalados como (ii) sirven para sintetizar materiales que adoptan solamente la estructura cristalina adecuada, el

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rd

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

- i)

			}	iones d^0 iones d^{10} no metales	Estructura cristalina y nivel de las bandas
--	--	--	---	---	---
- ii)

	Estructura cristalina, no estructura de bandas
--	--
- iii)

	Formación de impurezas como dopantes
--	--------------------------------------
- iv)

	Acción co-catalítica
--	----------------------

Figura 2-14: Elementos para la construcción de materiales fotocatalíticos.

grupo señalado como (iii) sirve para generar niveles de impurezas como dopantes y por último, los elementos agrupados como (iv) pueden ser usados como co-catalizadores.

La mayoría de los óxidos, sulfuros y nitruros metálicos que son fotocatalizadores consisten de cationes metálicos con configuraciones electrónicas d^0 y d^{10} . Las bandas de conducción para fotocatalizadores de óxidos metálicos que presentan esta configuración se componen generalmente de los orbitales d y orbitales s, mientras que sus bandas de valencia consisten en los orbitales 2p del oxígeno (O). Las bandas de valencia de los sulfuros y nitruros metálicos se componen generalmente de los orbitales 3p del azufre (S) y de los 2p del nitrógeno (N). También pueden formar bandas de valencia adecuadas en los catalizadores de óxidos y sulfuros metálicos los orbitales 3d del cobre (Cu) en Cu^+ , 4d de la plata (Ag) como Ag^+ , 6s del plomo (Pb) en Pb^{2+} y del bismuto (Bi) en Bi^{3+} , así como el orbital 5s del estaño (Sn) en Sn^{2+} .

Los elementos alcalinos, alcalinotérreos y algunos lantánidos no contribuyen directamente a la formación de bandas adecuadas y solo ayudan en la construcción de la estructura cristalina adecuada en compuestos con estructura tipo perovskita, que es la estructura más común de los fotocatalizadores junto con la estructura de tipo pirocloro [Kudo y Miseki, 2009].

Algunos cationes metálicos con orbitales d parcialmente llenos como el Cr^{3+} , Ni^{2+} y el Rh^{3+} forman niveles de impurezas dentro de la brecha cuando ocupan el lugar de los cationes metálicos originales. Así mismo, trabajan como centros de recombinación entre los electrones (e^-) foto-generados y los huecos (h^+) además de tener un papel importante en la respuesta a la luz visible.

Por último, algunos metales de transición y los óxidos de metales nobles (Pt, Rh y Au), NiO y RuO_2 funcionan como co-catalizadores para una adecuada generación del H_2 . El Au, NiO y RuO_2 son adecuados cuando la reacción inversa (formación de agua) es difícil que se lleve a cabo [Kudo y Miseki, 2009].

2.2.4.1. Reactivos de sacrificio

Los reactivos de sacrificio se usan a menudo en fotocatalisis para evaluar la actividad fotocatalítica de un catalizador y favorecer la formación de alguno de los productos. Cuando se produce la reacción en solución acuosa incluyendo una especie reductora, también conocida como donadora electrónica o captadora de huecos como metanol o iones sulfuro, los huecos fotogenerados oxidan de manera irreversible al agente reductor en lugar de oxidar al agua y enriquece el fotocatalizador con electrones y la producción de H_2 es mayor que sin el agente de sacrificio. Al realizar la reacción en solución acuosa con un agente oxidante (donante de huecos o captador electrónico) se lleva a cabo la reacción promoviendo la producción de O_2 . Existen diversos compuestos usados como reactivos de sacrificio, entre los más comunes para la promoción de hidrógeno están el metanol [Kawaii y Sakata, 1980], etanol [Lu *et al.*, 2011], EDTA [Primo *et al.*, 2012], acetonitrilo [Kung *et al.*, 2013], trietanolamina [Gärtner *et al.*, 2009] y sulfuro de sodio [Wang *et al.*, 2010]; mientras que para promover la evolución de oxígeno se utilizan compuestos que contengan iones Ag^+ [Maeda *et al.*, 2008] y Fe^{3+} [Navarro *et al.*, 2009].

2.3. La halloysita

2.3.1. Introducción

La halloysita fue descrita por primera vez por Berthier en 1826 como un mineral arcilloso dioctaédrico que pertenece a la clase de los filosilicatos arcillosos, específicamente al grupo de la caolinita, su fórmula química es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este mineral se forma por la erosión o alteración hidrotermal de vidrio volcánico y diversos aluminosilicatos. Se encuentra involucrada en varios procesos geológicos, como en la alteración de las rocas basálticas y en las fisuras de depósitos hidrotermalmente alterados de monzonitas; es derivada de los feldespatos, cloritas y micas en riolitas, granitos, ceniza volcánica, tobas y piedra pómez; también se encuentra en pegmatitas graníticas, bauxitas o lateritas, así como en algunas arcillas marinas y glaciares [Joussein *et al.*, 2005].

2.3.2. Cristalografía

Los sólidos cristalinos se caracterizan por los átomos que los forman, ya que generalmente se distribuyen en formas tridimensionales ordenadas que definen su estructura cristalina. En cada cristal se pueden definir unidades estructurales equivalentes que mediante repeticiones a lo largo del espacio generan el cristal completo. Estas unidades estructurales reciben el nombre de celdas unitarias y están definidas mediante 3 **vectores base**, los cuales deben ser linealmente independientes y son descritos por la magnitud y el ángulo que forman entre ellos dando lugar a la simetría de la red, como se muestra en la Figura 2-15.

Los parámetros **a**, **b** y **c**, así como los ángulos α , β y γ asociados se conocen como los parámetros de red. El conjunto de vectores base debe cumplir la condición de que un vector **r** dirigido a cualquier punto de la red pueda expresarse en términos de múltiplos enteros de estos vectores de acuerdo a:

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (2-14)$$

Donde h, k y l son enteros positivos o negativos.

En 3 dimensiones, existen 7 tipos de celdas unitarias que dan lugar a los 7 sistemas cristalinos (Figura 2-16). Existen además 14 posibles combinaciones entre los 7 sistemas cristalinos y los

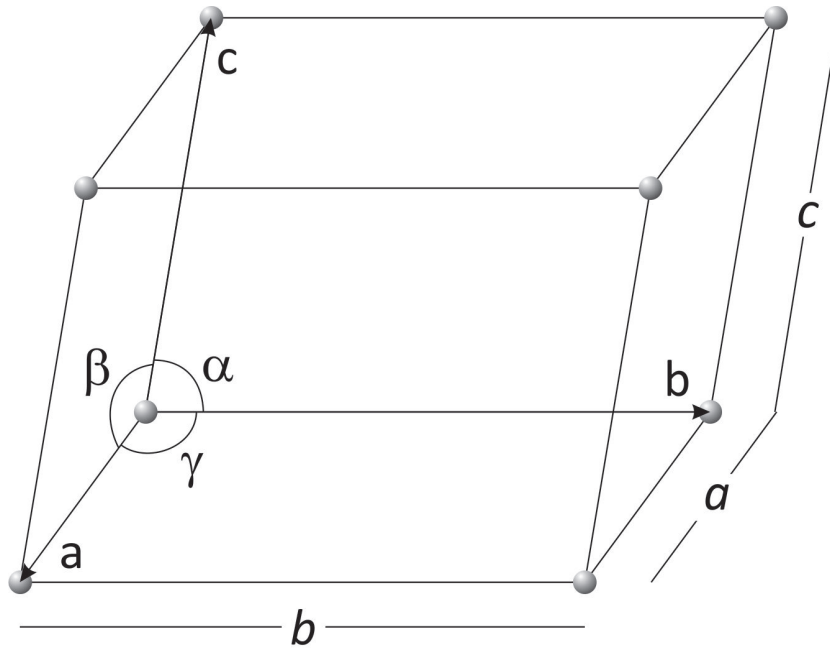


Figura 2-15: Vectores base y ángulos asociados a la celda elemental o celda unitaria.

diferentes puntos de red que son conocidas como las redes de Bravais.

Dentro de un cristal se pueden realizar operaciones matemáticas que nos dan como resultado cambios en la imagen del cristal, dichas operaciones son llamadas de simetría. Los elementos de simetría de un cristal son 32, conocidos como los grupos puntuales. Existen 6 operaciones o elementos de simetría que son:

- Reflexión en un plano.
- Rotación sobre un eje.
- Inversión a través de un centro de simetría.
- Rotación inversón.
- Eje helicoidal.
- Plano de deslizamiento.

Si combinamos las 14 redes de Bravais con los 32 grupos puntuales obtenemos los 230 grupos espaciales que las estructuras cristalinas pueden adoptar en un espacio de 3 dimensiones. Todos

ellos están reportados en las Tablas Internacionales de Cristalografía, International Tables for Crystallography [Smart y Moore, 2007].

Los símbolos de los grupos puntuales indican los principales elementos de simetría que existen en las figuras finitas, tales como los poliedros. La nomenclatura cristalográfica consiste en indicar primero los ejes de rotación de mayor a menor orden y, en su caso, los posibles planos perpendiculares. Existen dos tipos de notación en cristalografía, la de Schoenflies y la de Hermann-Mauguin, también llamada notación internacional [Pico Marín *et al.*, 2007].

- **Notación de Schoenflies.** Consiste de una letra mayúscula característica del grupo puntual, puede ir acompañada de uno o más subíndices, uno de ellos es numérico y el otro es una letra minúscula, si existen ambos se escriben en ese orden. Para un cristal cúbico simple su símbolo correspondiente es O_h .
- **Notación de Hermann-Mauguin o Internacional.** Consta de una letra mayúscula que indica el tipo de red de Bravais, seguido de un conjunto de caracteres que indican elementos de simetría referidos a las direcciones de simetría de la red, estos caracteres pueden incluir una barra diagonal, cuyo denominador es la letra m y en el numerador se coloca un número que hace referencia al orden de un eje de rotación. El símbolo completo para el cubo es $4/m \bar{3} 2/m$ y en notación simplificada es $m\bar{3}m$.

2.3.3. Estructura cristalina de la halloysita

La estructura y composición química de la halloysita es similar a las de la caolinita, dickita o nacrita pero la celda unitaria en la halloysita se encuentra separada por una capa de moléculas de agua intermedia. Su fórmula química es $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ [Guimarães *et al.*, 2009], la estructura de la halloysita se describe mediante una celda unitaria con sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $C1m1(8)$ [Cri, 2012].

La halloysita en capas se encuentra principalmente en dos formas polimórficas, la forma hidratada (con un espaciamiento entre capas de 10-\AA) con la fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ y la forma anhidra (con separación entre capas de 7-\AA) con la misma composición química que la

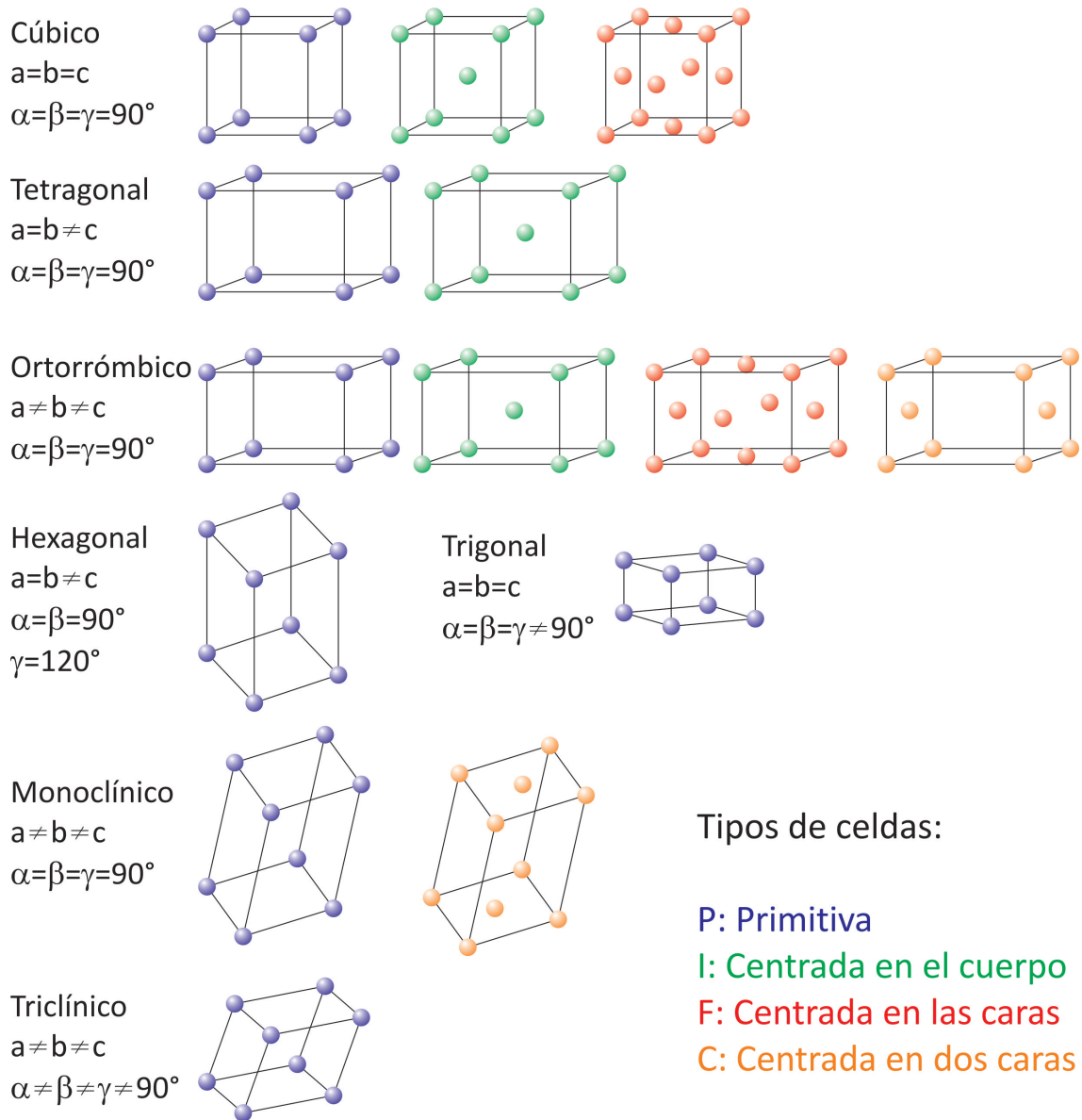


Figura 2-16: Las 14 redes de Bravais en los 7 sistemas cristalinos.

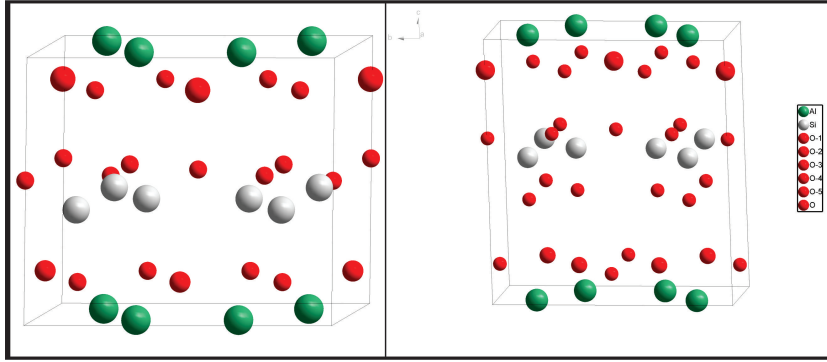


Figura 2-17: Celdas unitarias para la Halloysita 7-Å(izquierda) y Halloysita 10-Å(derecha).

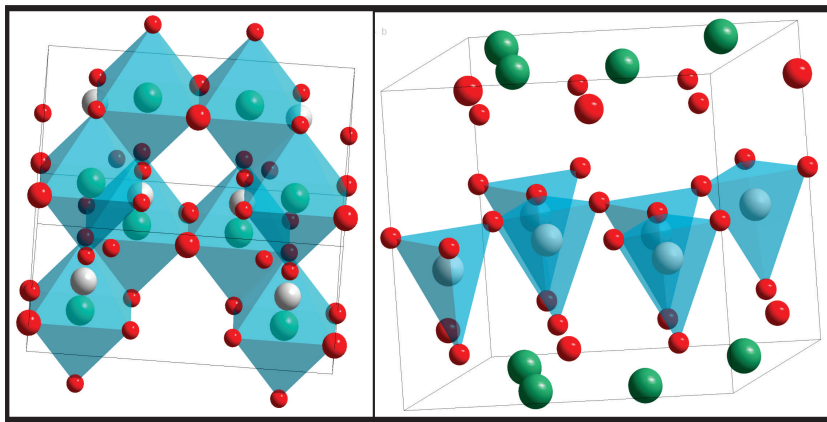


Figura 2-18: Coordinaciones octaédricas del Al (izquierda) y tetraédricas del Si (derecha) en la estructura halloysita.

caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Debido a que el agua entre las capas se encuentra unida débilmente, se puede deshidratar de manera fácil e irreversible para así quedar como la forma anhidra o Halloysita 7-Å [Joussein *et al.*, 2005].

Los parámetros de red **a** y **b** de estas formas polimórficas del mineral 7-Å y 10-Å son muy parecidos $a=5.15 \text{ \AA}$, 5.20 \AA y $b=8.90 \text{ \AA}$, 8.92 \AA respectivamente, mientras que el parámetro que difiere entre ambas es $c=7.57 \text{ \AA}$ para la Halloysita7-Å y $c=10.25 \text{ \AA}$ para la Halloysita10-Å. Podemos observar que en ambas estructuras cristalinas se presentan las características principales del grupo de la caolinita, que son la formación de tetraedros con el catión Si^{4+} en coordinación con el oxígeno y la formación de octaedros del catión Al^{3+} coordinado con los átomos de oxígeno [Dana y Hurlburt, 1960].

2.3.4. Propiedades de la halloysita

Las propiedades de este mineral han despertado gran interés en los últimos años debido a sus propiedades físicas y químicas, éstas se deben principalmente a la gran diversidad de morfologías que puede presentar y a sus propiedades de intercambio iónico que se encuentran estrechamente relacionadas a la morfología del mineral.

2.3.4.1. Morfología

La forma de las partículas de halloysita está relacionada con las condiciones geológicas de formación y de cristalización. Existen dos morfologías predominantes para la halloysita que adoptan la forma esférica y la tubular [Joussein *et al.*, 2005], aunque existen otras muchas formas en las que puede existir, sin embargo estas últimas no son muy comunes [Eswaran, 1972]. La halloysita que adopta la forma esférica es encontrada principalmente en depósitos de cenizas volcánicas o junto con piedra pómez y tiene un tamaño de partícula que va desde $0.05 \mu\text{m}$ hasta $0.50 \mu\text{m}$. La forma tubular es la forma predominante que adopta este mineral y estos tubos pueden adoptar formas muy variadas, ya que pueden ser largos y delgados o cortos y anchos e incluso pueden emerger de otros tubos. Las longitudes de estos tubos pueden variar de $0.02\text{-}30 \mu\text{m}$, mientras que el diámetro puede ser de $0.05\text{-}0.2 \mu\text{m}$ o incluso menor [Joussein *et al.*, 2005].

2.4. Aplicaciones de la halloysita

La halloysita forma parte de los constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos. Esto se debe a que son productos finales de la meteorización de los silicatos hidrolizados.

Estos minerales tienen importantes aplicaciones industriales debido a sus propiedades fisicoquímicas, como son su pequeño tamaño de partícula, la estructura laminar (en el caso de los filosilicatos) y su química superficial, ya que se tiene una superficie cargada y presenta cationes débilmente ligados, por lo tanto tiene una alta capacidad de intercambio catiónico. La halloysita se considera dentro del grupo de las arcillas especiales.

Históricamente, la halloysita se ha empleado en la fabricación de las vajillas de mayor calidad, en la fabricación de porcelana común y en la fabricación de la porcelana china más fina [Wilson, 2003]. En la actualidad se están estudiando una amplia gama de nuevas aplicaciones en áreas muy diversas.

Dentro de estas nuevas aplicaciones en las que se intenta emplear la halloysita, podemos mencionar la liberación controlada de diversas sustancias por los microtubos de halloysita para fabricar materiales que pueden actuar como una cápsula o para almacenar activos tales como aditivos para pinturas y selladores, lubricantes, herbicidas, insecticidas, productos personales y para uso en el hogar, así como cosméticos, fármacos y otro tipo de agentes que necesiten una liberación controlada [Joussein *et al.*, 2005].

En años recientes se han desarrollado nuevas aplicaciones para la halloysita ya sea como carga reforzante en polímeros para nuevas aplicaciones [Deng, 2008] y también se han desarrollado materiales catalíticos a base de halloysita para diversas reacciones, como son la obtención de hidrógeno a partir del amoníaco [Wang *et al.*, 2011a], y las reacciones fotocatalíticas [Wang *et al.*, 2011b]. Debido a esto se seleccionó la halloysita para producir un material fotocatalítico en la reacción de desproporción de agua. Además, la halloysita es usada para estudiar la deposición de nanopartículas metálicas y así estudiar sus propiedades físicas y químicas, además de sus características [Fu, 2005].

Parte II

Experimentación e interpretación de resultados

Capítulo 3

Desarrollo experimental

En este capítulo se presentan los métodos de preparación de los compuestos en los que se ha buscado actividad fotocatalítica, así como los diferentes métodos de caracterización utilizados y las pruebas de reactividad en la reacción de desproporción de agua para la obtención de hidrógeno.

La síntesis se realizó utilizando una halloysita comercial que se encuentra disponible en forma de nanotubos (Aldrich Co., $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este material se impregnó con una sal de níquel y se le realizaron ciertos tratamientos térmicos, que se describen posteriormente, para probar la existencia de actividad fotocatalítica en la reacción de fotólisis del agua bajo radiación UV para la producción de hidrógeno (H_2).

Se prepararon catalizadores con diferente porcentaje en peso de níquel para estudiar cuál de ellos presenta una mayor generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua, además de estudiar la composición, estructura y morfología de la halloysita pura y de los catalizadores sintetizados mediante estudios de microanálisis EDS, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos-X.

3.1. Síntesis de catalizadores por el método de impregnación

Los catalizadores NiO_x /halloysita fueron preparados usando nanotubos de halloysita adquiridos directamente de la compañía Aldrich Co. (Halloysite Nanoclay, con fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

por el método de impregnación con exceso de solución acuosa (impregnación al equilibrio) de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La impregnación de níquel en halloysita se llevó a cabo agregando 3 g del mineral en 50 mL de la solución de nitrato de níquel a diferentes concentraciones y agitando con ultrasonido durante 2 horas, posteriormente se sometió a agitación magnética durante 12 horas [Wang *et al.*, 2011a]. Los catalizadores se secaron durante cuatro horas a una temperatura de 90°C (353-363 K), inmediatamente después fueron calcinados durante 2 horas a 350°C (623 K), después de lo cual se realizó un tratamiento térmico con atmósfera controlada para, inicialmente, reducir las partículas de níquel impregnadas y finalmente re-oxidar parcialmente estas partículas de acuerdo a las siguientes condiciones: la reducción se llevó a cabo a 500°C (773 K) en atmósfera de hidrógeno/argón (H_2/Ar) al 3% mol durante 2 horas seguida de la re-oxidación bajo una atmósfera de oxígeno (O_2) a 200°C (473 K) por 1 hora [Domen *et al.*, 2000]. Se obtuvo al final aproximadamente 2.7 g de cada uno de los catalizadores.

3.2. Caracterización cristalográfica

El estudio estructural de la halloysita y los catalizadores preparados a partir de ésta se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, usando un difractómetro Siemens D-5000 con tubo de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel acoplado al sistema computacional Diffract A. T. , V 3.3. Los patrones de difracción fueron generados en la escala 2θ dentro del intervalo 2 a 90° , con una velocidad de barrido de 0.02° cada 11 segundos con una corriente de trabajo de 35 mA y un voltaje de 30 kV.

La presencia de fases ajenas a la halloysita se estudió de forma cualitativa con apoyo en la información contenida en la base de datos International Centre for Diffraction Data (ICDD PDF2); dicho análisis consistió en comparar los patrones de difracción obtenidos experimentalmente con los reportados para la halloysita en tal base de datos y en la literatura [García García *et al.*, 2009].

3.3. Caracterización morfológica y análisis elemental

Se realizó un análisis elemental tanto del mineral como de los catalizadores sintetizados, dicho análisis se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido de presión variable (SEM, por sus siglas en inglés) JEOL modelo JSM-5900LV que cuenta con un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDS) OXFORD modelo ISIS.

Para obtener las dimensiones de los nanotubos y de los materiales fotocatalíticos, así como la distribución de las partículas de óxido de níquel sobre los nanotubos, se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio JEOL 2010, para obtener imágenes de mayor resolución y así poder diferenciar las partículas de níquel presentes en la halloysita.

3.4. Actividad fotocatalítica

El análisis de reactividad de los catalizadores se llevó a cabo en un reactor de fotoquímica Vichi, con agitador magnético y una lámpara de W de 400 watts de radiación en el intervalo del espectro UV, equipado con una chaqueta de cuarzo para la colocación de la lámpara y así evitar la absorción adicional de fotones por el reactor. A este reactor se le acopló un equipo de espectrometría de masas BELMass, con analizador de cuadrupolo y un detector de copa de Faraday, así como un filamento de óxido de itrio recubierto de iridio para la ionización de las muestras, para el análisis de los compuestos obtenidos y comprobar la formación de H₂ gaseoso en cada uno de los catalizadores, en la Figura 3-1 se muestra la representación esquemática del sistema de reacción.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, con un sistema de refrigeración dentro del reactor (chaqueta) para mantener la temperatura estable, con una solución de 600 mL de H₂O desionizada y 100 mL de metanol (CH₃OH) como reactivo de sacrificio [Kawaii y Sakata, 1980]. En cada una de las mediciones se utilizó aproximadamente 0.5 g de catalizador.

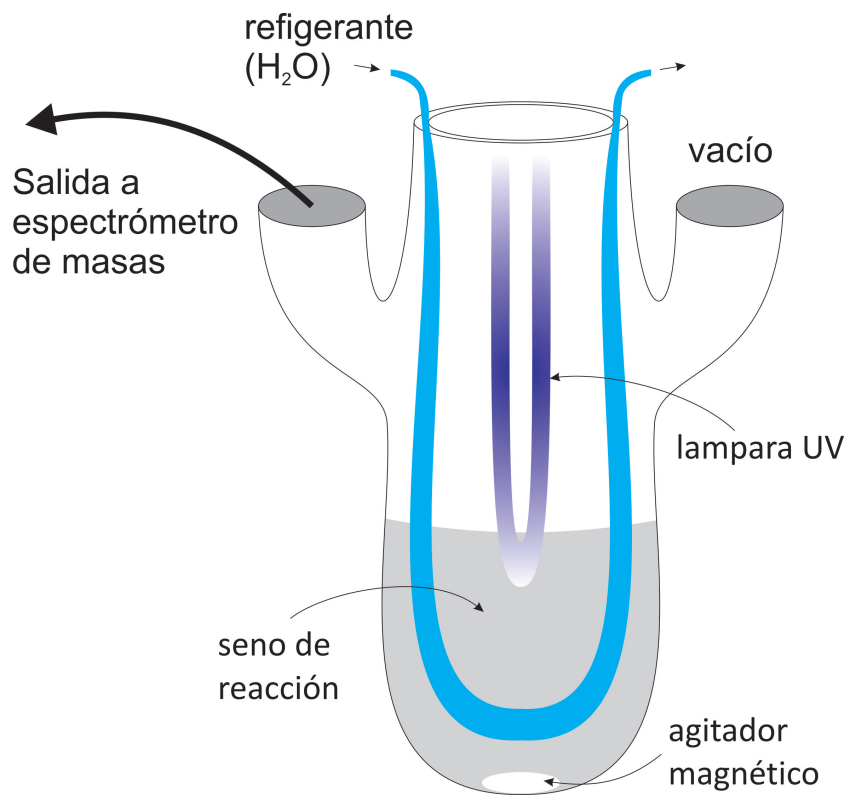


Figura 3-1: Representación esquemática del reactor fotoquímico.

Capítulo 4

Exposición y análisis de resultados

4.1. Síntesis

Se realizó la síntesis de 5 compuestos con diferente cantidad de NiO_x en la halloysita por el método de impregnación con exceso de solución precursora de níquel. El contenido de óxido de níquel en cada uno de los catalizadores fue determinado mediante un microanálisis de energía dispersiva (EDS) con el microscopio electrónico de barrido, observando que se obtuvieron catalizadores con concentración de níquel del 1 al 5 % en peso aproximadamente, como se puede observar en la tabla 4-1.

Se aprecia que la relación entre la concentración de la solución precursora y la cantidad impregnada de níquel en el sólido varia de manera creciente, obteniendo así diferentes cantidades de níquel presentes en el sólido variando la concentración de la solución de nitrato. A partir de éste punto se nombrará a los catalizadores por su concentración nominal de níquel en el sólido,

Tabla 4-1: Relación de la cantidad de níquel impregnada en el catalizador con la concentración de la solución acuosa $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Conc. nitrato de níquel (mol/L)	Conc. de Níquel sólido (mol %)	Etiqueta del catalizador
0.120	1.35	Ni 1 %
0.335	2.20	Ni 2 %
0.456	3.06	Ni 3 %
0.570	4.20	Ni 4 %
0.670	5.65	Ni 5 %

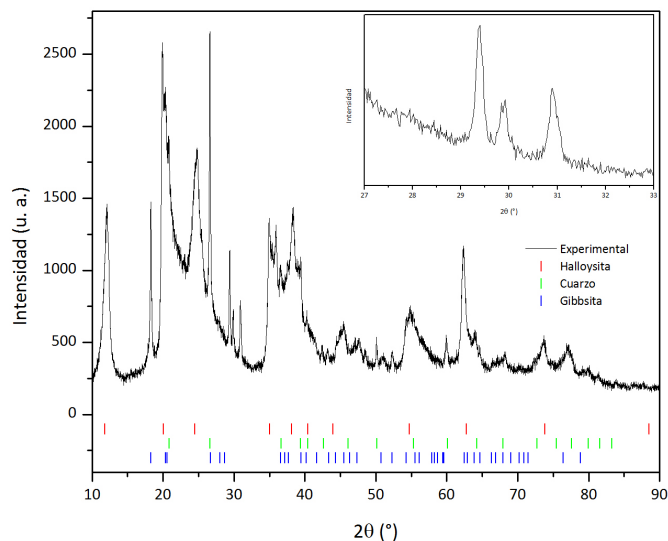


Figura 4-1: Patrón de difracción de la halloysita sin impregnación.

siendo referido el compuesto de NiO_x /halloysita con concentración de 1.35 % en peso de níquel, como el catalizador al 1 % en peso.

4.2. Difracción de rayos-X

El estudio cristalográfico de la halloysita se realizó mediante difracción de rayos-X por el método de polvos, sometiendo a experimentos de difracción el reactivo, tal cual lo entrega la compañía Aldrich. El patrón de difracción se muestra en la Figura 4-1. Este patrón de difracción se comparó con la base de datos ICDD PDF2 acoplada al software Match! y se encontró que la muestra contiene como fases adicionales a la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y al cuarzo (SiO_2); en menor proporción se detectó la presencia de Halloysita 10-Å, mientras que la fase mayoritaria corresponde a Halloysita 7-Å. Esta información concuerda con lo reportado en la literatura [Joussein *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2011a; García García *et al.*, 2009] y con los patrones encontrados en la base datos.

La fase mayoritaria adopta un sistema cristalino monoclinico con grupo espacial C1m1 (SG. 8)

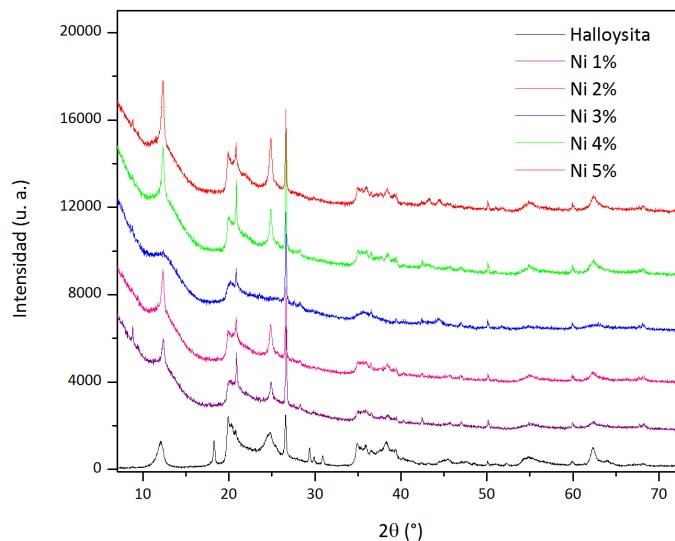


Figura 4-2: Patrones de difracción de rayos-X para la halloysita y los catalizadores preparados.

y parámetros de red $a= 5.15 \text{ \AA}$, $b= 8.90 \text{ \AA}$, $c= 7.57 \text{ \AA}$ y $\beta=100^\circ$. Las posiciones cristalográficas de los átomos que conforman la celda unitaria, así como los datos cristalográficos del compuesto se muestran en la Tabla 4-2.

Como se puede observar en el difractograma (Figura 4-1), las únicas reflexiones que no se tienen identificadas son aquellas que se encuentran alrededor de los 30° en la escala 2θ , que pueden atribuirse a reflexiones propias de la forma hidratada de la halloysita (Halloysita 10- \AA), que en este caso se presenta como impureza y no como fase mayoritaria, comprobando que la fase mayoritaria es la forma anhidra del compuesto.

Respecto a los diferentes catalizadores sintetizados, es posible observar que las señales que aparecen alrededor de los 30° en 2θ para la halloysita sin ningún tratamiento térmico, desaparecen, como se muestra en la Figura 4-3. Estas señales se asignaron a la fase hidratada de la halloysita (Halloysita 10- \AA). El proceso de impregnación requiere de tratamientos térmicos con temperaturas que alcanzan los 500°C , por lo que la fase hidratada desaparece y solamente se observa la presencia de la fase no hidratada [García García *et al.*, 2009], junto con las impurezas de cuarzo y gibbsita. Los patrones de difracción de las fases impregnadas presentan el mismo sistema cristalino que el compuesto de partida, la halloysita anhidra.

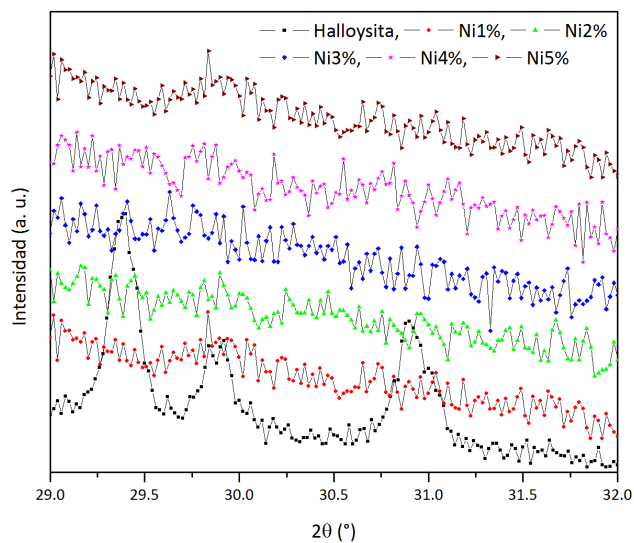


Figura 4-3: Acercamiento de los patrones de difracción de los catalizadores y la halloysita en la región cercana a los 30°.

Tabla 4-2: Datos cristalográficos para la Halloysita 7-Å.

Grupo espacial: C1m1 a=5.15 Å, b=8.90 Å, c=7.57 Å, $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=100^\circ$					
Átomo	Sitio cristalográfico	x/a	y/b	z/c	
Al	4b	0.25000	0.16667	0.00000	
Si	4b	0.00800	0.16667	0.43300	
OH1	2a	0.45400	0.00000	0.15900	
OH2	2a	0.54600	0.50000	-0.15900	
OH3	4b	0.04600	0.33300	-0.15900	
O1	2a	0.00800	0.00000	0.54200	
O2	4b	0.28300	0.25000	0.54200	
O3	4b	-0.04600	-0.16700	0.15900	

Un punto importante a mencionar en este análisis, es que para ninguno de los catalizadores se observa, por medio de difracción de rayos-X, la presencia de níquel en ninguna forma. La razón de esto es la poca cantidad de níquel impregnado en cada una de las muestras, ya que al encontrarse en concentraciones bajas y presentar un tamaño de partícula muy pequeño (resultados en el siguiente capítulo) el número de planos cristalográficos es muy pobre en comparación con la cantidad de planos correspondientes a la fase de halloysita, así mismo, dado que se tratan de nanopartículas de óxido de níquel, la cristalinidad de las muestras disminuye y por ende, las reflexiones en difracción de rayos-X no se observan.

4.3. Microscopía electrónica

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión para observar la morfología de la halloysita, ya que ésta puede presentar forma esférica o bien forma tubular. Además de la morfología se eligió la técnica de transmisión para poder observar el tamaño de los tubos y los diámetros interno y externo. También se analizó el tamaño de partícula del óxido de níquel impregnado, así como el porcentaje de éste para cada muestra estudiada.

Mediante el análisis elemental se comprobó que se sintetizaron los catalizadores Ni/Halloysita con cantidades de óxido de níquel que van del 1 al 5 % en peso. Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión muestran que la halloysita presenta una morfología filamentaria que puede asociarse con la presencia de fases tubulares (Figura 4-4) con longitudes que van desde 0.5 μm hasta 4 μm y con diámetros internos que van de los 15 nm a los 50 nm y diámetros externos de 80 nm a 160 nm. En la Figura 4-4 también se observa la presencia de aglomerados, estos se pueden atribuir a la presencia de impurezas de cuarzo y/o gibbsita.

Las micrografías de las muestras impregnadas presentan, en general, la misma morfología que la observada para la muestra sin impregnación (Figuras 4-5 y 4-6).

Respecto al tamaño de partícula del óxido de níquel impregnado, se estudiaron varias muestras con 1 % en contenido de níquel, obtenidas por tres metodologías distintas en las que se cambia el proceso de mezclado. En la Tabla 4-3 se pueden observar los diferentes tamaños de partícula para estos procesos de mezclado y es posible observar que el método de agitación ultrasónica

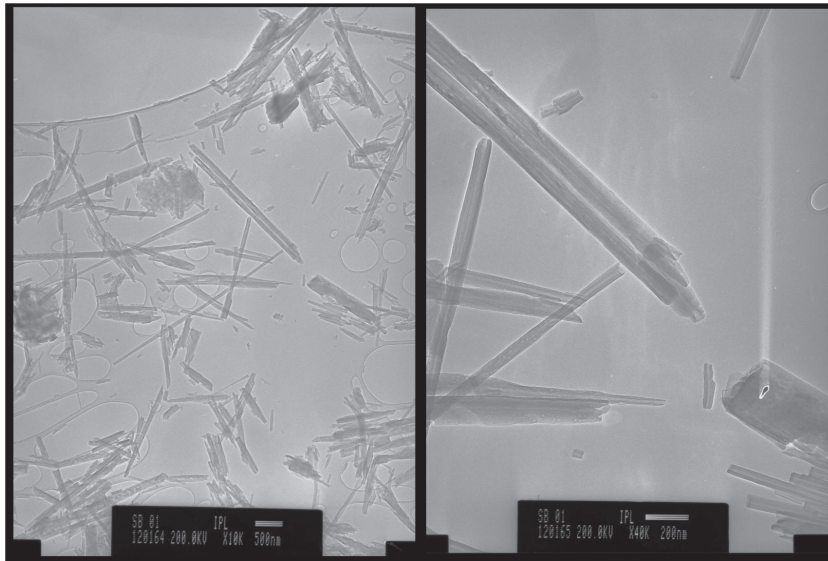


Figura 4-4: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la halloysita, acercamiento de 500 nm (izquierda) y de 200 nm (derecha).

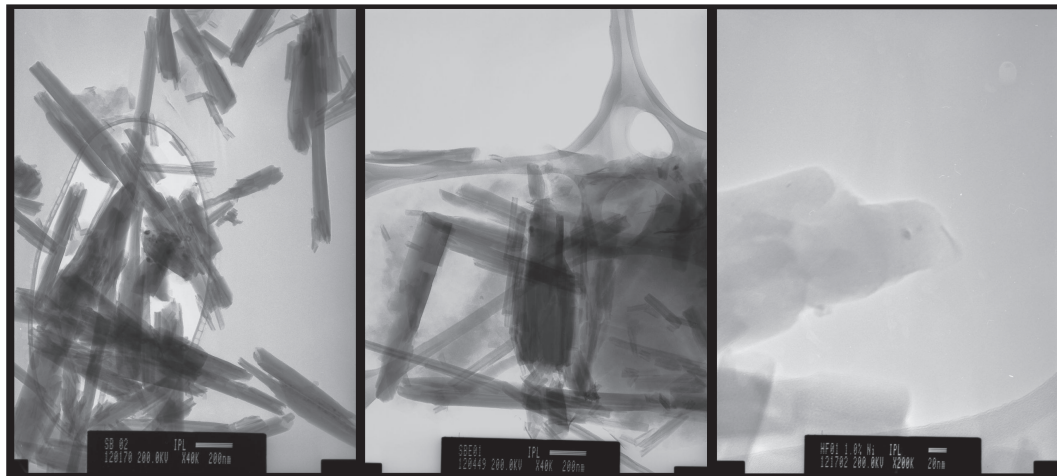


Figura 4-5: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de catalizadores de Ni al 1% en peso con diferente técnica de mezclado. Mezclado manual (izquierda), con parrilla magnética (en medio) y ultrasónico (derecha).

Tabla 4-3: Comparación de tamaño de partícula de óxido de níquel para catalizadores con impregnación al 1 %, con diferentes tipos de mezclado.

Mezclado	Diámetro promedio inferior (nm)	Diámetro promedio superior (nm)
Manual	27.6	39.1
Magnético	26.5	34.3
Ultrasónico	15.5	18.2

Tabla 4-4: Comparación de tamaño de partícula de óxido de níquel para los diferentes catalizadores con mezclado ultrasónico.

Níquel impregnado	Diámetro promedio inferior (nm)	Diámetro promedio superior (nm)
1 % Ni	15.5	18.2
2 % Ni	21.5	25.9
3 % Ni	20.2	24.4
4 % Ni	20.0	23.1
5 % Ni	23.1	32.9

genera las partículas de óxido de níquel más pequeñas. En este caso, se busca obtener un tamaño óptimo de las partículas de la fase activa, aquellas que tengan mayor área superficial y valores adecuados de los niveles de las bandas (E_{BG}). Para este estudio se eligió el método de mezclado ultrasónico por obtener partículas de óxido de níquel más pequeñas y con una dispersión más homogénea.

Las imágenes de microscopía obtenidas para los diferentes catalizadores sintetizados mediante mezclado ultrasónico se muestran en las Figuras 4-6 y 4-7. Se puede observar que el tamaño de partícula más pequeño lo presenta la muestra impregnada al 1 % de níquel, Tabla 4-4.

4.4. Reactividad

Se realizó la cuantificación de hidrógeno generado mediante un equipo de espectrometría de masas acoplado al reactor en el que se llevó a cabo la reacción catalítica para verificar la actividad fotocatalítica de los compuestos NiO_x /Halloysita en la reacción de desproporción de agua. El análisis se realizó monitoreando la fase gaseosa, tomando muestras aproximadamente



Figura 4-6: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los catalizadores sintetizados con 1% (izquierda), 2% (centro) y 3% (derecha) en peso de níquel.

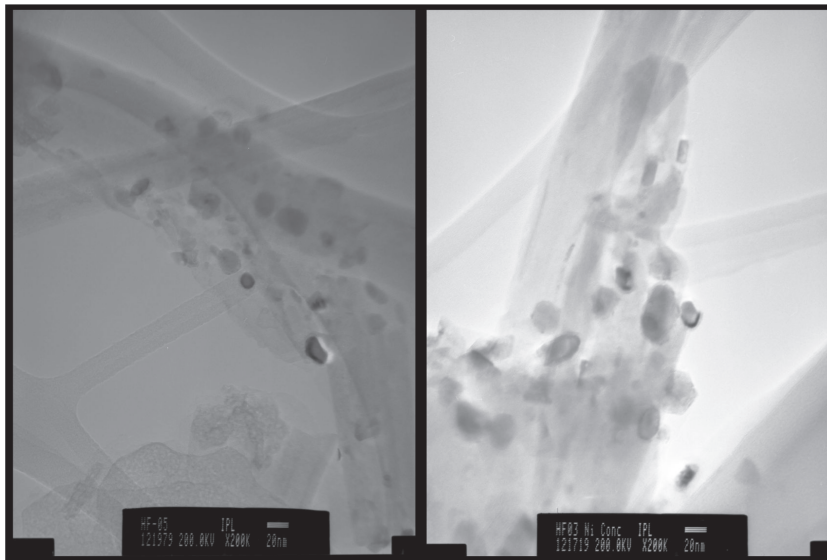


Figura 4-7: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para los catalizadores sintetizados con 4% (izquierda) y 5% (derecha) en peso de níquel.

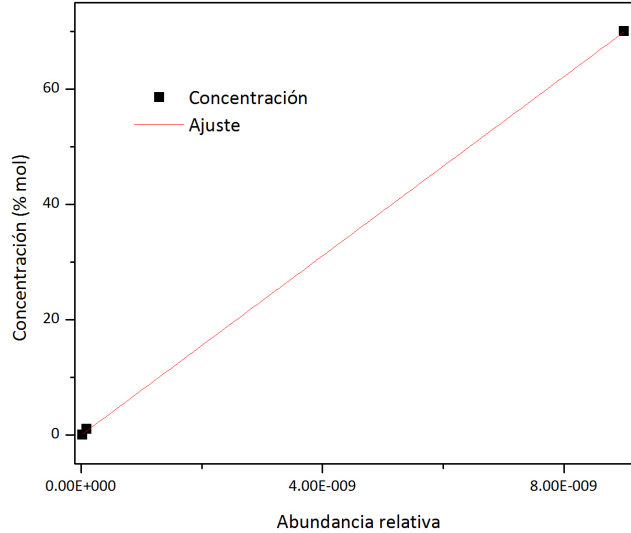


Figura 4-8: Curva de calibración de la concentración de hidrógeno en función de la abundancia medida por el espectrómetro.

cada minuto (condiciones del equipo) y obteniendo así un perfil de concentración de hidrógeno para cada uno de los catalizadores sintetizados.

La cantidad de hidrógeno producida en cada reacción se calculó utilizando una curva de calibración obtenida para varias concentraciones conocidas de hidrógeno, dada por la Figura 4-8. El ajuste resultante sirve para relacionar los datos de abundancia relativa, obtenidos para cada muestra por el espectrómetro de masas, con datos de concentración en por ciento en mol.

$$C_{H_2}(mol\%) = (7.7787 * 10^9) \cdot [A] - 0.00651 \quad (4-1)$$

Donde C representa la concentración de hidrógeno en mol% y [A] representa la abundancia relativa de hidrógeno detectada por el espectrómetro de masas.

A partir de este análisis, podemos expresar los datos obtenidos por el espectrómetro de masas como medidas de la concentración de hidrógeno en función del tiempo, obteniendo datos para los cinco fotocatalizadores preparados, mostrados en la Figura 4-9.

Se puede observar que la mayor concentración de hidrógeno se obtiene con el compuesto que contiene 1% en peso de níquel, mientras que el compuesto que contiene 3% de níquel es el

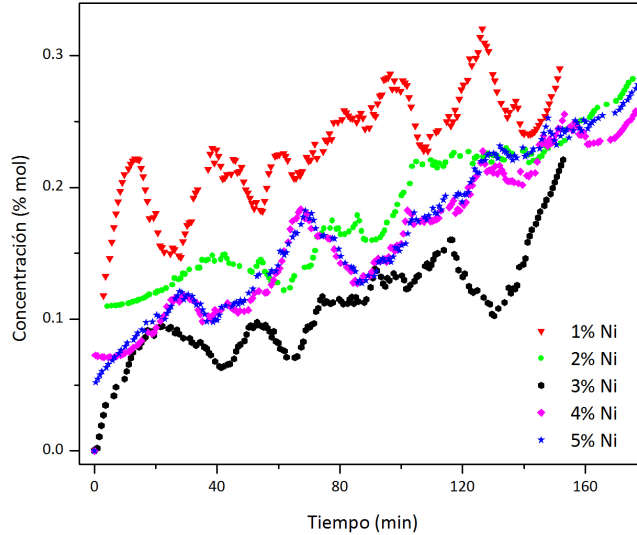


Figura 4-9: Concentración de hidrógeno en función del tiempo para los distintos catalizadores sintetizados.

que presenta una menor producción de hidrógeno en el intervalo de tiempo estudiado. Por otra parte, se observa que las muestras que contienen níquel en 2, 4 y 5 % en peso, tienen un comportamiento parecido, obteniendo concentraciones de hidrógeno similares en cada una de ellas. Este comportamiento se puede explicar gracias al análisis morfológico realizado mediante la microscopía electrónica de transmisión, en donde se puede observar que para la muestra impregnada al 1 % de níquel, el tamaño de partícula es mucho más pequeño que para todas las demás muestras obtenidas.

En el caso de las muestras con 2, 3 y 4 % en contenido de níquel, su actividad fotocatalítica se puede atribuir a la cantidad de níquel impregnado y a la pérdida de área superficial de las partículas de óxido de níquel, ya que el tamaño de partícula en los compuestos con impregnación del 2 al 4 % es muy similar, alrededor de 20 nm a 25 nm de diámetro (Tabla 4-4) y la actividad en estos casos comparados con el compuesto impregnado al 1 %, se puede atribuir a la pérdida de área superficial por el aumento del tamaño de partícula del óxido. El comportamiento que se muestra en esta gráfica es indicativo del efecto de una buena dispersión del Ni sobre la superficie de los tubos de halloysita, además del efecto de la superficie del catalizador en esta

reacción. Lo anterior refiere solamente al análisis de resultados sobre la base del tratamiento para la dispersión de Ni sobre la halloysita, y no contempla los efectos de la longitud de onda de la radiación incidente o la potencia lumínica de la fuente. Lo que parece también asociarse con estos resultados es que la eficiencia cuántica de éste proceso tiene también que estar relacionada con la morfología de la sustancia activa, una vez que se piensa que ésta se determina por la concentración de níquel y por la manera de dispersión en la superficie de la halloysita.

El sistema que contiene 3 % de níquel es el que produce una menor cantidad de hidrógeno, esto puede deberse al hecho que las partículas de óxido de níquel presentan un tamaño similar a la muestra impregnada con 2 %, que aunque presenta una mayor cantidad de níquel, las partículas no están distribuidas de manera tan homogénea como en el caso anterior. Las muestras con 4 y 5 % presentan un comportamiento similar al anterior, pero en este caso la actividad catalítica crece por consecuencia del aumento de la concentración de óxido de níquel en el sólido y parece ser indicativa que al margen de la concentración de Ni, el efecto de la morfología es determinante en la cinética del proceso.

Por último, se realizó una corrida con halloysita pura para observar el comportamiento de ésta sin níquel impregnado, observando que la halloysita sin impregnación también tiene actividad fotocatalítica en la reacción de producción de hidrógeno. Esto parece contradecir el mecanismo general de reacción al tratarse de un aislante, pero como la halloysita presenta impurezas de óxidos de hierro, la actividad catalítica se puede atribuir a estas impurezas que si presentan propiedades eléctricas de semiconductor, dadas las pequeñas concentraciones de hidrógeno obtenido es mucho menor que para las reacciones donde se usa la halloysita impregnada con óxido de níquel con cualquier concentración.

4.5. Análisis cinético

Se ha propuesto que la producción fotocatalítica de hidrógeno facilitada mediante la presencia de metanol, según Kawai, et. al. [Kawai y Sakata, 1980], se lleva a cabo de acuerdo al siguiente mecanismo de reacción:

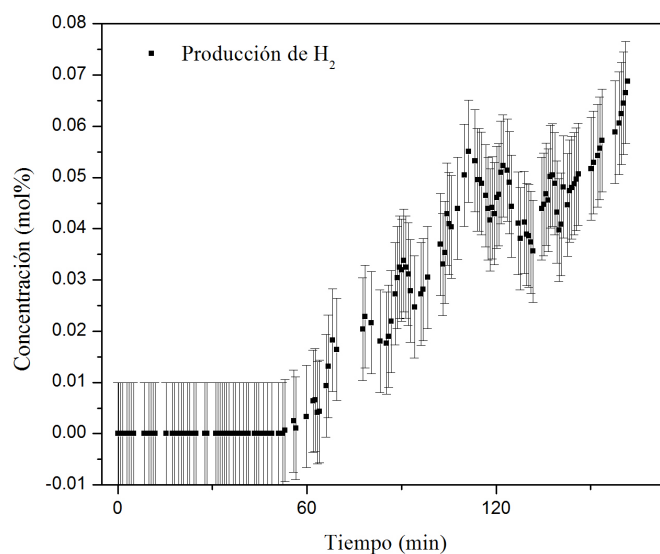
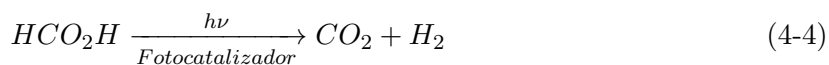
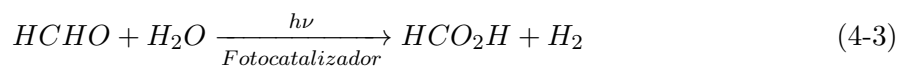
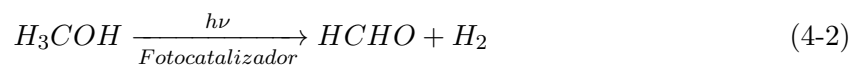
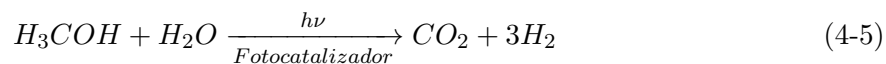


Figura 4-10: Ajuste cinético para la reacción con halloysita sin impregnación.



La presencia de metanol en el seno de la reacción genera una molécula de hidrógeno y una de formaldehído, que a su vez reacciona con una molécula de agua para generar otra molécula de hidrógeno y una molécula de ácido fórmico. Por último éste se descompone en una molécula de dióxido de carbono y una molécula más de hidrógeno. Como se puede ver en el mecanismo global (Ecuación 4-5) se generan 3 moles de hidrógeno por mol de dióxido de carbono producido.



De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede ver que la producción de hidrógeno es alrededor de 3 a 5 veces mayor que la producción de dióxido de carbono, lo cual concuerda con el modelo propuesto por Kawaii. Cabe señalar que no se observa una relación exacta de 3:1, pero

Tabla 4-5: Relación de la concentración entre hidrógeno y dióxido de carbono final.

Catalizador	$[\text{H}_2]_{\text{final}}$	$[\text{CO}_2]_{\text{final}}$	$[\text{H}_2]_{\text{final}}/[\text{CO}_2]_{\text{final}}$
1 % Ni	0.314 ± 0.02	0.0860 ± 0.002	3.65 ± 0.317
2 % Ni	0.289 ± 0.02	0.0703 ± 0.002	4.11 ± 0.401
3 % Ni	0.221 ± 0.02	0.0584 ± 0.002	3.78 ± 0.472
4 % Ni	0.257 ± 0.02	0.0638 ± 0.002	4.03 ± 0.440
5 % Ni	0.285 ± 0.02	0.0658 ± 0.002	4.33 ± 0.435

esto se puede atribuir a la incertidumbre de la medición del espectrómetro de masas, que para un cociente viene dada por la expresión de propagación de la incertidumbre:

$$\frac{A}{B} = \frac{a_0}{b_0} \pm \frac{a_0 \Delta b + b_0 \Delta a}{b_0^2} \quad (4-6)$$

Donde a_0 y b_0 son los valores centrales de la medición y Δa y Δb son los valores de las incertidumbres.

La producción de CO_2 presenta el mismo comportamiento que el observado para la producción de hidrógeno, es decir, las muestras impregnadas al 1 y 2 % de níquel presentan la mayor producción de éste, mientras que las muestras con impregnación al 3, 4 y 5 % presentan una producción de dióxido de carbono similar entre ellas. La explicación para este comportamiento es la misma que la descrita para hidrógeno, es decir, depende del tamaño de partícula y su distribución sobre la halloysita.

Utilizando el mecanismo de reacción propuesto por Kawai, analizando la reacción global (Ecuación 4-5), se puede proponer un modelo cinético en función de la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa y obtener así los coeficientes cinéticos para cada caso. Como el metanol es el reactivo limitante (el agua es un reactivo en exceso), el análisis se hace con base en éste.

La variación de la concentración de hidrógeno en todos los casos parece obedecer una cinética de primer orden, obteniendo así el modelo matemático con el que se ajustan los datos de producción de hidrógeno en función de la concentración de metanol, que se describe a continuación:

$$-\frac{dC_{MeOH}}{dt} = kC_{MeOH} \quad (4-7)$$

Al integrar la ecuación y poniendo como límites de integración que al tiempo inicial ($t=0$) la concentración de metanol es la concentración inicial de éste ($C_{MeOH}=C_{MeOH}^0$), se obtiene la

expresión de concentración para el metanol en función del tiempo.

$$C_{MeOH} = C_{MeOH}^0 \cdot e^{-kt} \quad (4-8)$$

La concentración de productos se calcula en base a la ecuación anterior, tomando en cuenta que la concentración inicial de los productos siempre es cero en esta reacción, además se cumple la condición de:

$$C_{H_2} + C_{CO_2} + C_{MeOH} = C_{MeOH}^0 \quad (4-9)$$

Tomando la relación de coeficientes estequiométricos entre el hidrógeno y el dióxido de carbono, se puede obtener la relación de concentración de hidrógeno en función de la concentración de metanol, quedando un modelo que nos describe de manera adecuada la producción de hidrógeno.

$$C_{CO_2} = \frac{1}{3}C_{H_2} \quad (4-10)$$

Sustituyendo esta relación estequiométrica en la expresión anterior y despejando la concentración de hidrógeno obtenemos que:

$$C_{H_2} = \frac{3}{4}(C_{MeOH}^0 - C_{MeOH}) \quad (4-11)$$

Con base en esta expresión y en el modelo de primer orden de la desaparición de metanol, se obtiene el modelo cinético de la producción fotocatalítica de hidrógeno.

$$C_{H_2} = \frac{3}{4}C_{MeOH}^0(1 - e^{-kt}) \quad (4-12)$$

En este caso, al tratarse de una reacción heterogénea, el término de concentración inicial de metanol y la relación estequiométrica entre el hidrógeno y el dióxido de carbono, se sustituye por un término que depende de las condiciones iniciales de reacción y es una constante en todos los casos, ya que la reacción de desproporción de agua se llevo a cabo bajo las mismas condiciones, variando únicamente el fotocatalizador, el término utilizado en este caso se denota como A_{cat} y tiene unidades de concentración en mol%. Además se cambia el coeficiente cinético en fase homogénea a uno que denote la naturaleza catalítica de la reacción que depende de diversos

Tabla 4-6: Parámetros cinéticos de primer orden para los diferentes sistemas fotocatalíticos.

Catalizador	A_{cat} (mol %)	k_{cat} (s^{-1})
1 % Ni	0.25627 ± 0.00293	0.06867 ± 0.004830
2 % Ni	0.25627 ± 0.00293	0.01645 ± 0.000563
3 % Ni	0.25627 ± 0.00293	0.00727 ± 0.000194
4 % Ni	0.25627 ± 0.00293	0.01305 ± 0.000308
5 % Ni	0.25627 ± 0.00293	0.01384 ± 0.000358

factores, entre los cuales se pueden mencionar la cantidad impregnada de níquel que se relaciona con la concentración de sitios activos del catalizador, el área de contacto de las especies de la reacción química con la superficie activa, así como de otros factores adicionales, sustituyendo k por k_{cat} quedando el modelo cinético de la siguiente manera:

$$C_{H_2} = A_{cat}(1 - e^{-k_{cat}t}) \quad (4-13)$$

Con base en este modelo y utilizando el método de mínimos cuadrados, se realiza el ajuste de los datos de concentración de hidrógeno en función del tiempo para cada muestra sintetizada, obteniendo así los parámetros A_{cat} y el coeficiente cinético de la reacción fotocatalizada k_{cat} . Como se muestra en los ajustes realizados para cada uno de los catalizadores estudiados, todos ellos siguen una cinética de primer orden, de acuerdo al modelo mencionado anteriormente. Los datos obtenidos mediante el ajuste de los datos experimentales por medio del modelo se presentan en la Tabla 4-6.

El valor del factor pre-exponencial se mantiene constante, ya que como se había mencionado con anterioridad éste es función de las condiciones iniciales de reacción y son las mismas en cada reacción de producción de hidrógeno. El comportamiento del coeficiente cinético en función del contenido de níquel muestra que éste tiene un comportamiento decreciente en función del contenido de níquel, aunque presenta un mínimo en el compuesto impregnado al 3%, pero los cambios del valor de los coeficientes de los compuestos con 2, 4 y 5% de níquel son muy similares, siendo el mayor valor para el compuesto con 1% de Ni como se ve en la Figura 4-16. El comportamiento del coeficiente cinético puede deberse a diversas causas, entre ellas puede mencionarse el área de contacto de las fases activas del catalizador, el contenido de níquel y

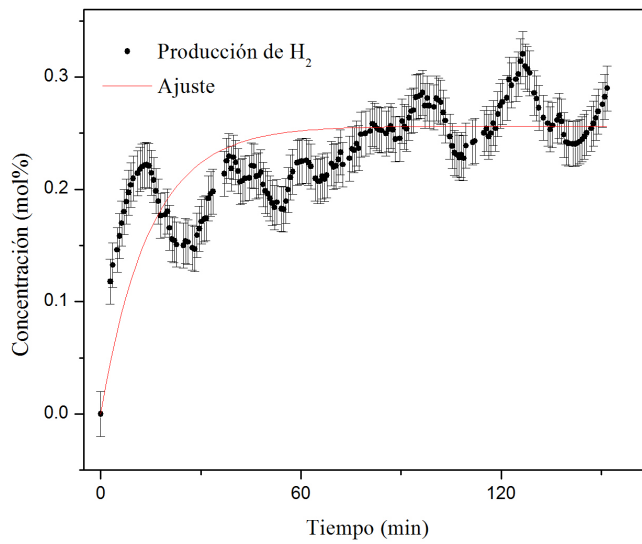


Figura 4-11: Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 1 %.

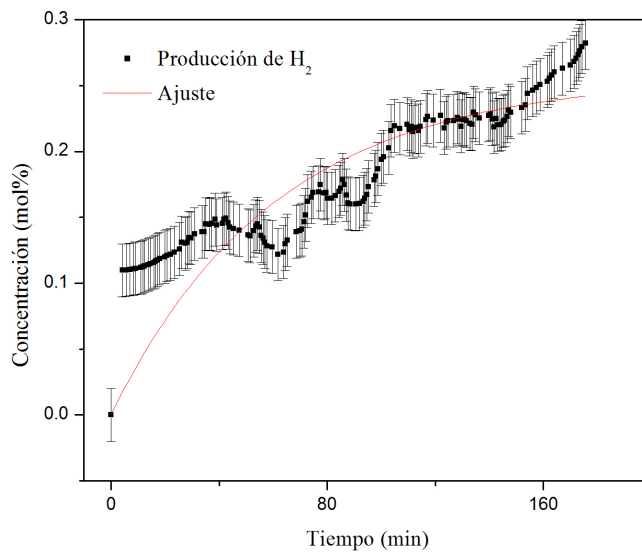


Figura 4-12: Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 2 %.

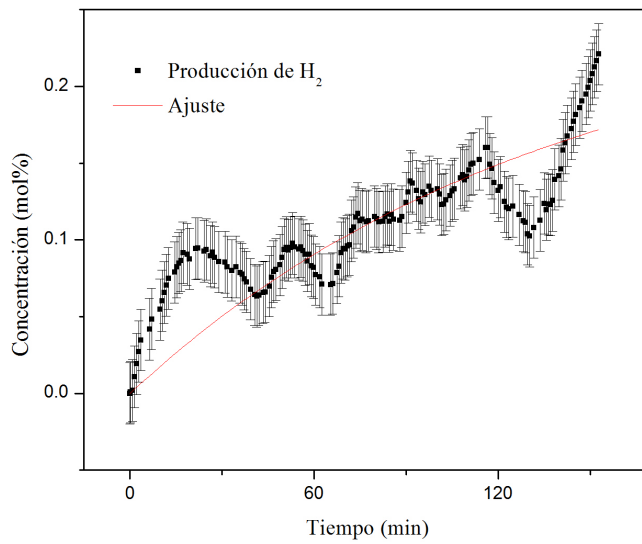


Figura 4-13: Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 3 %.

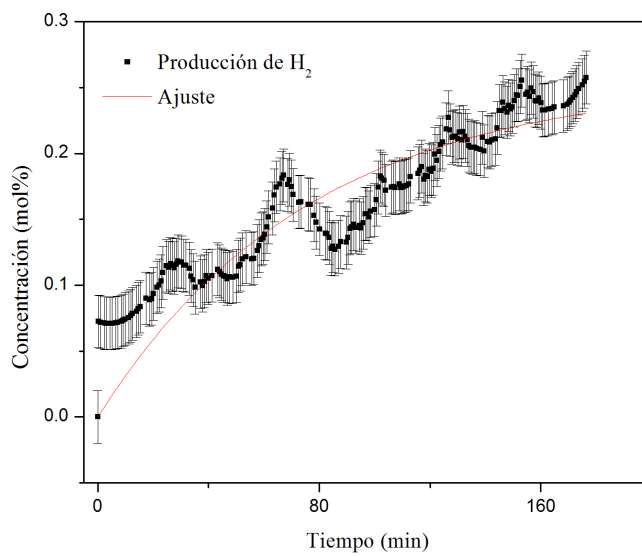


Figura 4-14: Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 4 %.

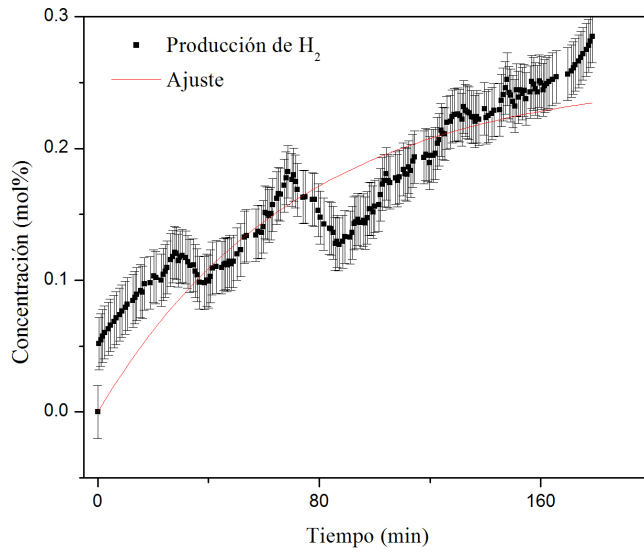


Figura 4-15: Ajuste cinético para la reacción catalizada mediante el compuesto con Ni al 5%.

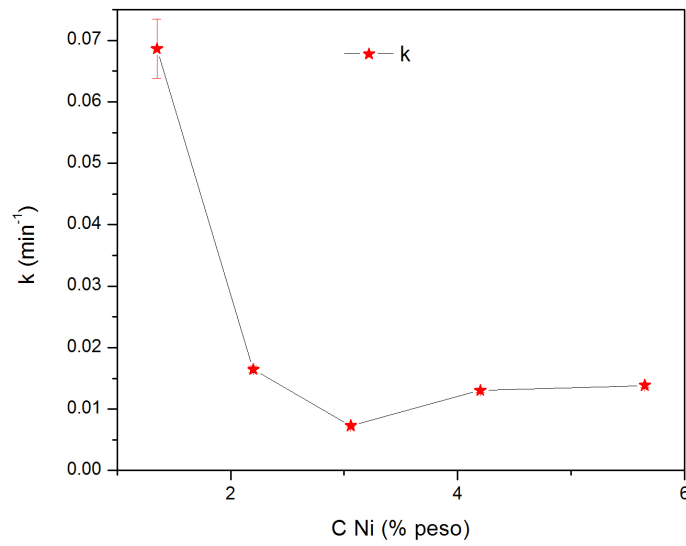


Figura 4-16: Relación entre el coeficiente cinético de reacción en función del contenido de níquel en el catalizador.

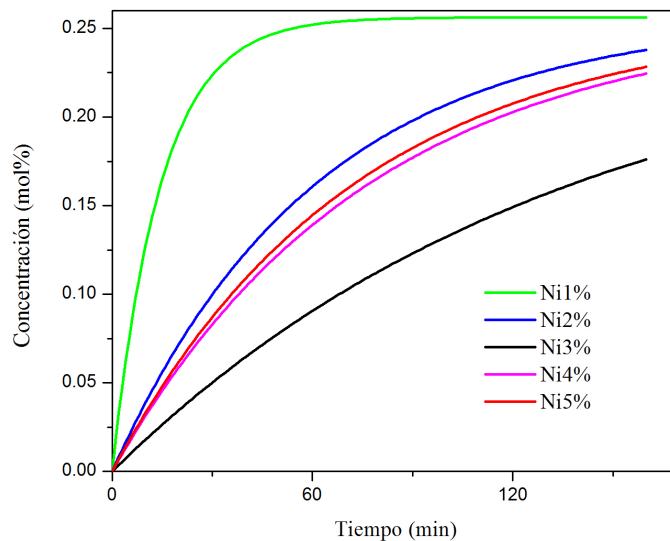


Figura 4-17: Datos teóricos obtenidos por el ajuste de primer orden para los diferentes catalizadores.

la distribución de partículas del mismo óxido. La mayor producción de hidrógeno se obtiene con el compuesto impregnado de níquel al 1% y en los demás la actividad cae, reflejado en el coeficiente cinético de las reacciones catalizadas con éstos compuestos. Esto puede deberse al hecho de que las partículas de óxido de níquel comienzan a aglomerarse y por ende, se pierde área de contacto con la fase activa.

Los ajustes cinéticos revelan que el catalizador impregnado al 1% de níquel es el que tiene un comportamiento cinético en la reacción de desproporción de agua más prometedor para la producción de hidrógeno, ya que es el que presenta un coeficiente cinético mayor, por ende una rapidéz de reacción mayor a las reacciones catalizadas con los otros compuestos.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se consiguió sintetizar mediante la técnica de impregnación directa la serie de compuestos NiO_x /Halloysita con un contenido de níquel de 1 a 5 % en peso y se comprobó que todos presentan actividad fotocatalítica en la reacción de desproporción de agua utilizando metanol como reactivo de sacrificio.
- El estudio de difracción de rayos-X para la halloysita comercial mostró que contiene ciertas impurezas, principalmente gibbsita y cuarzo, además de la fase hidratada de la halloysita (Halloysita 10-Å) mientras que la fase anhidra (Halloysita 7-Å) es la que se encuentra como fase mayoritaria. Los patrones de difracción de los compuestos impregnados presentan un perfil parecido al de la halloysita anhidra.
- Los análisis de microscopía electrónica de transmisión revelan que la morfología de las partículas de halloysita es principalmente filamentaria, posiblemente nanotubular con longitudes que van desde 0.5 μm hasta 4 μm y con diámetros internos que van de los 15 nm a los 50 nm y diámetros externos de 80 nm a 160 nm. También se observaron otras morfologías que se asocian a las fases de impureza que están contenidas en la halloysita.
- Adicionalmente a la morfología de la halloysita se pudo observar la distribución de las partículas de óxido de níquel en la superficie de ésta, observando que la mejor distribución y el menor tamaño de partícula se obtienen para el compuesto con 1 % en peso de níquel impregnado, mientras que los compuestos sintetizados con 2, 3 y 4 % de níquel tienen un tamaño muy similar entre ellos, aunque con diferente grado de distribución. El compuesto

con 5% en contenido de níquel es el que tiene un tamaño de partícula mayor a todos y presenta una distribución regular en la superficie de la halloysita.

- En términos de la actividad fotocatalítica, se puede observar que el compuesto que produce una mayor concentración de hidrógeno es aquel que contiene níquel impregnado al 1%, mientras que el que presenta una menor producción es el que contiene níquel en 3% en peso. Este comportamiento se atribuye a efectos del tamaño de partícula y a la distribución del óxido de níquel en la superficie de la halloysita, teniendo el primero la mejor distribución y un tamaño de partícula menor.
- Gracias al análisis cinético se logró obtener los parámetros de producción fotocatalítica de hidrógeno para la reacción de desproporción de agua, usando como fotocatalizador el sistema $\text{NiO}_x/\text{Halloysita}$. Se observa que el comportamiento del coeficiente cinético decrece en función del contenido de níquel impregnado, siendo para el compuesto impregnado con 1% el que tiene el mayor valor de coeficiente, atribuyendo el decremento en este valor a la formación de aglomerados de las partículas de óxido de níquel. El factor de proporcionalidad presenta un valor constante en todas las reacciones, debido a que solo depende de las condiciones iniciales de reacción.
- Las medidas de concentración de hidrógeno podrían ser más confiables si se realizan con un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica, aunque las medidas realizadas con el espectrómetro de masas son confiables para observar la fotoreactividad de los catalizadores en la producción de hidrógeno.
- La actividad fotocatalítica, en este caso, se debe a las partículas de óxido de níquel (NiO_x), ya que la halloysita, por presentar propiedades eléctricas aislantes, sólo funge como soporte catalítico; aunque hubo producción de hidrógeno, ésta se asocia con las impurezas presentes, por lo tanto las partículas de níquel son la fase activa.
- El mecanismo de reacción propuesto por Kawaii sirvió para proponer el modelo cinético de la desproporción fotocatalítica de agua usando metanol como reactivo de sacrificio y se observa que el ajuste con este modelo reproduce de manera cercana los datos experimentales.

Bibliografía

Cristal Database. *Mineralogical Society of America* (2012)

Encyclopedia. *Air Liquide Encyclopedia* (2012)

Energy. *U. S. Energy Information Administration* (2012)

ACOSTA, V., COWAN, C.L., Y GRAHAM, B.J. *Curso de física moderna*. Primera edición. Harla (1975)

ACUÑA GARRIDO, F. Y MUÑOZ YI, V. Celdas de combustible. Una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI. *Ingeniería y desarrollo* (10):94–104 (2001)

ALBELLA, J.M. Y MARTINEZ-DUART, J.M. *Fundamentos de electrónica física y microelectrónica*. Primera edición. Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid (1996)

BARD, A.J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry* **10** (2001)

CASTELLAN, G.W. *Fisicoquímica*. Segunda edición. Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V. (1987)

CASTRO, J. Perspectivas de la demanda energética mundial. *Petrotecnia* págs. 54–70 (2011)

CHEN, X., SHEN, S., GUO, L., Y MAO, S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical Reviews* **110**(11) (2010)

DANA, E.S. Y HURLBURT, C.S. *Manual de mineralogía*. Segunda edición. Reverté S. A. (1960)

- DENG, S., Z.J.Y.L.W.J. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polimer* **49**:5119–5127 (2008)
- DINCER, I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* (2011)
- DOMEN, K., KONDO, J.N., HARA, M., Y TAKATA, T. Photo-and-mechano-catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen and oxygen on heterogeneous catalysts. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **73**:1307–1331 (2000)
- DRESSELHAUS, M.S. Y THOMAS, I.L. Alternative energy technologies. *Nature* **414**:332–337 (2001)
- ESWARAN, H. Morphology of allophane, imogolite and halloysite. *Clay Minerals* **9**:281–285 (1972)
- FU, Y., Z.L. Simultaneous deposition of Ni nanoparticles and wires on a tubular halloysite template: A novel metalized ceramic microstructure. *Journal Solid State Chemistry* **178**:3595–3600 (2005)
- FUJISHIMA, A. Y HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode. *Nature* **238**:37–38 (1972)
- GAMBOA ZUÑIGA, M., REYNEL IGLESIAS, H., Y SALAZAR PEREZ, M.AND GARCIA B. DE CEPEDA, M. *Introducción a la física electrónica*. Primera edición. Instituto Politécnico Nacional, México (1989)
- GARCÍA GARCÍA, F.J., GARCÍA RODRÍGUEZ, S., KALYTTA, A., Y RELLER, A. Study of natural halloysite from the Dragon Mine, Utah (USA). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **635**:790–795 (2009)
- GÄRTNER, F., SUNDARARAJU, B., SURKUS, A.E., BODDIEN, A.AND LOGES, B., JUNGE, H., DIXNEUF, P., Y BELLER, M. Light-driven hydrogen generation: Efficient iron-based water reduction catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **48**:9962 –9965 (2009)

- GUIMARÃES, L., ENYASHIN, A.N., SEIFERT, G., Y DUARTE, H.A. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *Journal of Physical Chemistry C* **48**:9962–9965 (2009)
- GUTIÉRREZ JODRÁ, L. El hidrógeno, combustible del futuro. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* **14**:11358–11363 (2010)
- JOUSSEIN, E., PETIT, S., CHURCHMAN, J., THENG, B., RIGHI, D., Y DELVAUX, B. Halloysite clay minerals-a review. *Clay Minerals* **40**:383–426 (2005)
- KAWAH, T. Y SAKATA, T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* págs. 694–695 (1980)
- KITTEL, C. *Introducción a la física del estado sólido*. Tercera edición edición. Reverté, S.A. (1995)
- KONARIDES, D.I. *Photocatalysis*. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). (????)
- KUDO, A. Y MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Review* **38** (2009)
- KUNG, W., PAI, Y., HSU, Y., LIN, C., Y WANG, C. Surface plasmon assisted Cu_xO photocatalyst for pure water splitting. *Optics Express* **21** (2013)
- LINARES HURTADO, J.I. Y MORATILLA SORIA, B.Y. El hidrógeno y la energía. *Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, Madrid. Universidad Pontificia Comillas, Madrid* (2007)
- LU, H., ZHAO, J., LI, L., GONG, L., ZHENG, J., ZHANG, L., WANG, Z., ZHANG, J., Y ZHU, Z. Selective oxidation of sacrificial ethanol over TiO_2 -based photocatalysts during water splitting. *Energy and Environmental Science* **4** (2011)
- MAEDA, K., HASHIGUCHI, H., MASUDA, H., ABE, R., Y DOMEN, K. Photocatalytic activity of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{Ni}_{1-x}\text{O}_x)$ for visible-light-driven H_2 and O_2 evolution in the presence of sacrificial reagents. *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008)
- MOORE, W.J. *Fisicoquímica básica*. Primera edición edición. Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. (1986)

- NAVARRO, R.M., ÁLVAREZ M. C., DEL VALLE, F., VILLORIA, J.A., Y FIERRO, J.L.G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *Chemistry and Sustainability, Energy and Materials* **2** (2009)
- PENNER, S.S. Steps toward the hydrogen economy. *Energy* **31** (2006)
- PICO MARÍN, C., LÓPEZ GARCÍA, M.L., Y VEIGA BLANCO, M.L. *Cristaloquímica de materiales. De la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos*. Primera edición edición. Síntesis (2007)
- PRIMO, A., MARINO, T., CORMA, A., MOLINARI, R., Y GARCÍA, H. Efficient visible-light photocatalytic water splitting by minute amounts of gold supported on nanoparticulate CeO₂ obtained by a biopolymer templating method. *Journal of American Chemical Society* **133** (2012)
- SCHLAPBACH, L. Technology: Hydrogen-fuelled vehicles. *Nature* **460** (2009)
- SMART, L.E. Y MOORE, E.A. *Solid state chemistry an introduction*. Primera edición edición. Taylor and Francis (2007)
- STEELE, B.C.H. Y HEINZEL, A. Materials for fuel-cells technologies. *Nature* **414** (2001)
- WANG, L., WANG, W., SHANG, M., YIN, W., SUN, S., Y ZHANG, L. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase. *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010)
- WANG, L., CHEN, J., GE, L., ZHU, Z., Y RUDOLPH, V. Halloysite-nanotube-supported Ru nanoparticles for ammonia catalytic decomposition to produce CO_x-Free hydrogen. *Energy Fuels* **25** (2011a)
- WANG, R., JIANG, G., DING, Y., WANG, Y., SUN, X., WANG, X., Y CHEN, W. Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO₂ and halloysite nanotubes. *Applied Materials and Interfaces* **3** (2011b)
- WILSON, M.J. Clay mineralogical and related characteristics of geophagic materials. *Journal of Chemical Ecology* **29** (2003)